



(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)



1-0035517

(51)⁷ C22B 59/00; C22B 3/12; C22B 7/00;
C22B 3/42; C22B 1/00; C22B 3/24

(13) B

(21) 1-2018-05971

(22) 21/06/2017

(86) PCT/RU2017/000438 21/06/2017

(87) WO 2018/236240 27/12/2018

(45) 25/04/2023 421

(43) 25/03/2020 384ASC

(73) OBSHCHESTVO S OGRANICHENNOY OTVETSTVENNOST'YU

"OBEDINENNAYA KOMPANIYA RUSAL INZHENERNO-
TEKHNOLOGICHESKIY TSENTR" (RU)

RUSSIA, 660111, G. KRASNOYARSK, UL. POGRANICHNIKOV, D. 37, STR. 1

(72) KOZYREV ALEKSANDR BORISOVICH (RU); PETRAKOVA OL'GA

VIKTOROVNA (RU); SUSS ALEKSANDR GENNADIEVICH (RU);

GORBACHEV SERGEJ NIKOLAEVICH (RU); PANOV ANDREJ

VLADIMIROVICH (RU).

(74) Công ty TNHH Sở hữu trí tuệ HA VIP (HAVIP CO., LTD.)

(54) PHƯƠNG PHÁP THU HỒI SCANDI TỪ Bùn ĐỎ THẢI LOẠI TRONG SẢN
XUẤT NHÔM OXIT

(57) Sáng chế liên quan đến luyện kim đất hiếm, cụ thể là phương pháp để thu hồi scandi từ bùn đỏ vốn là một sản phẩm phụ thải loại trong sản xuất nhôm oxit. Phương pháp này bao gồm làm nhão lại bùn đỏ, ngâm chiết hấp phụ scandi với một chất trao đổi ion đã giải hấp để thu được chất trao đổi ion giàu scandi và bùn đỏ nhão nghèo scandi, giải hấp scandi với dung dịch natri cacbonat để thu được chất trao đổi ion đã giải hấp là chất sẽ được quay lại bước ngâm chiết hấp phụ và dung dịch có chứa scandi sẽ được chuyển đi để thu được scandi cô đặc, trong đó scandi được liên tục hấp phụ từ bùn đỏ nhão trong chất trao đổi ion có các nhóm chức năng chứa photpho theo phương pháp ngược dòng dựa trên sự tiếp xúc trực tiếp của bùn nhão với chất trao đổi ion, scandi được giải hấp từ bề mặt của chất trao đổi ion bằng dung dịch natri cacbonat với nồng độ Na_2CO_3 là 200 - 450 g/dm³ để thu được dung dịch chứa scandi mà từ đó thu hồi được scandi cô đặc.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế liên quan đến luyện kim đất hiếm, cụ thể là thu hồi và cô đặc scandi, và có thể được sử dụng trong sản xuất scandi từ bùn đỏ, một sản phẩm phụ thải loại trong sản xuất nhôm oxit.

Scandi là một nguyên tố vết điển hình và rất hiếm khi xét về khoáng sản thương mại có thể tồn tại, đó là lý do tại sao scandi được sản xuất từ sản phẩm phụ thu hồi từ các chất có chứa titan, urani và các nguyên liệu thô khác. Hiện nay, scandi, đóng vai trò là thành phần của hợp kim nhôm, gốm zircon, và nguyên liệu để sản xuất laze, ngày càng dành được nhiều sự quan tâm. Hợp kim nhôm có chứa scandi đại diện cho sự kết hợp độc đáo của các đặc tính kỹ thuật, chẳng hạn như độ bền cao, siêu dẻo, tính chịu hàn rất tốt và khả năng chống ăn mòn cao. Gốm zircon được ổn định hóa bằng scandi oxit có độ dẫn điện ion cao nhất nếu so sánh với các nguyên liệu tương tự, do đó có thể giảm nhiệt độ hoạt động của thiết bị điện hóa từ 1000 xuống còn 700°C và đồng thời duy trì độ dẫn cao của màng ngăn cách; ngoài ra scandi cũng góp phần làm tăng tuổi thọ và độ ổn định của phản ứng điện hóa.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Phương pháp thu hồi scandi từ bùn đỏ đã biết bao gồm quá trình ngâm chiết nhiều lần liên tiếp bùn đỏ bằng dung dịch cacbonat có chứa hỗn hợp của 85-100 g/dm³ NaHCO₃ và 20,0-45,0 g/dm³ Na₂CO₃ hoặc 125 g/dm³ NaHCO₃ bằng cách cho bùn quặng nhào đi qua hỗn hợp khí- không khí có chứa CO₂ ở áp suất 3,0-6,0 atm theo phương pháp khuấy bọt khí với quá trình giữ dung dịch chứa quặng ở nhiệt độ cao trong hai giai đoạn như sau: ở giai đoạn thứ nhất - ở nhiệt độ không dưới 90°C và độ pH 9,0-9,5 trong suốt 3 giờ sau đó lọc ra các tạp chất kém tan; ở giai đoạn thứ hai - ở nhiệt độ 100-110°C trong 3 giờ và thêm vào dung dịch natri hydroxit với độ pH lên đến 12,5 để thu được chất lắng scandi cô đặc. Theo phương pháp này, hiệu suất thu hồi scandi từ bùn đỏ trong quá trình ngâm chiết

cacbonat là 20% và nồng độ của scandi oxit trong dung dịch chứa quặng thu được sau năm giai đoạn tái chế là 26 mg/dm³; tỷ lệ scandi oxit trong sản phẩm cuối là 6,5% theo trọng lượng (theo RU2562183, được công bố ngày 10.09.2015).

Hạn chế của phương pháp đã biết bao gồm chi phí cho việc thực hiện quy trình tăng lên do nhu cầu cần phải tái tuần hoàn các dung dịch nhiều lần để ngâm chiết thêm nhiều mẻ bùn đỏ mới và để cô đặc scandi, vì vậy dẫn đến kết quả là sản phẩm cuối có chất lượng thấp. Vậy nên, các chi phí bổ sung phát sinh trong giai đoạn làm sạch lại scandi cô đặc thành scandi oxit.

Ngoài ra, một phương pháp đã biết nữa để nhằm thu được scandi cô đặc từ bùn đỏ, bao gồm việc xử lý ban đầu khử rung bột khí bùn quặng nhão, ngâm chiết cacbon hóa liên tục bùn đỏ với các dung dịch cacbonat ở nhiệt độ 55-65°C và đồng thời sục khí bùn quặng nhão bằng hỗn hợp khí- không khí có chứa CO₂, lọc bùn quặng nhão cacbon hóa để thu được dung dịch có chứa scandi, cô đặc scandi từ dung dịch thu được bằng phương pháp hấp phụ trong các chất trao đổi ion photphat ở nhiệt độ 70-80°C cùng với việc tách tạp chất, giải hấp xung scandi từ pha hữu cơ của chất trao đổi ion bằng các dung dịch clorua cacbonat hỗn hợp với nồng độ Na₂CO₃ là 130-150 g/dm³ và NaCl là 40-60 g/dm³ để thu được nước giải hấp có chứa scandi được sử dụng cho giai đoạn lắng đọng của các hợp chất scandi kém tan. Scandi được ngâm chiết từ bùn đỏ bằng dung dịch natri hydrocacbonat (NaHCO₃) với nồng độ 100-150 g/dm³ ở nhiệt độ 55-65°C trong 4-6 giờ với bùn quặng nhão đã được xử lý trước bằng phương pháp khử rung bột khí và khuấy trong 45-60 phút ở tốc độ quay là 20-40 m/s. Dung dịch cacbonat thu được từ quá trình thu hồi hấp phụ của scandi có thể quay lại quá trình bắt đầu thực hiện thêm một chu kỳ cacbon hóa và ngâm chiết scandi từ bùn đỏ. Nước giải hấp chứa scandi thu được sau khi giải hấp có thể được quay lại giai đoạn giải hấp nhiều lần nếu cần thiết cho tới khi thu được nồng độ scandi cân bằng trong nước giải hấp. Các tạp chất bao gồm titan và zirconi được lắng đọng từ nước giải hấp có chứa scandi ở nhiệt độ 80-90°C và độ pH 9,0-10,0 trong 2-3 giờ, các hợp chất scandi kém tan được lắng đọng từ nước giải hấp tinh khiết ở các giá trị độ pH là 11,5-12,5 và ở nhiệt độ 100-110°C trong 2-3 giờ (theo RU2536714, được công bố ngày 27.12.2014). Phương pháp này cho phép thu được nồng độ dung dịch chứa quặng cao hơn (~ 140 mg/dm³

Sc_2O_3) giúp làm giảm sản phẩm cháy ra ở giai đoạn lắng đọng scandi và các tạp chất và làm tăng hàm lượng scandi oxit trong sản phẩm cuối lên đến 24,5-27,8%. Tuy nhiên, mức độ thu hồi scandi trong phương pháp này vẫn còn khá thấp (18-24%) trong khi chi phí liên quan đến quá trình hấp phụ scandi từ dung dịch cao do nhu cầu sử dụng một lượng lớn chất trao đổi ion có chứa photphat đắt tiền.

Phương pháp gần nhất với phương pháp đã biết này về các đặc điểm và hiệu quả kỹ thuật là phương pháp thu hồi scandi từ bùn đỏ, bao gồm quá trình làm nhão lại bùn đỏ trong dung dịch axit sunfuric với độ pH lên đến 1,3-1,7 để thu được bùn quặng nhão với tỷ lệ rắn/lỏng là 1:2-4; quá trình ngâm chiết hấp phụ scandi trực tiếp từ bùn đỏ nhão bằng chất hấp phụ có chứa photpho API-21 hoặc API-22 trong suốt 1-6 giờ ở nhiệt độ 20°C trong đó tỷ lệ chất hấp phụ so với bùn đỏ nhão là 1:20-50 để thu được một chất hấp phụ giàu scandi có 0,2-0,23 mg/g Sc_2O_3 và bùn quặng nhão đã làm nghèo scandi, trong đó chất hấp phụ giàu scandi được giải hấp bằng dung dịch Na_2CO_3 với nồng độ 150 g/dm^3 để thu được chất hấp phụ đã giải hấp được quay lại giai đoạn thu hồi hấp phụ scandi và dung dịch giải hấp scandi có $68-72\text{ mg/dm}^3$ Sc_2O_3 được chuyển vào để thu được scandi oxit bằng các kỹ thuật kết tủa và tinh chế thu hồi. Áp dụng sự hấp phụ trao đổi ion của scandi trực tiếp từ bùn quặng nhão làm tăng mức độ thu hồi scandi từ bùn đỏ lên vài phần trăm và lên tới 28,6% (Smirnov DI, Molchanova TV, Vodolazov LI, Peganov VA, Thu hồi hấp phụ đất hiếm, yttri, và nhôm từ bùn đỏ // Kim loại màu, 8, 2002, trang 64-69).

Hạn chế lớn nhất của phương pháp này là mức độ thu hồi scandi khá thấp và chi phí nguyên liệu cao để bố trí phương pháp liên quan đến sử dụng các dung dịch axit ở giai đoạn ngâm chiết và hấp phụ dẫn đến phát sinh thêm giai đoạn trung hòa bùn đỏ đã ngâm chiết và do đó, các chất thải công nghiệp rửa trôi toàn bộ nhựa trao đổi ion sau quá trình hấp phụ và giải hấp, và áp dụng quy trình công nghệ với việc sử dụng các thiết bị chống chịu axit đắt tiền.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế này dựa trên nhu cầu cần thiết phải phát triển một phương pháp mới để thu hồi scandi từ bùn đỏ thải loại trong sản xuất nhôm oxit, với hiệu suất quá trình được

cải thiện bằng cách cải thiện mức độ thu hồi scandi trong suốt quá trình ngâm chiết hấp phụ liên tục scandi từ bùn đỏ nhão ở nhiệt độ cao theo phương pháp ngược dòng bằng cách thay đổi trạng thái cân bằng phản ứng sang quá trình hình thành các phức chất dễ tan của scandi với các ion cacbonat và biến đổi thành dung dịch của scandi do liên tục giảm nồng độ scandi trong dung dịch kết quả của quá trình hấp phụ trong chất trao đổi ion có chứa photpho.

Hiệu quả kỹ thuật của sáng chế là để giải quyết vấn đề đã đề cập, để cải thiện mức độ thu hồi scandi từ bùn đỏ và nâng cao chất lượng thu hồi scandi trong công nghiệp cùng với việc giảm các chi phí của quá trình. Để đạt được điều này, không sử dụng chất phản ứng axit nào để làm đơn giản hóa quy trình công nghệ và giảm chi phí cho việc thực hiện quá trình bằng cách loại bỏ các giai đoạn trung hòa bùn đỏ đã ngâm chiết, rửa trôi axit ra khỏi chất trao đổi ion và khử các chất tẩy rửa có tính axit.

Hiệu quả kỹ thuật nói trên có thể đạt được bằng phương pháp của sáng chế để thu hồi scandi từ bùn đỏ bao gồm làm nhão lại bùn đỏ; ngâm chiết thu hồi scandi từ bùn đỏ nhão bằng cách sử dụng một chất hấp phụ trao đổi ion (chất trao đổi ion) để thu được một chất trao đổi ion giàu scandi và bùn quặng nhão đã làm nghèo scandi; giải hấp scandi bằng dung dịch natri hydrocacbonat để thu được một chất trao đổi ion đã được giải hấp vốn được quay lại giai đoạn ngâm chiết thu hồi scandi và một dung dịch thu hồi scandi trong công nghiệp vốn được chuyển vào để thu được scandi cô đặc, bùn đỏ được làm nhão lại bằng dung dịch có chứa hỗn hợp natri cacbonat và natri bicacbonat với nồng độ $\text{Na}_2\text{O}_{\text{tổng}}$ là 40-80 g/dm³, trong đó tỷ lệ phần trăm của $\text{Na}_2\text{O}_{\text{bicacbonat}}$ là từ 50 đến 100% $\text{Na}_2\text{O}_{\text{tổng}}$, scandi liên tục được hấp phụ trong một chất trao đổi ion có chứa photpho ở nhiệt độ 40-90°C theo phương pháp ngược dòng khi tiếp xúc trực tiếp với "bùn quặng nhão-chất trao đổi ion" và với tỷ lệ rắn/lỏng là 1:2,5-5,0, scandi được giải hấp từ pha hữu cơ của chất trao đổi ion bằng dung dịch cô đặc của natri hydrocacbonat với nồng độ Na_2CO_3 là 200-450 g/dm³ để thu được scandi trong công nghiệp được thu hồi từ tinh quặng scandi đã được thu hồi.

Phương pháp đề xuất có thể được tối ưu hóa như sau:

Scandi được hấp phụ ở mỗi giai đoạn trong thời gian 1-8 giờ với tỷ lệ khối lượng của bùn quặng nhão so với chất trao đổi ion là 20-130:1. Sau khi hấp phụ, bùn đỏ nhão đã

làm nghèo scandi được chuyển vào giai đoạn lọc, dung dịch thu được là hỗn hợp natri cacbonat và natri bicacbonat được hòa khí ở nhiệt độ 15-50°C với hỗn hợp khí- không khí có chứa CO₂ cho đến khi tỷ lệ phần trăm của Na₂O_{bicacbonat} trong Na₂O_{tổng} là 50-100% và sau đó được quay lại để ngâm chiết hấp phụ một mẻ bùn đỏ mới.

Khi scandi được hấp phụ từ bùn quặng nhão trong chất trao đổi ion có chứa photpho, bùn quặng nhão sẽ được hòa khí bằng hỗn hợp khí- không khí có chứa CO₂.

Do thu hồi scandi từ bùn đỏ bằng ngâm chiết hấp phụ trong chất trao đổi ion có chứa photpho trên sự tiếp xúc liên tục của chất trao đổi ion với bùn đỏ nhão theo phương pháp ngược dòng và ở một nhiệt độ cao mà tại đó natri bicacbonat bị phân hủy tạo thành cacbon dioxit siêu phân tán, nên mức độ thu hồi scandi từ bùn đỏ được tăng lên bằng cách thay đổi trạng thái cân bằng phản ứng sang quá trình hình thành các phức chất dễ tan của scandi với các ion cacbonat và biến đổi thành dung dịch của Scandi do liên tục giảm nồng độ scandi trong dung dịch kết quả của quá trình hấp phụ trong chất trao đổi ion có chứa photpho, với các điều kiện của quá trình trong mức tối ưu thì hàm lượng scandi càng cao hơn.

Quá trình giải hấp scandi từ một chất trao đổi ion bão hòa có chứa photpho bằng dung dịch cacbonat với các thông số giải hấp trong mức tối ưu sẽ cho phép quá trình thu hồi scandi công nghiệp có hàm lượng scandi oxit cao hơn và từ đó còn thu hồi scandi cô đặc có hàm lượng scandi cao hơn.

Quá trình ngâm chiết hấp phụ scandi cho phép giảm lượng chất trao đổi ion nếu so sánh với quá trình hấp phụ scandi từ các dung dịch trong lớp nén của chất trao đổi ion, nhờ đó làm giảm chi phí của quá trình. Quá trình này liên quan đến việc sử dụng các chất phản ứng có chứa cacbonat và không tận dụng bất kỳ chất phản ứng có tính axit nào vốn có thể đơn giản hóa quy trình công nghệ và giảm chi phí thực hiện quy trình bằng cách loại bỏ các giai đoạn trung hoà bùn đỏ đã ngâm chiết, rửa trôi axit ra khỏi chất trao đổi ion và khử các chất tẩy rửa có tính axit.

Thực hiện quá trình ngâm chiết hấp phụ scandi từ bùn đỏ theo phương pháp ngược dòng liên tục bằng một dung dịch có chứa hỗn hợp natri cacbonat và natri bicacbonat với nồng độ Na₂O_{tổng} là 40-80 g/dm³, trong đó tỷ lệ phần trăm của Na₂O_{bicacbonat} là 50-100% Na₂O_{tổng} ở nhiệt độ 40-90°C, tỷ lệ lỏng/rắn là 1:2,5-5 và tỷ lệ khối lượng giữa bùn quặng

nhão và chất trao đổi ion là 20-130:1 giúp đạt được mức độ thu hồi scandi từ bùn đỏ cao nhất và cô đặc nó trong chất trao đổi ion có chứa photpho với mức tiêu thụ chất phản ứng tối ưu.

Thực hiện quá trình giải hấp scandi trong chất trao đổi ion có chứa photpho bằng dung dịch natri hydrocacbonat với nồng độ Na_2CO_3 là 200-450 g/dm³ có thể đạt được mức độ thu hồi chất trao đổi ion cao nhất với hàm lượng scandi tối đa trong quá trình thu hồi công nghiệp vốn được chuyển vào để thu hồi scandi cô đặc.

Quá trình hoà khí của hỗn hợp dung dịch natri cacbonat và natri bicacbonat sau quá trình ngâm chiết hấp phụ scandi (dung dịch hấp phụ cái) vào hỗn hợp khí- không khí có chứa CO_2 ở nhiệt độ 15-50°C cho phép thu hồi được tỷ lệ của $\text{Na}_2\text{O}_{\text{bicacbonat}}$ và $\text{Na}_2\text{O}_{\text{tổng}}$ đạt tới mức 50-100% với mức tiêu thụ CO_2 tối thiểu và sử dụng dung dịch hấp phụ cái để làm nhão lại một phần mẻ bùn đỏ mới, do đó giảm thiểu lượng tiêu thụ natri cacbonat và natri bicacbonat khi thực hiện quá trình, cũng như tránh hao hụt scandi và dung dịch hấp phụ cái.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig.1 là sơ đồ quy trình công nghệ để thu hồi scandi từ bùn đỏ.

Mô tả chi tiết sáng chế

Các thông số tối ưu của quá trình ngâm chiết hấp phụ đã được tìm ra từ nhiều thí nghiệm bằng cách thay đổi nồng độ cacbonat và natri bicacbonat trong dung dịch, thời gian tiếp xúc của bùn quặng nhão với nhựa trao đổi ion, nhiệt độ bùn quặng nhão, tỷ lệ rắn/lỏng, và tỷ lệ khối lượng giữa bùn quặng nhão và chất trao đổi ion. Khi quá trình hấp phụ được thực hiện trong khoảng thời gian quan tâm, bùn quặng nhão được tách ra khỏi chất trao đổi ion bằng máy sàng; chất trao đổi ion được rửa bằng nước cất và được lựa chọn để đem đi phân tích. Bùn quặng nhão được lọc sau khi hấp phụ và lấy mẫu lọc. Chất lắng được rửa sạch không còn dung dịch hấp phụ cái và cũng được đem đi phân tích.

Bảng 1 thể hiện các kết quả của các thí nghiệm nghiên cứu tác động của nồng độ $\text{Na}_2\text{O}_{\text{tổng}}$ trong dung dịch cacbonat-bicacbonat khi ngâm chiết và hàm lượng $\text{Na}_2\text{O}_{\text{bicacbonat}}$

trong đó với mức độ thu hồi scandi từ bùn đỏ ở giai đoạn thứ nhất của quá trình ngâm chiết hấp phụ ở nhiệt độ là 60°C, tỷ lệ rắn/lỏng là 1:4, tỷ lệ khối lượng của bùn quặng nhão so với chất trao đổi ion là 90:1 và thời gian tiếp xúc là 2 giờ.

Bảng 1

STT	Na ₂ O _{tổng} , đơn vị g/dm ³	Na ₂ O _{bicacbonat} /Na ₂ O _{tổng} , đơn vị %	Mức độ thu hồi Sc ở giai đoạn ngâm chiết hấp phụ, đơn vị %
1	40	100	25,3
2		50	23,8
3		25	21,2
4	50	100	29,1
5		50	26,6
6		25	24,3
7	55	100	39,4
8		50	37,1
9		25	31,9
10	65	100	47,8
11		50	42,4
12		25	39,3
13	75	70	33,1
14		50	30,9
15		25	25,2
16	80	70	23,2
17		50	21,3
18		25	18,4

Các số liệu của Bảng 1 thể hiện rằng khi gia tăng nồng độ Na₂O_{tổng} trong dung dịch cacbonat-bicacbonat của bùn đỏ với sự có mặt của các chất trao đổi ion và cùng với hàm lượng natri bicacbonat gia tăng trong đó, thì mức độ thu hồi scandi cũng tăng lên, ở nồng độ Na₂O_{tổng} là 65 g/dm³ (100% Na₂O_{bicacbonat}) đạt 47,8%. Khi nồng độ Na₂O_{tổng} thấp hơn

55 g/dm³, mức độ thu hồi scandi giảm do bị giảm lượng chất ngậm chiết trong vùng phản ứng, trong đó càng có nhiều Na₂O_{bicacbonat} tỷ lệ với Na₂O_{tổng} trong hỗn hợp dung dịch của natri cacbonat và natri bicacbonat thì quá trình ngậm chiết càng hiệu quả vì quá trình nhiệt phân natri bicacbonat tạo ra cacbon dioxit siêu phân tán làm tăng cường quá trình chuyển hóa scandi thành dung dịch để tạo thành các phức chất cacbonat vốn được loại bỏ khỏi vùng phản ứng bằng phương pháp hấp phụ scandi trong chất trao đổi ion có chứa photpho, do đó chuyển trạng thái cân bằng sang quá trình hình thành các phức chất scandi mới. Hàm lượng natri cacbonat trong dung dịch ngậm chiết gia tăng (hơn 50% Na₂O_{tổng}) dẫn đến giải hấp một phần scandi đã hấp phụ trong chất trao đổi ion và do đó làm giảm mức độ thu hồi scandi trong chất trao đổi ion. Khi gia tăng nồng độ Na₂O_{tổng} lên hơn 75 g/dm³, lượng scandi thu hồi được từ bùn đỏ sẽ giảm do ức chế một phần của quá trình hấp phụ do nồng độ muối cao trong dung dịch. Hơn nữa, khi nồng độ Na₂O_{tổng} cao hơn mức tối ưu và nồng độ natri cacbonat tăng lên, thì nguy cơ xảy ra siêu bão hòa dung dịch ngậm chiết và giải hấp các tinh thể natri bicacbonat trong pha rắn trở nên cao hơn.

Bảng 2 thể hiện các kết quả của các thí nghiệm nghiên cứu sự ảnh hưởng của nhiệt độ đối với hàm lượng scandi trong chất trao đổi ion có chứa photpho để hấp phụ scandi từ bùn đỏ nhão trong chất trao đổi ion có chứa photpho, trong đó nồng độ Na₂O_{tổng} trong dung dịch cacbonat-bicacbonat (tỷ lệ phần trăm của Na₂O_{bicacbonat} là 80%) là 65 g/dm³, thời gian tiếp xúc là 2 giờ, tỷ lệ rắn/lỏng là 1:4 và tỷ lệ khối lượng của bùn quặng nhão so với chất trao đổi ion là 90:1.

Bảng 2

Nhiệt độ, đơn vị °C	25	40	60	80	90
Hàm lượng Sc có trong chất trao đổi ion, đơn vị %	0,11	0,19	0,26	0,31	0,33

Như đã thấy trong Bảng 2, khi nhiệt độ tăng lên, hàm lượng scandi trong chất trao đổi ion có chứa photpho tăng lên, vốn liên quan đến sự tăng cường các đặc tính động học của quá trình hấp phụ và ngâm chiết. Nhiệt độ tối đa của quá trình ngâm chiết hấp phụ là 90°C, là kết quả của nhiệt độ cân bằng nhiệt của chất trao đổi ion có chứa photpho; khi nhiệt độ tăng lên quá 90°C, chất trao đổi ion sẽ phân huỷ (loại bỏ các nhóm chức có chứa photpho). Do đó, hàm lượng scandi tối đa trong chất trao đổi ion là 0,33% sẽ đạt được ở nhiệt độ 90°C.

Bảng 3 thể hiện các kết quả của các thí nghiệm nghiên cứu sự ảnh hưởng của tỷ lệ rắn/lỏng đối với hàm lượng scandi trong chất trao đổi ion có chứa photpho khi ngâm chiết hấp phụ từ bùn đỏ nhão trong chất trao đổi ion có chứa photpho, trong đó nồng độ $\text{Na}_2\text{O}_{\text{tổng}}$ trong dung dịch cacbonat-bicacbonat (tỷ lệ phần trăm của $\text{Na}_2\text{O}_{\text{bicacbonat}}$ là 80%) là 65 g/dm³, thời gian tiếp xúc là 2 giờ, nhiệt độ là 80°C và tỷ lệ khối lượng của bùn quặng nhão so với chất trao đổi ion là 90:1.

Bảng 3

Tỷ lệ rắn/lỏng	1:2	1:2,5	1:3	1:4	1:5	1:6
Hàm lượng Sc có trong chất trao đổi ion, đơn vị %	0,35	0,33	0,325	0,31	0,26	0,19

Các phép phân tích của Bảng 3 thể hiện rằng khi tỷ lệ rắn/lỏng trong bùn quặng nhão được ngâm chiết giảm, thì hàm lượng scandi trong chất trao đổi ion tăng, đồng thời tỷ lệ rắn/lỏng thấp khiến cho sự phân tách bùn quặng nhão khỏi chất trao đổi ion khó khăn

hơn do độ nhớt của bùn quặng nhão; khi tỷ lệ rắn/lỏng tăng, thì nồng độ của scandi trong dung dịch ngậm chiết giảm, do đó làm giảm hàm lượng chất trao đổi ion.

Bảng 4 thể hiện các kết quả của các thí nghiệm nghiên cứu ảnh hưởng của tỷ lệ khối lượng của bùn quặng nhão và chất trao đổi ion đối với mức độ thu hồi scandi từ bùn đỏ nhão bằng quá trình ngậm chiết hấp phụ, trong đó nồng độ $\text{Na}_2\text{O}_{\text{tổng}}$ trong dung dịch cacbonat-bicacbonat (tỷ lệ phần trăm của $\text{Na}_2\text{O}_{\text{bicacbonat}}$ là 80%) là 65 g/dm^3 , thời gian tiếp xúc là 2 giờ, tỷ lệ rắn/lỏng là 1:4 và nhiệt độ là 80°C .

Bảng 4

Tỷ lệ khối lượng của bùn quặng nhão và chất trao đổi ion	10:1	20:1	40:1	60:1	80:1	100:1	120:1	140:1
Mức độ thu hồi Sc, đơn vị %	50,1	49,8	49,3	48,1	47,9	41,2	35,6	29,2

Như có thể thấy trong Bảng 4, mức độ thu hồi scandi tối đa, từ 47,9-50,1% nằm trong khoảng tỷ lệ của bùn quặng nhão so với chất trao đổi ion là 10-80:1. Khi lượng chất trao đổi ion giảm xuống dưới giá trị tối ưu (bùn quặng nhão:chất trao đổi ion $\geq 100:1$), thì mức độ thu hồi scandi sẽ bị giảm, do lượng chất trao đổi ion ở giai đoạn ngậm chiết giảm, dẫn tới hình thành nồng độ cân bằng scandi nhanh hơn trong pha trao đổi ion và ngăn được nồng độ scandi giảm trong pha lỏng bùn quặng nhão, từ đó quá trình biến đổi scandi từ bùn đỏ thành dung dịch sẽ bị dừng lại. Khi lượng chất trao đổi ion tăng lên quá giá trị tối ưu (tỷ lệ bùn quặng nhão:chất hấp phụ là 10-60:1) do có lượng chất trao đổi ion trong bùn quặng nhão lớn hơn, thì hàm lượng của vật liệu nền (scandi) trong chất trao đổi ion giảm.

Bảng 5 thể hiện các kết quả của các thí nghiệm nghiên cứu tác động của thời gian tiếp xúc của bùn quặng nhão với chất trao đổi ion đối với mức độ thu hồi scandi từ bùn đỏ, trong đó ở giai đoạn thứ nhất của quá trình ngậm chiết hấp phụ, nồng độ của $\text{Na}_2\text{O}_{\text{tổng}}$ trong dung dịch cacbonat-bicacbonat (tỷ lệ $\text{Na}_2\text{O}_{\text{bicacbonat}}$ là 80%) là 65 g/dm^3 , tỷ lệ khối lượng của bùn quặng nhão so với chất trao đổi ion là 90:1, tỷ lệ rắn/lỏng là 1:4 và nhiệt độ là 80°C .

Bảng 5

Thời gian tiếp xúc, đơn vị giờ	0.5	1	2	4	6	8	10
Mức độ thu hồi Sc, đơn vị %	23,5	35,7	47,8	47,9	47,95	48,0	48,1

Như có thể thấy trong Bảng 5, khi thời gian tiếp xúc của bùn đỏ nhão với chất trao đổi ion tăng thì mức độ thu hồi scandi tăng lên 48,1%. Khi thời gian tiếp xúc lớn hơn giá trị tối ưu thì hiệu suất của quá trình giảm, khi thời gian tiếp xúc nhỏ hơn giá trị tối ưu thì mức độ thu hồi scandi giảm do không thể đạt được trạng thái cân bằng scandi trong hệ thống chất trao đổi ion-bùn quặng nhão trong một thời gian ngắn.

Các thông số tối ưu của quá trình giải hấp scandi từ chất trao đổi ion có chứa photpho được thiết lập dựa trên các kết quả của các thí nghiệm bao gồm sự thay đổi nồng độ natri cacbonat trong dung dịch giải hấp.

Dung dịch natri cacbonat được sử dụng để giải hấp scandi từ chất trao đổi ion chứa photpho vì dung dịch này giải hấp rất hiệu quả scandi khỏi bề mặt chất trao đổi ion để thu được thu hồi công nghiệp có scandi cô đặc và không tạo ra bất kỳ chất thải nào do bất kỳ dung dịch nào quay về quy trình công nghệ sau khi loại bỏ các tạp chất và scandi để từ đó có thể hoạt động trong một chu trình kín. Đối với các thí nghiệm này, chất trao đổi ion có chứa photpho bão hòa scandi được sử dụng với tỷ lệ % theo trọng lượng như sau: 0,46 Sc_2O_3 , 0,056 ZrO_2 , 0,53 TiO_2 , 3,0 Fe_2O_3 , 0,1 Al_2O_3 .

Bảng 6 bao gồm các kết quả của các thí nghiệm nghiên cứu tác động của nồng độ natri cacbonat trong dung dịch giải hấp đối với sự giải hấp scandi và các tạp chất từ chất trao đổi ion có chứa photpho. Quá trình giải hấp được thực hiện ở nhiệt độ 50°C trong lớp nén của chất trao đổi ion với tốc độ nạp liệu tuyến tính của dung dịch là 0,3 m/h.

Bảng 6

Nồng độ Na_2CO_3 , đơn vị g/dm ³	150	200	300	400	450
Mức độ giải hấp Sc từ chất trao đổi ion, đơn vị %	35,1	45,2	77,5	93,1	96,0
Nồng độ Sc_2O_3 trong dung dịch chứa quặng, đơn vị mg/dm ³	87	107	186	249	275

Như có thể thấy trong Bảng 6, khi nồng độ natri cacbonat trong dung dịch giải hấp tăng, thì mức độ giải hấp scandi từ nhựa trao đổi ion cũng tăng, và khi nồng độ scandi oxit trong dung dịch giải hấp là 275 mg/dm^3 thì mức độ giải hấp đạt đến 96% khi nồng độ Na_2CO_3 là 450 g/dm^3 . Giới hạn trên của nồng độ natri cacbonat trong dung dịch giải hấp được xác định bởi độ tan của natri cacbonat ở nhiệt độ cho trước; việc nồng độ natri cacbonat giảm xuống dưới 200 g/dm^3 là không thực tế do mức độ giải hấp scandi từ chất trao đổi ion thấp và quá trình sản xuất thu hồi scandi đã làm nghèo trong công nghiệp dẫn đến chất lượng scandi cô đặc thấp hơn và nhu cầu sử dụng chất phản ứng cao hơn để tái tạo các dung dịch để thu được scandi cô đặc.

Các nghiên cứu trong lĩnh vực ngâm chiết hấp phụ scandi từ bùn đỏ đã xác định các phương pháp tối ưu cho các công đoạn trong quá trình sau:

a) Chuẩn bị bùn đỏ nhão cho quá trình hấp phụ:

- bùn đỏ ban đầu được lọc và làm nhão lại bằng dung dịch có chứa hỗn hợp natri cacbonat và natri bicacbonat với nồng độ $\text{Na}_2\text{O}_{\text{tổng}}$ là $40\text{-}80 \text{ g/dm}^3$ và tỷ lệ phần trăm của $\text{Na}_2\text{O}_{\text{bicacbonat}}$ là 50-100% của $\text{Na}_2\text{O}_{\text{tổng}}$;

- Tỷ lệ rắn/lỏng là 1:2,5-5, tốt nhất là 1:4;

- Trước khi hấp phụ, bùn quặng nhão được làm nóng tới $40\text{-}90^\circ\text{C}$, tốt nhất là $60\text{-}90^\circ\text{C}$.

b) Quá trình hấp phụ scandi từ bùn đỏ nhão trong chất trao đổi ion có chứa photpho:

- phương pháp ngược dòng liên tục;

- quá trình hấp phụ được thực hiện trong chất trao đổi ion có chứa photpho;

- thời gian tiếp xúc của chất trao đổi ion với bùn quặng nhão ở mỗi giai đoạn là 1-8 giờ, tốt nhất là 2-3 giờ;

- tỷ lệ khối lượng của bùn quặng nhão so với chất trao đổi ion là 20-120:1, tốt nhất là 60-100:1;

- nhiệt độ của quá trình là $40\text{-}90^\circ\text{C}$, tốt nhất là $60\text{-}90^\circ\text{C}$.

c) Quá trình giải hấp scandi từ chất trao đổi ion có chứa photpho để thu được scandi cô đặc thu hồi trong công nghiệp:

- quá trình giải hấp được thực hiện bằng cách sử dụng dung dịch Na_2CO_3 với nồng độ là 200-450 g/dm³ liên quan đến Na_2CO_3 .

d) Hòa khí dung dịch của hỗn hợp natri cacbonat và natri bicacbonat thu được sau khi lọc bùn quặng nhão của bùn đỏ đã được ngâm chiết để khôi phục tỷ lệ $\text{Na}_2\text{O}_{\text{bicacbonat}}$ trong $\text{Na}_2\text{O}_{\text{tổng}}$ là 50-100% và quay lại giai đoạn ngâm chiết:

- hòa khí bằng hỗn hợp không khí có chứa CO_2 ;
- nhiệt độ của quá trình là 15-60°C, tốt nhất là 20-30°C.

Fig.1 là sơ đồ quy trình công nghệ để thu hồi scandi từ bùn đỏ, bao gồm các công đoạn sau:

- lọc bùn quặng nhão của bùn đỏ ban đầu để thu được bánh bùn đỏ;
- làm nhão lại bùn đỏ với dung dịch có chứa hỗn hợp natri cacbonat và natri bicacbonat với nồng độ $\text{Na}_2\text{O}_{\text{tổng}}$ là 40-80 g/dm³ để thu được bùn đỏ nhão sẵn sàng để ngâm chiết;
- ngâm chiết hấp phụ scandi từ bùn đỏ trong chất trao đổi ion có chứa photpho;
- phân tách chất trao đổi ion và bùn quặng nhão đã làm nghèo scandi của bùn đỏ đã ngâm chiết;
- giải hấp scandi từ chất trao đổi ion có chứa photpho bằng dung dịch natri hydrocacbonat để thu được scandi thu hồi trong công nghiệp vốn được chuyển vào để thu hồi scandi cô đặc và chất trao đổi ion thu hồi vốn được chuyển vào để hấp phụ scandi từ một mẻ bùn đỏ nhão mới;
- lọc bùn quặng nhão đã làm nghèo scandi để thu được một bánh bùn đỏ đã ngâm chiết và dung dịch hấp phụ cái;
- hòa khí dung dịch hấp phụ cái bằng cacbon dioxit để khôi phục tỷ lệ $\text{Na}_2\text{O}_{\text{cacbonat}}$: $\text{Na}_2\text{O}_{\text{bicacbonat}}$ và chuyển dung dịch hấp phụ cái vào để làm nhão lại và ngâm chiết hấp phụ một mẻ bùn đỏ mới.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Việc thực hiện phương pháp yêu cầu bảo hộ và các ưu điểm của phương pháp này so với nguyên mẫu được xác nhận bằng các ví dụ sau đây.

Ví dụ 1

Trong một lò phản ứng thể tích 1 dm³, 300 g bùn đỏ ướt (độ ẩm 32%) thu được ở giai đoạn lọc bùn đỏ nhão ban đầu của Công ty cổ phần "SUAL", hoạt động như một công ty con của "UAZ - SUAL", đã được làm nhão lại bằng một dung dịch có chứa hỗn hợp của natri cacbonat và natri bicacbonat với nồng độ Na₂O_{tổng} là 65 g/dm³ (nồng độ Na₂O_{bicacbonat} là 108,4 g/dm³, nồng độ Na₂O_{cacbonat} là 42,8 g/dm³) để thu được tỷ lệ rắn/lỏng là 1:4. Sau đó, trong quá trình khuấy bùn quặng nhão, một chất trao đổi ion có chứa photpho LewatitTP-260Monoplus đã phình ra dưới dạng ion Na⁺ được thêm vào bùn quặng nhão với một lượng là 10 cm³, sau đó bùn quặng nhão được làm nóng đến nhiệt độ 80°C.

Pha rắn của bùn đỏ ban đầu có thành phần hóa học như sau, đơn vị % tính theo trọng lượng: 41,0 Fe₂O_{3tổng}; 13,0 Al₂O₃; 7,5 CaO; 13,0 SiO₂; 4,50 TiO₂; 5,5 Na₂O; 0,0140 Sc₂O₃; 0,14 ZrO₂.

Bùn đỏ nhão có chất trao đổi ion được giữ trong lò phản ứng và khuấy trong 120 phút sau đó chất trao đổi ion được tách khỏi bùn quặng nhão trên một máy sàng, rửa sạch và phân tích. Bùn quặng nhão được lọc qua hai lớp giấy lọc dài lụa xanh; chất lắng được rửa sạch trên một bộ lọc với nước cất lạnh.

Bảng 7 thể hiện thành phần hóa học của chất trao đổi ion có chứa photpho giàu scandi đã được làm sạch.

Bảng 7

Tên nguyên tố	Thành phần của chất trao đổi ion bão hòa, %					Thể tích riêng, đơn vị cm ³ /g
	Sc ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	ZrO ₂	
Tỷ lệ phần trăm, đơn vị %	0,36	0,18	2,0	3,4	0,015	2,97

Mức độ thu hồi scandi ở giai đoạn ngâm chiết hấp phụ là 44%.

Dung dịch hấp phụ cái thu được sau khi ngâm chiết bùn đỏ nhão đã lọc được dùng để chuẩn bị một dung dịch để ngâm chiết mẻ bùn đỏ mới.

Ví dụ 2

Chất trao đổi ion đã được rửa sạch, LewatitTP-260, với một lượng là 50 cm³ có thành phần hoá học thể hiện trong Bảng 8, đã được chuyển vào để giải hấp. Đối với vấn đề này, chất trao đổi ion đã được nạp từ dưới lên trên vào một cột trao đổi ion, trong đó dung dịch giải hấp được nạp với nồng độ Na₂CO₃ là 350 g/dm³, đồng thời nhiệt độ trong cột được duy trì ở 50°C.

Sau khi hoàn thành quá trình giải hấp, chất trao đổi ion đã được bỏ ra khỏi cột và được rửa sạch các chất cặn trong dung dịch giải hấp, sau đó được chuyển vào giai đoạn thứ hai của quá trình ngâm chiết hấp phụ của scandi từ bùn đỏ nhão.

Quá trình thu hồi công nghiệp gồm 220 mg/dm³ scandi oxit đã được chuyển vào để chế biến tiếp nhằm thu hồi scandi cô đặc.

Theo cách đó, phương pháp đề xuất để thu hồi scandi từ bùn đỏ cho phép cải thiện mức độ thu hồi scandi lên đến 47% bằng cách áp dụng quá trình ngâm chiết hấp phụ scandi theo phương pháp ngược dòng liên tục ở nhiệt độ cao và để cải thiện chất lượng scandi cô đặc nhờ các điều kiện tối ưu của quá trình giải hấp scandi từ một chất trao đổi ion có chứa photpho để thu hồi giàu scandi trong công nghiệp, ngoài ra sẽ không yêu cầu thêm những công đoạn kỹ thuật phức tạp.

Yêu cầu bảo hộ

1. Phương pháp thu hồi scandi từ bùn đỏ để thu được dung dịch có chứa scandi thích hợp cho việc chiết xuất scandi từ dung dịch này, bao gồm các bước sau:

- làm nhão lại bùn đỏ bằng dung dịch cái bao gồm hỗn hợp natri cacbonat Na_2CO_3 và natri bicacbonat NaHCO_3 để tạo thành bùn đỏ nhão thô ở pha rắn và pha lỏng,

- ngâm chiết hấp phụ scandi từ bùn đỏ nhão thô với chất trao đổi ion đã giải hấp mà không cần sử dụng thuốc thử có tính axit để thu được chất trao đổi ion giàu scandi có chứa nhiều scandi hơn so với chất trao đổi ion đã giải hấp và bùn đỏ nhão nghèo scandi ở pha rắn có chứa ít scandi hơn so với pha rắn của bùn đỏ nhão thô, theo cách đó chiết xuất scandi từ bùn đỏ pha rắn vào pha lỏng mà từ đó scandi được hấp phụ trên bề mặt của chất trao đổi ion đã giải hấp, trong đó chất trao đổi ion là nhựa trao đổi ion có các nhóm chức năng chứa photpho, trong đó quá trình ngâm chiết hấp phụ được thực hiện theo phương pháp ngược dòng bao gồm sự tiếp xúc trực tiếp của bùn đỏ nhão thô với chất trao đổi ion đã giải hấp bằng cách thêm chất trao đổi ion đã giải hấp vào bùn đỏ nhão thô mà không tách pha rắn của bùn đỏ nhão thô ra khỏi pha lỏng của bùn đỏ nhão thô,

- phân tách bùn đỏ nhão nghèo scandi và chất trao đổi ion giàu scandi,

- lọc bùn đỏ nhão nghèo scandi để thu được dung dịch cái đã sử dụng và bánh bùn đỏ,

- giải hấp scandi bằng cách xử lý chất trao đổi ion giàu scandi với dung dịch natri cacbonat để thu được chất trao đổi ion đã giải hấp là chất sẽ được quay lại bước ngâm chiết hấp phụ và dung dịch có chứa scandi thích hợp cho việc chiết xuất scandi từ dung dịch này,

trong đó scandi được giải hấp từ bề mặt của chất trao đổi ion bằng dung dịch natri cacbonat với nồng độ là $200\text{--}450\text{ g/dm}^3$ để thu được dung dịch chứa scandi.

2. Phương pháp theo điểm 1, đặc trưng ở chỗ dung dịch cái được sử dụng để làm nhão lại bùn đỏ bao gồm hỗn hợp NaHCO_3 và Na_2CO_3 có tổng nồng độ là $40\text{--}80\text{ g/dm}^3$, trong đó nồng độ NaHCO_3 lớn hơn hoặc bằng 50% tổng nồng độ của NaHCO_3 và Na_2CO_3 .

3. Phương pháp theo điểm 1, đặc trưng ở chỗ quá trình ngâm chiết hấp phụ scandi được thực hiện ở nhiệt độ $40\text{--}90^\circ\text{C}$.

4. Phương pháp theo điểm 1, đặc trưng ở chỗ quá trình ngâm chiết hấp phụ scandi được thực hiện trong thời gian là 1-8 giờ và tỷ lệ giữa khối lượng của bùn đỏ nhão thô so với khối lượng của chất trao đổi ion là 20-120:1.
5. Phương pháp theo điểm 1, đặc trưng ở chỗ quá trình ngâm chiết hấp phụ scandi được thực hiện với tỷ lệ khối lượng của các pha rắn và lỏng trong bùn đỏ nhão thô là 1:2,5-5,0 (tỷ lệ rắn/lỏng).
6. Phương pháp theo điểm 1, đặc trưng ở chỗ scandi được giải hấp từ bề mặt của chất trao đổi ion bằng dung dịch natri cacbonat với nồng độ Na_2CO_3 là 200-450 g/dm³.
7. Phương pháp theo điểm 1, trong đó phương pháp này bao gồm thêm việc sục khí vào dung dịch cái đã sử dụng ở nhiệt độ 15-50°C với hỗn hợp khí- không khí có chứa CO_2 để tạo thành dung dịch cái có nồng độ NaHCO_3 lớn hơn hoặc bằng 50% tổng nồng độ của NaHCO_3 và Na_2CO_3 và sau đó dùng ít nhất một phần của dung dịch cái này trong bước làm nhão lại.
8. Phương pháp theo điểm 1, đặc trưng ở chỗ trong quá trình ngâm chiết hấp phụ scandi từ bùn đỏ nhão thô trong chất trao đổi ion có chứa photpho, bùn đỏ nhão thô được hòa khí với hỗn hợp khí- không khí có chứa CO_2 .

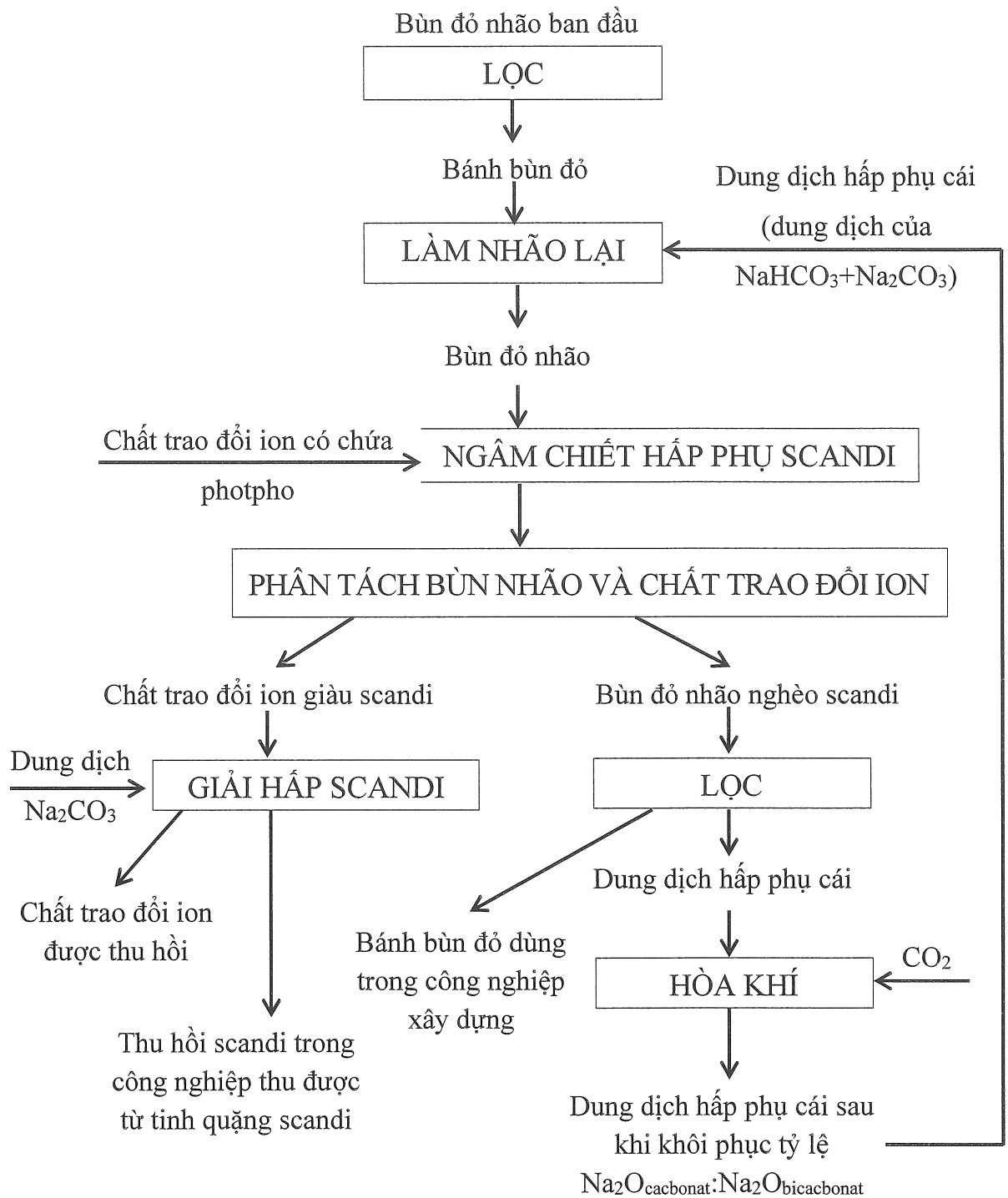


Fig.1