(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) **1-0048902**

(51)[7] **C22B 59/00**; C22B 3/12; C22B 7/00; C22B 3/42; C01F 17/00; C22B 3/20

(13) **B**

(21) 1-2019-00558
(22) 05/04/2017
(86) PCT/RU2017/000202 05/04/2017
(87) WO 2018/026308 08/02/2018
(30) 2016132359 04/08/2016 RU
(45) 25/07/2025 448
(43) 25/07/2019 376A
(73) OBSHCHESTVO S OGRANICHENNOY OTVETSTVENNOST'YU "OBEDINENNAYA KOMPANIYA RUSAL INZHENERNO-TEKHNOLOGICHESKIY TSENTR" (RU)
RUSSIA, 660111, G. KRASNOYARSK, UL. POGRANICHNIKOV, D. 37, STR. 1
(72) SUSS ALEKSANDR GENNADIEVICH (RU); KOZYREV ALEKSANDR BORISOVICH (RU); PANOV ANDREJ VLADIMIROVICH (RU).
(74) Công ty TNHH Sở hữu trí tuệ HA VIP (HAVIP CO., LTD.)

(54) PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT TINH QUẶNG CÓ CHỨA SCANDI VÀ PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT SCANDI OXIT CÓ ĐỘ TINH KHIẾT CAO TỪ TINH QUẶNG CÓ CHỨA SCANDI

(21) 1-2019-00558

(57) Sáng chế liên quan đến luyện kim màu, cụ thể là phương pháp sản xuất tinh quặng có chứa scandi và chiết xuất scandi oxit có độ tinh khiết cao từ tinh quặng này. Sáng chế đề xuất phương pháp sản xuất tinh quặng có chứa scandi từ bùn đỏ, trong đó quá trình ngâm chiết cacbon hóa bùn đỏ được tiến hành, scandi được hấp phụ và giải hấp để thu được scandi thương mại tái tạo, từ đó tinh quặng scandi được kết tủa. Sáng chế còn đề xuất phương pháp sản xuất scandi oxit có độ tinh khiết cao gồm hòa tan tinh quặng có chứa scandi trong axit sunfuric, loại bỏ chất kết tủa không tan trong axit, làm kết tủa scandi, lọc, rửa, sấy khô và nung để thu được kết tủa scandi oxit có độ tinh khiết tối đa với chi phí tối thiểu.

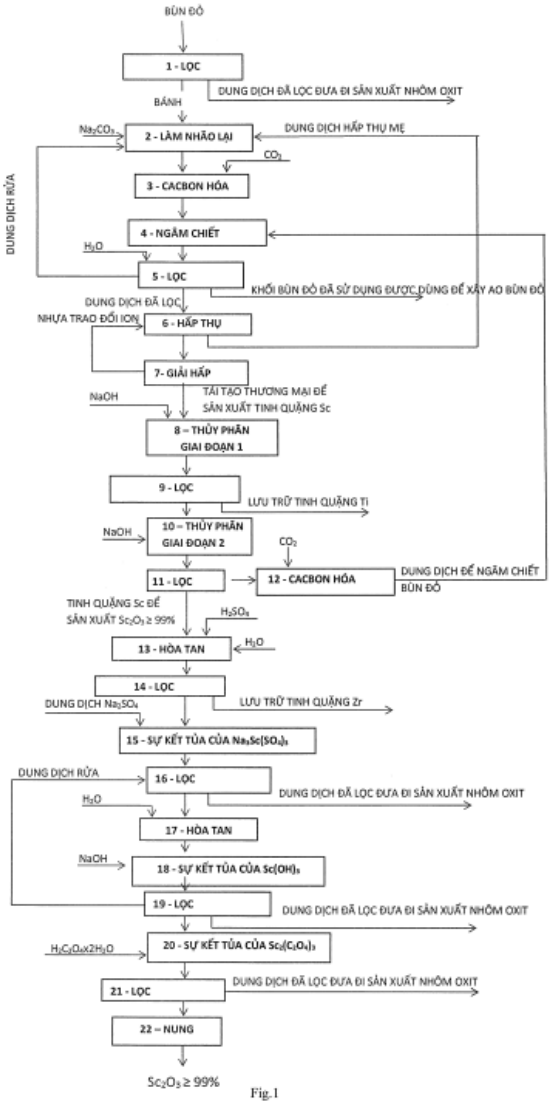

Fig.1

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế liên quan đến luyện kim màu, cụ thể là phương pháp để sản xuất tinh quặng có chứa scandi từ chất thải của quá trình sản xuất oxit nhôm và chiết xuất scandi oxit siêu tinh khiết từ tinh quặng có chứa scandi. Phương pháp này bao gồm chiết xuất scandi từ chất thải khối lượng lớn trong quá trình sản xuất nhôm, gọi là bùn đỏ, mức độ nguy hiểm thuộc nhóm 5 theo bảng phân loại hiện hành. Do chất thải này có độ kiềm cao, các khu vực lân cận gần nơi lưu trữ chất thải không thích hợp cho cả xây dựng và nông nghiệp. Đồng thời, nhu cầu về kim loại vết và các kim loại đất hiếm đang tăng lên. Trước hết, scandi được quan tâm đến như một loại vật liệu xây dựng cho các ngành công nghiệp chế tạo tên lửa, máy bay và ngành du hành vũ trụ vì nó có nhiệt độ nóng chảy cao hơn đáng kể so với nhôm và có khối lượng riêng bằng nhôm. Khi được thêm một phần mười của một phần trăm vào nhôm và các hợp kim của nó, kim loại scandi giúp cải thiện sức bền và trong một số trường hợp còn giúp cải thiện đặc tính dẻo, tăng khả năng chống ăn mòn, nứt, xoắn, cho phép hàn những chi tiết bị cong, vênh của bán thành phẩm.

Như đã biết, scandi là một nguyên tố vết điển hình không xuất hiện trong trạng thái tự do ngoài tự nhiên, không tạo thành khoáng vật và chỉ có trong công nghiệp ở hợp chất Sc_2O_3 dưới dạng bột màu trắng. Scandi là một trong những kim loại đắt giá nhất hành tinh được sử dụng phổ biến trong những công nghệ cao và tiên tiến cũng như là thành phần của những hợp kim nhẹ có độ bền cao và chống ăn mòn cao. Scandi oxit được sản xuất từ bùn đỏ, chất thải của quá trình chế biến bô-xít, trong đó một sản phẩm trung gian dưới dạng oxit nhôm hoặc nhôm oxit luyện kim được sản xuất làm nguyên liệu thô để sản xuất nhôm và sau cùng là nhôm nguyên khai. Tái chế rác thải có hại cho hệ sinh thái là một vấn đề nghiêm trọng đối với quá trình sản xuất nhôm. Tuy nhiên, bùn đỏ lại có hàm lượng cao các oxit kim loại có giá trị. Các quá trình chiết xuất các hợp chất này có thể giúp cải thiện các đặc tính của bùn bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở việc làm giảm hàm lượng kiềm và

độ ẩm để loại bỏ việc chôn cất bùn đỏ tốn kém và tạo ra một nguồn lợi nhuận bổ sung cho việc sử dụng nó trong công nghiệp xây dựng.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Được biết đến là phương pháp chiết xuất scandi trong khi chế biến bô-xít thành nhôm oxit, quá trình này bao gồm ngâm chiết một sản phẩm thô, sau đó tách dung dịch ra khỏi chất kết tủa, làm kết tủa scandi bằng cách thêm dung dịch có chứa hydroxit kim loại lưỡng tính vào phần dung dịch lọc rồi lọc và rửa chất kết tủa (bằng sáng chế RU số 2201988, được cấp ngày 10.04.2003). Một trong những nhược điểm của phương pháp này là hàm lượng scandi chiết xuất từ sản phẩm thô thấp, ví dụ như bùn đỏ, ít hơn 10% hàm lượng Sc_2O_3 trong bùn đỏ thô ở mỗi giai đoạn và thu được tinh quặng scandi nghèo (2-5% của Sc_2O_3) được làm giàu với một số tạp chất bất lợi (titan, zirconi, nhôm, oxit sắt, v.v.).

Cũng được biết đến là một phương pháp để sản xuất scandi oxit, phương pháp này bao gồm việc ngâm chiết bùn đỏ liên tục lặp đi lặp lại với một hỗn hợp của natri cacbonat và các dung dịch hydrocacbonat, rửa và tách chất kết tủa, cho thêm kẽm oxit hòa tan trong natri hydroxit vào dung dịch thu được, duy trì dung dịch ở nhiệt độ cao trong khi được khuấy, tách và xử lý tương tự với dung dịch natri hydroxit ở nhiệt độ sôi, tách, rửa và sấy khô các sản phẩm thu được sau đó bằng cách chiết xuất scandi oxit bằng các phương pháp đã biết (bằng sáng chế số RU 2247788, được cấp ngày 10.03.2005). Phương pháp này cho ra sản phẩm là 58 gram tinh quặng scandi giàu hơn có chứa trung bình 30,0% trọng lượng của Sc_2O_3 với tỷ lệ chiết xuất scandi oxit thu được 13,9% cho mỗi tấn bùn đỏ. Để tiếp tục đạt được hàm lượng Sc_2O_3 như vậy trong tinh quặng (~ 30,0%), cần phải tái chế ít nhất 10 lần dung dịch sơ cấp chứa scandi để ngâm chiết một mẻ bùn đỏ mới, điều này khiến cho năng suất của toàn bộ quá trình giảm sút.

Bằng sáng chế RU số 2536714, được cấp ngày 27.12.2014 bộc lộ một phương pháp cải tiến để sản xuất tinh quặng scandi từ bùn đỏ, phương pháp này cho phép tăng tỷ lệ chiết xuất scandi từ bùn đỏ thành dung dịch chủ yếu chứa scandi bằng phương pháp ngâm chiết cacbon hóa và thu được một dung dịch hiệu quả không có tạp chất đi kèm và hàm lượng scandi cao hơn trước khi làm kết tủa tinh quặng scandi. Phương pháp đã biết để sản xuất

tinh quặng scandi được chọn làm nguyên mẫu bao gồm quá trình ngâm chiết cacbon hóa liên tục bùn đỏ với các dung dịch cacbonat trong khi đồng thời sục khí qua bùn quặng nhão với hỗn hợp khí CO_2-không khí, lọc bùn quặng nhão cacbon hóa để thu được dung dịch chứa scandi, tách liên tục scandi khỏi các thành phần tạp chất đi kèm trong khi được cô đặc một cách thích hợp, làm kết tủa các hợp chất scandi hơi tan từ dung dịch tinh khiết, lọc, rửa và sấy khô chất kết tủa để thu được tinh quặng scandi. Đồng thời, quá trình ngâm chiết cacbon hóa bùn đỏ, bằng cách xử lý khử rung bọt khí ban đầu bùn quặng nhão, tách scandi khỏi các thành phần tạp chất bằng cách cô đặc một cách thích hợp từ chính dung dịch thu được chứa scandi được thực hiện nhờ sự hấp phụ với chất trao đổi ion photphat, sự giải hấp scandi từ pha hữu cơ của chất trao đổi ion, trong đó sự giải hấp động được thực hiện bằng các dung dịch hỗn hợp cacbonat-clorit để thu được một nước giải hấp chứa scandi, từ đó các hợp chất scandi hơi tan kết tủa từ từ, các hợp chất hơi tan của các thành phần tạp chất sẽ kết tủa trước để phân tách một kết tủa là tinh quặng titan-zircon và sau đó là tinh quặng scandi kết tủa. Các khía cạnh của phương pháp này cho phép gia tăng sự chiết xuất scandi oxit thành sản phẩm cuối (tinh quặng) trung bình lên đến 23,5%.

Nguyên liệu thô để sản xuất scandi oxit được biết là bùn đỏ từ quá trình chế biến bô-xít monohydrat lâu đời ở miền Bắc nước Nga, bô-xít nói trên có nguồn gốc từ:

Mỏ Bô-xít North Urals (North Urals Bauxite Mine, NUBM) - hàm lượng Sc_2O_3 ~ 80-120 ppm;

Mỏ Bô-xít Middle Timan (Middle Timan Bauxite Mine, MTBM) - hàm lượng Sc_2O_3 ~ 80 ppm;

Mỏ Bô-xít North Onega (North Onega Bauxite Mine, NOBM) - hàm lượng Sc_2O_3 ~ 150-250 ppm.

Khi sản xuất nhôm oxit từ các bô-xít này, các phương thức chế biến nghiêm ngặt được yêu cầu, ví dụ như các phương thức phá hủy khoáng vật bô-xít và chuyển scandi thành dạng hòa tan trong dung dịch soda. Hàm lượng scandi trong bùn đỏ cao gấp đôi so với bô-xít ban đầu và nó sẽ có thêm 50-80% để ngâm chiết với dung dịch soda-bicacbonat.

Bô-xít từ các khu vực chứa bô-xít lớn khác trên thế giới (gồm Úc, Brazil, Jamaica, Guinea, v.v...) chứa ít scandi hơn 2-3 lần, thường vào khoảng 30 ppm với lượng scandi còn

lại trong cấu trúc của khoáng vật sao cho không thể chiết xuất được bằng cách ngâm chiết soda-bicacbonat.

Đây là mục đích đầu tiên của sáng chế nhằm đưa ra một phương pháp để sản xuất một tinh quặng chứa scandi, phương pháp này bao gồm một số giai đoạn xử lý sau đây để sản xuất tinh quặng có chứa scandi trong khi xử lý bùn đỏ bằng phương pháp ngâm chiết soda-bicabonat (tương ứng với biểu đồ quá trình thể hiện trong hình kèm theo):

- lọc bùn đỏ từ pha lỏng;
- làm nhão lại bánh bùn đỏ bằng dung dịch tuần hoàn soda-bicacbonat;
- sục khí cacbon dioxit vào dung dịch cho đến khi đạt được độ pH ≤ 9;
- ngâm chiết bùn đỏ vào dung dịch soda-bicacbonat có hàm lượng $Na_2O_{tổng}$ tối thiểu là 65 g/dm^3 ở nhiệt độ 80-85°C trong tối thiểu 3 giờ và có tỷ lệ lỏng:rắn tối thiểu là 3,5:1 (tính theo trọng lượng);
- lọc và rửa bánh bùn đỏ bám trên bộ lọc bằng nước;
- hấp phụ scandi từ phần dung dịch đã lọc trên chất trao đổi ion photphat sau đó dung dịch tuần hoàn được tái chu chuyển để làm sạch lại bánh bùn đỏ;
- giải hấp scandi từ chất trao đổi ion photphat bằng dung dịch soda mạnh ở nhiệt độ cao để thu được chất tẩy giàu scandi;
- thủy phân chất tẩy một hoặc hai giai đoạn để thu được tinh quặng có chứa scandi (hoặc tinh quặng scandi) ở giai đoạn thứ hai.

Mục đích thứ hai của sáng chế là đưa ra một phương pháp để chiết xuất scandi oxit từ tinh quặng có chứa scandi.

Được biết đến là một phương pháp để sản xuất scandi oxit (bằng sáng chế RU số 2069181, được cấp ngày 20.11.1996), bao gồm hòa tan tinh quặng có chứa scandi vào trong axit vô cơ (chẳng hạn như axit sunfuric) bằng cách đưa nồng độ axit trong dung dịch lên 260-400 g/dm^3, tách kết tủa scandi sunfat khỏi dung dịch, rửa và hòa tan trong nước, làm kết tủa các hợp chất scandi hơi tan từ dung dịch, ví dụ bằng cách xử lý với axit oxalic, rửa, sấy khô và nung để thu được scandi oxit ($Sc_2O_3 \geq 99\%$). Một bất lợi của phương pháp đã biết là tỷ lệ phần trăm hao hụt tổng scandi nói chung là rất đáng kể (lên đến 11%), cụ thể là do khi rửa kết tủa scandi sunfat bằng axit sunfuric ở một nồng độ mà được sử dụng để

làm kết tủa tinh quặng chứa scandi và độ tan của scandi trong axit sunfuric là khá cao nên dẫn đến sự rửa trôi scandi.

Cũng được biết đến là một phương pháp để sản xuất scandi oxit (bằng sáng chế RU số 2257348, được cấp ngày 27.07.2005), bao gồm hòa tan tinh quặng có chứa scandi trong axit khoáng (chẳng hạn như axit nitric, sunfuric, clohydric); tinh chế dung dịch scandi có tạp chất bằng cách xử lý với một hợp chất vô cơ có chứa sunfat và sau đó xử lý với bari clorua; xử lý dung dịch scandi tinh khiết bằng các chất kiềm, cụ thể là NH_4OH để thu được các hợp chất scandi hơi tan: scandi oxyhydrat hoặc hydrooxycacbonat; lọc quặng nhão để tách kết tủa scandi ra khỏi dung dịch; xử lý kết tủa với axit formic; tách kết tủa scandi format từ dung dịch mẹ; rửa kết tủa bằng axit formic, sấy khô và nung kết tủa để thu được scandi oxit thương mại với độ tinh khiết 99,99%. Một trong những bất lợi của phương pháp đã biết này là có quá nhiều giai đoạn, ví dụ, hợp chất vô cơ có chứa sunfat và bari clorua được thêm vào dung dịch scandi ở giai đoạn đầu để loại bỏ các tạp chất và sau đó kết tủa scandi oxyhydrat tiếp tục được xử lý với axit formic.

Bằng sáng chế RU số 2478725, được cấp ngày 10.04.2013 bộc lộ phương pháp chiết xuất scandi oxit từ tinh quặng có chứa scandi, ở đây được chọn làm nguyên mẫu. Theo phương pháp đã biết để sản xuất scandi oxit, tinh quặng có chứa scandi được hòa tan trong axit sunfuric, kết tủa không tan trong axit được loại bỏ, và scandi bị kết tủa do sự có mặt của một hợp chất amoni. Sau đó, kết tủa được lọc, rửa, sấy khô và nung để tạo ra kết tủa scandi oxit. Ngay khi kết tủa không tan trong axit được loại bỏ, nồng độ axit sunfuric trong phần dung dịch đã lọc đạt mức 540-600 g/dm^3, và một hợp chất amoni, cụ thể là amoni clorua được bổ sung thêm vào dung dịch với số lượng là 26,7-53,5 g/dm^3 ở 50-70°C sau đó duy trì trong 1-2 giờ trong khi đang khuấy.

Kết tủa thu được được rửa bằng ethanol với tỷ lệ thể tích 1 - 10 ÷ 11. Hiệu quả kỹ thuật bao gồm một quá trình đơn giản hơn để sản xuất scandi oxit thương mại với độ tinh khiết cao và năng suất lên đến 97-98% từ một tinh quặng nghèo scandi, ví dụ như chất thải trong sản xuất của quá trình chế biến bô-xit thành nhôm oxit.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Để đạt được một trong những mục đích nói trên của sáng chế, cần phải có một phương pháp để sản xuất tinh quặng có chứa scandi từ bùn đỏ, phương pháp này bao gồm công đoạn lọc bùn đỏ từ pha lỏng, làm nhão lại lại bánh bùn đỏ bằng dung dịch tuần hoàn natri bicacbonat, sục khí cacbon dioxit vào dung dịch cho đến khi đạt được độ pH ≤ 9, ngâm chiết bùn đỏ vào dung dịch natri bicacbonat, lọc và rửa lọc bánh bùn đỏ bằng nước, hấp phụ scandi từ phần dung dịch đã lọc trên một chất trao đổi ion photphat sau đó dung dịch tuần hoàn được tái chế để làm nhão lại bánh bùn đỏ, giải hấp scandi từ chất trao đổi ion photphat bằng dung dịch soda mạnh ở nhiệt độ cao để thu được chất tẩy giàu scandi, thủy phân chất tẩy ít nhất một giai đoạn để thu được tinh quặng có chứa scandi ở giai đoạn thứ hai. Không giống như nguyên mẫu nói trên, ngâm chiết cacbon hóa bùn đỏ được tiến hành ít nhất là trong một giai đoạn ở 60-100°C, tốt nhất là vào khoảng 80-85°C, sử dụng một dung dịch hỗn hợp của natri cacbonat và natri bicacbonat với nồng độ $Na_2O_{tổng}$ vào khoảng ≥ 60 g/dm^3, tốt nhất là vào khoảng 65-75 g/dm^3, trong đó lượng Na_2O trong bicacbonate chiếm 50-100% $Na_2O_{tổng}$, scandi được hấp phụ từ dung dịch thu được có chứa scandi trên nền chất trao đổi ion có chứa photpho tại 40-100°C, scandi được giải hấp từ pha hữu cơ của chất trao đổi ion sử dụng dung dịch natri cacbonat để thu được scandi thương mại tái tạo, từ đó tinh quặng scandi được kết tủa, trong đó hàm lượng Sc_2O_3 chiếm tối thiểu 15% trọng lượng (về mặt chất khô), hàm lượng TiO_2 chiếm không quá 3% trọng lượng, hàm lượng ZrO_2 chiếm không quá 15% trọng lượng, và trong đó scandi trong tinh quặng là dưới dạng hỗn hợp của hydroxit $Sc(OH)_3$ và muối kiềm $ScOHCO_3 \times 4H_2O$. Tốt nhất là, nếu scandi được giải hấp từ pha hữu cơ của chất trao đổi ion bằng dung dịch natri cacbonat với nồng độ Na_2CO_3 vào khoảng 160-450 g/dm^3 ở 20-80°C, sự kết tủa của tinh quặng có chứa scandi được thực hiện một cách thuận lợi trong hai giai đoạn, trong đó các thành phần tạp chất được kết tủa ở giai đoạn đầu tiên ở độ pH = 10,5 ÷ 12,0 và ở nhiệt độ 60-80°C và được tách ra dưới dạng kết tủa từ scandi thương mại tái tạo, và chính tinh quặng scandi được kết tủa tại giai đoạn thứ hai ở độ pH = 12,5 ÷ 13,5 và ở nhiệt độ 70-80°C. Ngoài ra, tốt hơn là, dung dịch thu được từ quá trình ngâm chiết cacbon hóa bùn đỏ khi scandi được hấp phụ từ chính dung dịch đó được sục khí bằng hỗn hợp khí- không khí có chứa CO_2 ở 30-40°C và được tái chế để ngâm chiết cacbon hóa trong một mẻ bùn đỏ mới. Ngoài ra còn thuận lợi

để điều chỉnh thêm tỷ lệ trọng lượng giữa Sc_2O_3 và TiO_2 trong tinh quặng đến tối thiểu là 5:1 (theo trọng lượng) và tỷ lệ trọng lượng giữa Sc_2O_3 và ZrO_2 trong tinh quặng đến tối thiểu là 1,5 (theo trọng lượng).

Vậy nên, một chất tẩy có chứa Sc cần được thủy phân trong ít nhất một giai đoạn. Điều này có thể là do tính chọn lọc cao của chất hấp phụ được sử dụng mà trên thực tế không hấp phụ titan từ phần dung dịch đã lọc. Khi giải hấp từ nhựa trao đổi ion sẽ thu được chất tẩy với hàm lượng titan thấp. Quá trình thủy phân chất tẩy đó trong một giai đoạn cho phép thu được một tinh quặng có tỷ lệ giữa Sc_2O_3 và TiO_2 tối thiểu là 5:1 (theo trọng lượng). Cũng có các kỹ thuật khác để tách titan ra khỏi chất tẩy, ví dụ khi làm nóng, quá trình thủy phân nhiệt diễn ra nên titan kết tủa và kết tủa được lọc ra. Vì vậy, chất tẩy có thể được thủy phân cả trong một giai đoạn và trong hai giai đoạn.

Do việc điều chỉnh tỷ lệ trọng lượng giữa các thành phần chính trong tinh quặng (cụ thể là Sc_2O_3, ZrO_2 và TiO_2), một phản ứng hóa học của các nguyên tố này sẽ xảy ra và được thực hiện bằng phương pháp plasma ghép đôi cảm ứng (ICP AS). Tỷ lệ trọng lượng của các nguyên tố được tính toán dựa trên các giá trị kết quả của hàm lượng của chúng ở dạng oxit.

Các thiết bị chính xuất hiện trong lưu đồ: các lò phản ứng, các máy trộn, các máy bơm, các cột trụ hấp phụ-giải hấp, các máy lọc hút, các máy lọc ép, bể lắng... là những thiết bị được sử dụng rộng rãi trong ngành công nghệ hóa học hiện đại và phương pháp thủy luyện. Như đã đề cập, các giải pháp kỹ thuật được đề xuất để nhằm đơn giản hóa quá trình và giảm chi phí sản xuất, do đó cũng để nhằm giảm bớt các bước của quá trình và đơn giản hóa lưu đồ. Những cải tiến chính bao gồm việc tối ưu hóa các phương thức ngâm chiết, sử dụng một chất hấp phụ hiệu quả, tối ưu hóa các phương thức giải hấp, sử dụng phản ứng kết tủa lại scandi từ muối kép của natri và scandi sunfat, v.v...

Theo như phương pháp trên, một tinh quặng chứa scandi bao gồm hỗn hợp của scandi, titan, zirconi, sắt, natri oxit, hydroxit và cacbonat được tạo ra bởi quá trình thủy phân-hấp phụ cacbonat. Hàm lượng Sc_2O_3 có trong đó chiếm tối thiểu 15% trọng lượng (về mặt chất khô), hàm lượng TiO_2 chiếm không quá 3% trọng lượng, hàm lượng ZrO_2 chiếm không

quá 15% trọng lượng, và trong đó scandi trong tinh quặng là dưới dạng hỗn hợp của hydroxit $Sc(OH)_3$ và muối kiềm $ScOHCO_3 \times 4H_2O$.

Thuận lợi là tỷ lệ trọng lượng giữa Sc_2O_3 và TiO_2 trong tinh quặng không nhỏ hơn 5:1 (theo trọng lượng) và tỷ lệ trọng lượng giữa Sc_2O_3 và ZrO_2 trong tinh quặng tối thiểu là 1,5 (theo trọng lượng).

Để đạt được một mục đích khác của sáng chế, cần đề xuất một phương pháp để sản xuất scandi oxit có độ tinh khiết cao, phương pháp này bao gồm hòa tan tinh quặng có chứa scandi trong axit sunfuric, loại bỏ chất kết tủa không tan trong axit, làm kết tủa scandi, lọc, rửa, sấy khô và nung để thu được kết tủa scandi oxit. Không giống như nguyên mẫu, một khi chất kết tủa không tan trong axit được loại bỏ, scandi từ phần dung dịch đã lọc bị kết tủa bởi natri sunfat dưới dạng muối kép của natri và scandi sunfat được lọc ra, kết tủa thu được được rửa bằng dung dịch natri sunfat, muối kép được hòa tan trong nước và scandi hydroxit bị kết tủa bởi xút, sau đó bánh bùn được lọc, rửa và cho vào dung dịch axit oxalic để thu được scandi oxalat bằng axit oxalic, scandi oxalat được lọc ra, rửa bằng nước, rồi được nung để có được scandi oxit với độ tinh khiết lên đến 99% trọng lượng, có thể là ≥ 99% trọng lượng. Scandi oxalat tốt hơn nên được nung ở nhiệt độ không thấp hơn 650°C.

Ở giai đoạn làm sạch lại tinh quặng có chứa Sc theo như phương pháp được đề xuất, có hai axit được sử dụng là: axit sunfuric để hòa tan tinh quặng và axit oxalic để kết tủa scandi dưới dạng muối oxalat. Trong trường hợp đang được nói đến, tinh quặng được hòa tan trong axit sunfuric. Xút hoặc xút ăn da là tên cũ của hợp chất hoá học NaOH được sử dụng trong công nghiệp như ở dạng dung dịch với nồng độ 42-45% hoặc ở dạng hạt và 100% có chứa NaOH.

Mô tả vắn tắt hình vẽ

Fig.1: là bản vẽ kèm theo thể hiện lưu đồ chung minh hoạ tất cả các bước của quá trình để sản xuất tinh quặng có chứa scandi và scandi oxit, bao gồm chiết xuất scandi từ bùn đỏ bằng quá trình cacbon hoá và hấp phụ để thu được chất tẩy có chứa scandi; sản xuất một tinh quặng giàu scandi từ một chất tẩy có chứa scandi; xử lý tinh quặng scandi trong scandi oxit với hàm lượng Sc_2O_3 vào khoảng ≥ 99% trọng lượng.

Quá trình đề xuất để sản xuất scandi oxit được thể hiện trong lưu đồ bao gồm các giai đoạn sau:

1 - lọc quặng nhão từ bùn đỏ trong quá trình sản xuất nhôm oxit chính với tỷ lệ lỏng:rắn là ≥ 2,5:1 (theo trọng lượng). Một dung dịch kiềm được tách lọc ra và tái chế trở lại để sản xuất nhôm oxit, trong khi bánh bùn đỏ có độ ẩm ≥ 25% được cung cấp để làm sạch lại bằng dung dịch hấp phụ mẹ;

2 – làm nhão lại bánh bùn đỏ bằng dung dịch hấp phụ mẹ và rửa nước với dung dịch NaOH được thêm vào để thu được nồng độ xác định trước của $Na_2O_{tổng}$ trong pha lỏng và tỷ lệ lỏng:rắn được xác định trước;

3 - cacbon hóa quặng bùn quặng nhão bằng cách sục bọt khí bằng hỗn hợp khí -không khí có chứa CO_2 để biến một phần soda Na_2CO_3 thành $NaHCO_3$ bicacbonat với độ pH ≤ 9;

4 - ngâm chiết soda-bicacbonat scandi từ bùn đỏ để biến scandi thành pha lỏng;

5 - lọc và rửa lọc quặng nhão đã ngâm chiết bằng nước để loại bỏ bánh bùn đỏ đã ngâm chiết để lưu trữ và để cung cấp phần dung dịch đã lọc cho giai đoạn hấp phụ;

6 - hấp phụ scandi từ dung dịch đã lọc trên nền nhựa và tái chế dung dịch hấp phụ mẹ cho giai đoạn làm sạch lại 2;

7 - giải hấp scandi từ nhựa bằng dung dịch soda để cung cấp chất tẩy có chứa scandi cho giai đoạn thủy phân;

8 - thủy phân giai đoạn thứ nhất dung dịch chứa scandi ở độ pH = 10,5 ÷ 12;

9 - lọc và rửa lọc tinh quặng có chứa Ti để cung cấp tinh quặng có chứa Ti cho việc lưu trữ và bơm dung dịch đã lọc ra tới quá trình thủy phân giai đoạn thứ hai;

10 - thủy phân giai đoạn thứ hai dung dịch có chứa scandi ở độ pH ≥ 12,5;

11 - lọc và rửa lọc tinh quặng có chứa scandi để cung cấp tinh quặng có chứa scandi cho quá trình làm sạch lại và để cung cấp dung dịch đã lọc cho giai đoạn cacbon hóa 12;

12 - cacbon hóa dung dịch đã lọc bằng hỗn hợp khí -không khí có chứa CO_2 để giảm độ pH của nó từ 12,5 xuống còn 9-10 nhằm bơm thêm dung dịch thu được sang giai đoạn ngâm chiết bùn đỏ 4;

13 - hòa tan tinh quặng có chứa scandi trong axít sunfuric để biến scandi thành dung dịch;

14 - lọc và rửa lọc chất kết tủa không tan trong axit bao gồm tinh quặng có chứa Zr để cung cấp tinh quặng có chứa Zr cho việc lưu trữ và để bơm dung dịch có chứa scandi sang giai đoạn 15;

15 - làm kết tủa scandi bằng natri sunfat để thu được muối kép của natri và scandi sunfat;

16 - lọc và rửa lọc bánh muối kép của cả natri và scandi;

17 - hòa tan muối kép của natri và scandi sunfat vào nước;

18 - làm kết tủa scandi bằng xút ăn da để thu được một hydroxit;

19 - lọc và rửa lọc quặng nhão để thu được một bánh scandi hydroxit;

20 - biến scandi hydroxit thành scandi oxalat;

21 - lọc và rửa lọc scandi oxalat;

22 - nung scandi oxalat ở nhiệt độ không thấp hơn 650°C để thu được scandi oxit thương mại với độ tinh khiết ≥ 99% trọng lượng.

Mô tả chi tiết sáng chế

Một trong những mục đích của phương pháp được đề xuất để sản xuất tinh quặng có chứa scandi là đạt được hàm lượng scandi cao nhất trong tinh quặng khi xử lý bùn đỏ.

Để đạt được mục đích trên, cần thực hiện những cải tiến chính sau đây trong quá trình đã biết:

1) tăng nhiệt độ ngâm chiết từ 60-65°C lên thành 80-85°C, có nghĩa là quá trình được thực hiện khi chất ngâm chiết, $NaHCO_3$ natri bicacbonat, không ổn định nhiệt và phân tách thành Na_2CO_3 và CO_2. Sự hiện diện của một gốc cacbonat tự do tạo điều kiện để gia tăng sự chiết xuất scandi từ bùn đỏ;

2) tăng nồng độ $Na_2O_{tổng}$ lên mức ≥ 65 g/dm^3, có nghĩa là quá trình này được thực hiện bằng cách dùng các dung dịch quá bão hòa bicacbonat;

3) lựa chọn một chất trao đổi ion photphat hiệu quả có độ chọn lọc cao đối với scandi và độ chọn lọc thấp đối với zirconi.

Về cơ bản các phương pháp mới để giải hấp scandi từ một chất trao đổi ion photphat bằng dung dịch soda mạnh ở nhiệt độ cao cho phép đạt được một giá trị giải hấp lên đến

95% mà không cần sử dụng các dung dịch clorua, đó là một trong những ưu điểm chính của sáng chế. Đồng thời, thu được nước giải hấp giàu scandi từ tinh quặng có chứa scandi bao gồm hỗn hợp của scandi, titan, zirconi, sắt, natri oxit, hydroxit và cacbonat được tạo ra bởi quá trình thủy phân-hấp phụ cacbonat với hàm lượng scandi trong oxit từ 15 đến 75% trọng lượng ở dạng hydroxit $Sc(OH)_3$ hoặc trong một hỗn hợp với muối kiềm $ScOHCO_3$.

Tỷ lệ tối ưu giữa Sc_2O_3 và TiO_2 trong tinh quặng tối thiểu là 5:1 (theo trọng lượng) được lựa chọn tiếp, cho phép áp dụng một quá trình đơn giản và chi phí thấp để thu được scandi oxit tinh khiết từ tinh quặng với hàm lượng $Sc_2O_3 \geq 99\%$ trọng lượng (trong sản phẩm nung). Tỷ lệ giữa Sc_2O_3 và ZrO_2 trong tinh quặng tốt hơn nên đạt mức tối thiểu là 1,5:1 (theo trọng lượng), cũng cho phép áp dụng một quá trình đơn giản và chi phí thấp để thu được scandi oxit tinh khiết từ tinh quặng với hàm lượng $Sc_2O_3 \geq 99\%$ trọng lượng (trong sản phẩm đã được nung).

Tinh quặng có chứa scandi đã thu được, tùy thuộc vào thành phần hóa học, thành phần pha và tỷ lệ thành phần của nó, cho phép sử dụng thêm một quá trình đơn giản và chi phí thấp để thu được scandi oxit nguyên chất từ tinh quặng với hàm lượng $Sc_2O_3 \geq 99\%$ trọng lượng (trong sản phẩm đã được nung) hầu như không chứa kim loại đất hiếm nào, bao gồm cả Nuclit phóng xạ (urani và thori).

Thành phần tinh quặng có chứa scandi thu được theo phương pháp đề xuất cho phép sản xuất được scandi oxit tinh khiết từ tinh quặng theo một lưu đồ đơn giản mà không sử dụng các axit mạnh và thiết bị chịu được axit đắt tiền và không sử dụng quá trình chiết xuất với các chất chiết xuất hữu cơ độc hại.

Nhìn chung, thành phần cuối cùng của tinh quặng có chứa scandi phụ thuộc vào việc lựa chọn và tối ưu hóa một số phương thức xử lý bùn đỏ sau đây:

- nhiệt độ của quá trình ngâm chiết cacbonat, hấp phụ-giải hấp, thủy phân;

- nồng độ và thành phần của các dung dịch được sử dụng để ngâm chiết, hấp phụ-giải hấp, thủy phân;

- thời gian ngâm chiết, hấp phụ-giải hấp, thủy phân;

- sản xuất quặng nhão và chất hấp phụ bao gồm tỷ lệ lỏng:rắn, sục khí CO_2, tốc độ cấp liệu tuyến tính của dung dịch hấp phụ và giải hấp, v.v...;

- lựa chọn giá trị pH cho quá trình ngâm chiết, hấp phụ-giải hấp, thủy phân.

Lựa chọn và tối ưu hóa các phương thức nói trên cho phép thu được một tinh quặng có chứa scandi bao gồm hỗn hợp của scandi, titan, zirconi, sắt, natri oxit, hydroxit và cacbonat từ quá trình thủy phân-hấp phụ cacbonat.

Cần phải đạt được thành phần tinh quặng mà trong đó hàm lượng Sc_2O_3 tối thiểu là 15% trọng lượng (về mặt chất khô), hàm lượng TiO_2 chiếm không quá 3% trọng lượng và hàm lượng ZrO_2 chiếm không quá 15% trọng lượng. Scandi có mặt trong tinh quặng dưới dạng một hỗn hợp của hydroxit $Sc(OH)_3$ và muối kiềm $ScOHCO_3 \times 4H_2O$. Tỷ lệ trọng lượng giữa Sc_2O_3 và TiO_2 trong tinh quặng là hơn 5:1 (theo trọng lượng), cho phép áp dụng một quá trình đơn giản và chi phí thấp để thu được scandi oxit tinh khiết từ tinh quặng với hàm lượng $Sc_2O_3 \geq 99\%$ trọng lượng (trong sản phẩm nung). Hàm lượng TiO_2 nói trên $\leq 3\%$ trọng lượng cho phép áp dụng một quá trình đơn giản và chi phí thấp trong quá trình tiếp tục làm sạch lại để thu được scandi oxit tinh khiết từ tinh quặng với hàm lượng $Sc_2O_3 \geq 99\%$ trọng lượng (trong sản phẩm nung).

Phương pháp đề xuất cho quá trình làm sạch lại tinh quặng có chứa scandi đặc biệt vì trong đó, scandi được kết tủa từ dung dịch sunfuric bởi natri sunfat dưới dạng muối kép của natri và scandi sunfat chứ không sử dụng axit mạnh dưới dạng scandi sunfat.

Khi hàm lượng Sc_2O_3 trong tinh quặng chiếm ít hơn 15% trọng lượng (về mặt chất khô), quá trình làm sạch lại tinh quặng để thu được sản phẩm thương mại SO 99 (có nghĩa là với hàm lượng scandi oxit $\geq 99\%$ trọng lượng) trở nên phức tạp hơn rất nhiều, sự hao hụt thứ cấp scandi sau khi được làm sạch lại cùng với các chất thải làm sạch lại sẽ là từ 30% trở lên và chi phí hoạt động cho quá trình làm sạch lại sẽ vượt quá 300 USD/kg SO 99 như được thể hiện dưới đây trong Bảng 1.

Bảng 1

Mẫu số	Hàm lượng Sc_2O_3 trong tinh quặng, đơn vị % trọng lượng (về mặt chất khô)	Chi phí làm sạch lại, đơn vị USD/kg đối với SO 99	Hao hụt Sc_2O_3, đơn vị % (của hàm lượng ban đầu trong tinh quặng)	Số bước quá trình làm sạch lại
1	10	450	40	5
2	50	180	10	3

Khi sử dụng một tinh quặng nghèo (hàm lượng Sc_2O_3 < 15% trọng lượng), sẽ cần phải tăng số lượng bước quá trình để hòa tan tinh quặng trong axit sunfuric và một lần nữa làm kết tủa scandi với axit sulfuric mạnh nhằm thu được scandi oxit có độ tinh khiết yêu cầu. Mỗi bước quá trình bổ sung sẽ là một nguồn hao hụt thứ cấp scandi cùng với chất thải và làm cho quá trình tốn kém hơn đáng kể.

Khi hàm lượng TiO_2 > 3% trọng lượng, không thể thu được tinh quặng có độ tinh khiết yêu cầu, do đó cần phải hòa tan lại muối kép nói trên trong axit sunfuric và để kết tủa natri sunphat một lần nữa. Kết quả là sẽ làm tăng hao hụt và quá trình trở nên tốn kém hơn như thể hiện trong Bảng 2 dưới đây.

Bảng 2

Mẫu số	Hàm lượng Sc_2O_3 trong tinh quặng, đơn vị % trọng lượng (về mặt chất khô)	Tỷ lệ Sc_2O_3:TiO_2	Chi phí làm sạch lại, đơn vị USD/kg đối với SO 99	Hao hụt Sc_2O_3, đơn vị % (của hàm lượng ban đầu trong tinh quặng)	Số bước quá trình làm sạch lại	TiO_2 trong OC 99, đơn vị % trọng lượng
3	30	5	400	30	4	> 0,1
4	30	10	250	10	3	≤ 0,05
5	15	5	350	20	3	≤ 0,1
6	10	2	500	40	5	> 0,15

Khi hàm lượng ZrO_2 trong tinh quặng không vượt quá 15% trọng lượng, có thể áp dụng một quá trình đơn giản và chi phí thấp để sản xuất scandi oxit tinh khiết từ tinh quặng với hàm lượng $Sc_2O_3 \geq 99\%$ trọng lượng (trong sản phẩm nung) trong quá trình làm sạch lại. Khi hàm lượng $ZrO_2 > 15\%$ trọng lượng, không thể thu được tinh quặng có độ tinh khiết yêu cầu, do đó cần phải cần phải hòa tan muối kép nói trên trong axit sunfuric và để kết tủa natri sunphat một lần nữa. Kết quả là sẽ làm tăng hao hụt và quá trình trở nên tốn kém hơn như thể hiện trong Bảng 3 dưới đây.

Bảng 3

Mẫu số	Hàm lượng Sc_2O_3 trong tinh quặng, đơn vị % trọng lượng (về mặt chất khô)	Tỷ lệ Sc_2O_3:ZrO_2	Chi phí làm sạch lại, đơn vị USD/kg đối với SO 99	Hao hụt Sc_2O_3, đơn vị % (của hàm lượng ban đầu trong tinh quặng)	Số bước quá trình làm sạch lại	ZrO_2 trong OC 99, đơn vị % trọng lượng
7	20	0.5	280	30	3	$\geq 0,5$
8	20	1.5	550	10	5	$< 0,2$
9	15	1	350	20	3	0,3
10	10	1.5	650	50	5	$\geq 0,5$

Ví dụ thực hiện sáng chế

Phương pháp sản xuất tinh quặng scandi từ bùn đỏ được minh họa bằng các ví dụ sau đây.

Sự ngâm chiết cacbon hóa scandi được thực hiện bằng cách sử dụng quặng nhão công nghiệp lấy từ bùn đỏ có thành phần hoá học trung bình như sau:

pha rắn, đơn vị % trọng lượng: 41,0 $Fe_2O_{3tổng;}$ 13,0 Al_2O_3; 7,5 CaO; 13,0 SiO_2; 4,50 TiO_2; 5,5 Na_2O; 0,0140 Sc_2O_3; 0,14 ZrO_2;

pha lỏng, đơn vị g/dm^3: 5,5 $Na_2O_{tổng}$; 3,0 Al_2O_3; pH 12,5; tỷ lệ lỏng:rắn trong quặng nhão là trung bình 3,0 (theo trọng lượng).

Ví dụ 1

Trong thiết bị cacbon hóa ($V_{hiệu\ quả}$ = 30,0 m^3) có một máy tạo bọt khí, máy đo hơi nước và một máy trộn, scandi đã được ngâm chiết từ bùn đỏ với tỷ lệ lỏng:rắn tối thiểu là 4 bởi dung dịch soda-bicacbonat, với hàm lượng $NaHCO_3$ trong quặng nhão = 80 ÷ 110 g/dm^3, hàm lượng Na_2CO_3 = 45 ÷ 60 g/dm^3 và ở nhiệt độ = 80 ÷ 85°C. Tổng thời lượng diễn ra quá trình ngâm chiết là 3 giờ, trong đó trước khi ngâm chiết, quặng nhão đã được sục khí với một hỗn hợp khí- không khí có chứa 97-99% CO_2 (theo thể tích) ở nhiệt độ quặng nhão là 35-45°C.

Một khi quá trình ngâm chiết chung scandi hoàn thành, quặng nhão đã cacbon hóa sẽ được lọc và dung dịch thu được chính có chứa Sc có thành phần hóa học như sau, đơn vị g/dm^3: 65,0 $Na_2O_{tổng}$; 97,0 $NaHCO_3$; 50,0 Na_2CO_3; 0,007 Al_2O_3; 0,012 Sc_2O_3; 0,140 TiO_2; 0,180 ZrO_2; 0,020 Fe_2O_3; độ pH 8,8 ÷ 9,2 sẽ được cung cấp cho giai đoạn chiết xuất hấp phụ và cô đặc scandi (xem Ví dụ 2).

Bảng 4 cho thấy các kết quả thí nghiệm của quá trình ngâm chiết cacbon hóa bùn đỏ và chiết xuất scandi thành dung dịch theo các thông số của sáng chế yêu cầu bảo hộ và cũng vượt quá các thông số tối ưu.

Các điều kiện tối ưu của quá trình ngâm chiết cacbon hóa scandi oxit từ bùn đỏ (1-4) như sau: tỷ lệ lỏng:rắn tối thiểu là 4, nồng độ của natri hydrocacbonat $NaHCO_3$ và soda Na_2CO_3 trong pha lỏng quặng nhão lần lượt là 80 ÷ 110 g/dm^3 và 45 ÷ 60 g/dm^3, thời lượng diễn ra là 3 giờ, nhiệt độ của quá trình là 80-85°C.

Trong các điều kiện này, quá trình chiết xuất Sc_2O_3 từ bùn đỏ sẽ đạt được sự gia tăng hiệu suất đáng kể ~ 4,0 ÷ 9,0% so với nguyên mẫu (từ hàm lượng Sc_2O_3 ban đầu).

Dưới đây là các thông số tối ưu (5-10), không có một hiệu quả tích cực nào trong quá trình chiết xuất Sc_2O_3 từ bùn đỏ, có nghĩa là hoặc thấp hơn so với nguyên mẫu (5, 6, 8, 9 và 10) hoặc tương đương với nguyên mẫu (7).

Khi vượt quá các thông số tối ưu (11-12), cho dù quá trình chiết xuất Sc_2O_3 có sự gia tăng hiệu suất nhất định đến 30,1 ÷ 30,5%, quá trình này không thực sự phù hợp vì nồng

độ $Na_2O_{tổng}$ phải được tăng lên đáng kể đến 70 g/dm^3, sẽ dẫn đến việc các đặc tính hấp phụ suy giảm.

Bảng 4

Các kết quả thí nghiệm của quá trình chiết xuất scandi trong các điều kiện tối ưu của quá trình ngâm chiết cacbon hóa bùn đỏ, tất cả các điều kiện khác giống nhau (xem văn bản)

Thí nghiệm số	Các thông số ngâm chiết				Chiết xuất Sc_2O_3, đơn vị %
	Nồng độ $NaHCO_3$ Na_2CO_3, đơn vị g/dm^3	Tỷ lệ lỏng:rắn trong quặng nhão	Nhiệt độ ngâm chiết, đơn vị °C	Thời gian ngâm chiết, đơn vị giờ	
Theo nguyên mẫu					21,0
Các giới hạn thông số tối ưu					
1	80 60	4,0	80	3,0	25,0
2	95 50	4,5	85	3,0	28,0
3	110 45	4,5	80	3,0	28,0
4	100 50	5,0	85	3,0	30,0
Các giới hạn vượt quá thông số tối ưu					
5	105 35	4,0	80	3,0	19,0
6	110 45	3,5	85	3,0	20,0

7	100 50	4,5	80	2,0	22,0
8	100 50	4,0	80	1,0	18,0
9	110 45	4,5	70	3,0	10,0
10	110 45	4,5	60	3,0	5,5
11	100 50	4,5	80	6,0	30,1
12	135 50	4,0	85	3,0	30,5

Ví dụ 2

Dung dịch chứa Sc đã được sản xuất ở giai đoạn thứ nhất trong các điều kiện tối ưu được mô tả trong Ví dụ 1.

Ở giai đoạn thứ hai, scandi được hấp phụ từ một dung dịch có chứa, đơn vị g/dm^3: 65,0 $Na_2O_{tổng}$; 97,0 $NaHCO_3$; 50,0 Na_2CO_3; 0,007 Al_2O_3; 0,012 Sc_2O_3; 0,140 TiO_2; 0,180 ZrO_2; 0,020 Fe_2O_3; độ pH 8,8-9 trên nền chất trao đổi ion có chứa photpho Lewatit TP-260.

Các điều kiện giống nhau khác là:

- phương thức ngâm chiết cacbon hóa scandi oxit tối ưu từ bùn đỏ;

- các điều kiện giải hấp scandi: nước giải hấp - 320-350 g/dm^3 Na_2CO_3, tốc độ nạp liệu tuyến tính của dung dịch qua lớp nhựa trao đổi ion- 0,25-0,3 m/giờ, nhiệt độ - 40-45°C; (xem Bảng 3);

- các điều kiện kết tủa của tinh quặng Ti-Zr là như sau: t = 70-80°C, độ pH-10,0 ÷ 10,5, τ = 1,0 ÷ 1,5 giờ (xem Bảng 4);

- các điều kiện kết tủa của tinh quặng Sc: độ pH = 12,0 ÷ 12,5, t = 70-80°C, τ = 0,5 ÷ 1,0 giờ.

Bảng 5 thể hiện các kết quả thí nghiệm của quá trình chiết xuất hấp phụ, trong đó là tốc độ nạp liệu tuyến tính của dung dịch mẹ qua lớp nhựa trao đổi ion và nhiệt độ của nó, hàm lượng Sc_2O_3 trong tinh quặng và sản lượng của tinh quặng theo các thông số của sáng chế yêu cầu bảo hộ và cả các giới hạn vượt quá thông số tối ưu.

Theo Bảng 5, các điều kiện tối ưu của quá trình hấp phụ scandi từ dung dịch mẹ là như sau:

- tốc độ nạp liệu tuyến tính của dung dịch mẹ có chứa Sc: 1,0 ÷ 2,0 m/giờ;

- nhiệt độ trong quá trình: 70-80°C.

Đồng thời, hàm lượng Sc_2O_3 trong tinh quặng sơ cấp là ~ 25,0-60,0% với chiết xuất Sc_2O_3 là ~ 29,5 g so với ~ 20,7 g Sc_2O_3/t bùn đỏ (khô) theo nguyên mẫu, có nghĩa là trung bình ít hơn 1,4 lần so với sáng chế yêu cầu bảo hộ.

Dưới đây là các thông số hấp phụ tối ưu liên quan đến nhiệt độ trong quá trình (5 và 6), quá trình chiết xuất toàn bộ scandi oxit thành sản phẩm cuối (tinh quặng) là 17,1 ÷ 18,5%, thấp hơn so với nguyên mẫu trong khi có tốc độ nạp liệu tuyến tính của dung dịch qua lớp nhựa trao đổi ion thấp hơn (7 và 8), quá trình chiết xuất toàn bộ scandi oxit thành sản phẩm cuối (tinh quặng) là 29,7 ÷ 29,9%, cao hơn so với nguyên mẫu, nhưng những tỷ lệ hấp phụ này không thích hợp để tiến hành quá trình do cần đến thiết bị hấp phụ lớn hơn đáng kể.

Khi vượt quá các thông số hấp phụ tối ưu liên quan đến tốc độ nạp liệu tuyến tính của dung dịch qua lớp nhựa trao đổi ion hoặc nhiệt độ trong quá trình (9 và 10), quá trình chiết xuất toàn bộ scandi oxit thành tinh quặng hoặc là thấp hơn đáng kể (9) hoặc là cao hơn (10) so với nguyên mẫu với hàm lượng scandi oxit trong sản phẩm cuối (tinh quặng) là 59,9% so với 27,0% theo nguyên mẫu.

Bảng 5

Các kết quả thí nghiệm của quá trình hấp phụ scandi từ dung dịch cacbonat sử dụng Lewatit TP-260 trong các điều kiện tối ưu, tất cả các điều kiện khác đều giống nhau (xem văn bản)

Thí nghiệm số	Các thông số của quá trình		Đặc điểm tinh quặng Scandi		Chiết xuất Sc_2O_3, đơn vị %
	Tốc độ tuyến tính của dung dịch, đơn vị m/h	Nhiệt độ, đơn vị °C	Hàm lượng Sc_2O_3, đơn vị %	Sản lượng tinh quặng, đơn vị g/t bùn đỏ	
Theo nguyên mẫu			27,0	108,9	20,7
Các giới hạn thông số tối ưu					
1	1,0	70	55,0	73,8	29,0
2	1,5	80	45,5	88,6	28,8
3	2,0	75	25,7	155,3	28,0
4	1,0	80	59,8	69,1	29,5
Các giới hạn vượt quá thông số tối ưu					
5	1,5	40	23,5	101,9	17,1
6	1,5	50	26,0	99,6	18,5
7	0,25	70	60,5	69,2	29,9
8	0,50	80	60,2	69,1	29,7
9	4,5	80	20,5	86,7	12,7
10	1,5	90	59,9	69,6	29,8

Ví dụ 3

Một dung dịch có chứa Sc đã được sản xuất trong các điều kiện tối ưu được mô tả trong Ví dụ 1 và scandi được hấp phụ từ dung dịch nói trên trên nền chất trao đổi ion Lewatit TP-260 trong các điều kiện tối ưu được mô tả trong Ví dụ 2.

Bảng 6 thể hiện các kết quả thí nghiệm của quá trình giải hấp scandi từ pha của chất trao đổi ion Lewatit TP-260 bằng một nước giải hấp có chứa Na_2CO_3 trong các điều kiện

ngược dòng chảy và với các thông số của quá trình như sau: nồng độ Na_2CO_3 trong nước giải hấp, tốc độ nạp liệu tuyến tính của nước giải hấp qua lớp trao đổi ion và nhiệt độ của nó khi đang ở trong các điều kiện tối ưu phù hợp với các thông số của sáng chế yêu cầu bảo hộ và cả các giới hạn vượt quá thông số tối ưu.

Bảng 6

Các kết quả thí nghiệm của quá trình giải hấp scandi bằng một dung dịch cacbonat trong các điều kiện tối ưu, tất cả các điều kiện khác đều giống nhau (xem văn bản)

Thí nghiệm số	Các thông số của quá trình			Nồng độ Sc_2O_3 trong nước giải hấp, đơn vị g/dm^3	Chiết xuất Sc_2O_3 thành nước giải hấp, đơn vị %
	Tốc độ tuyến tính của dung dịch, đơn vị m/h	Nồng độ Na_2CO_3 trong dung dịch, đơn vị g/dm^3	Nhiệt độ, đơn vị °C		
Các giới hạn thông số tối ưu					
1	0,3	320	40	0,53	98,5
2	0,25	350	40	0,79	99,5
3	0,25	340	40	0,73	99,0
4	0,3	340	45	0,75	99,2
5	0,3	350	45	0,80	99,8
Các giới hạn vượt quá thông số tối ưu					
6	0,25	300	45	0,50	97,0
7	0,25	250	45	0,27	90,0
8	0,25	200	45	0,07	46,0
9	0,25	150	45	0,01	25,0
10	1,0	350	45	0,23	86,0
11	0,3	350	60	0,81	99,9
12	0,3	340	30	0,79	99,5

Các điều kiện tối ưu của quá trình giải hấp scandi:

- tốc độ tuyến tính của nước giải hấp (320-350 g/dm^3 Na_2CO_3) là 0,25-0,30 m/giờ;

- nồng độ Na_2CO_3 trong dung dịch là 320-350 g/dm^3;

- nhiệt độ nước giải hấp là 40-45°C, trong đó khi ở nhiệt độ cao hơn, dung dịch cô đặc bằng cách bốc hơi, nồng độ tăng lên và kết quả là dung dịch kết tinh, và ở nhiệt độ thấp hơn, dung dịch bão hòa không ổn định, kết quả cũng dẫn đến sự kết tinh do đó khiến quá trình trở nên bất khả thi.

Dưới các giới hạn thông số tối ưu (6, 7, 8 và 9), hàm lượng scandi trong nước giải hấp thu được sẽ giảm xuống đáng kể và sự chiết xuất của scandi thành nước giải hấp giảm xuống còn ≤ 90,0% (7, 8 và 9), đây là tỷ lệ chiết xuất chấp nhận tối thiểu của một thành phần có giá trị do giải hấp. Ở nhiệt độ của nước giải hấp thấp hơn (12), quá trình giải hấp trở nên bất khả thi do nguy cơ kết tinh của nước giải hấp.

Khi vượt quá các giới hạn tối ưu liên quan đến tốc độ tuyến tính của nước giải hấp (10), cả nồng độ Sc_2O_3 trong nước giải hấp và tỷ lệ chiết xuất Sc_2O_3 thành nước giải hấp < 90% đều không đủ, điều này hiện tại liên quan đến lượng tải riêng quá cao của nước giải hấp, dẫn đến đầu tiên là làm giảm nồng độ Sc_2O_3 trong nước giải hấp do có sự tăng thể tích nước giải hấp và làm cho đường trước của quá trình giải hấp bị khuếch tán. Ở nhiệt độ nước giải hấp cao hơn (11), quá trình giải hấp trở nên bất khả thi vì có nguy cơ xảy ra sự kết tinh nước giải hấp do bốc hơi.

Ví dụ 4

Một dung dịch có chứa Sc đã được sản xuất như được mô tả trong Ví dụ 1, scandi đã được hấp phụ với chất trao đổi ion Lewatit TP-260 trong các điều kiện tối ưu được mô tả trong Ví dụ 2 và scandi đã được giải hấp từ pha trao đổi ion với dung dịch cacbonat trong các điều kiện tối ưu được mô tả trong Ví dụ 3.

Sau giải hấp, nước giải hấp thu được chứa, đơn vị (g/dm^3): 0,35 TiO_2, 0,17 ZrO_2 và 0,78 Sc_2O_3 đã được làm sạch thô để loại bỏ các nguyên tố tạp chất (Ti, Zr) kèm theo scandi để thu được thêm tinh quặng scandi với hàm lượng Sc_2O_3 cao là sản phẩm cuối.

Bảng 7 thể hiện các kết quả thí nghiệm của quá trình làm sạch nước giải hấp có chứa Sc trong các điều kiện tối ưu theo như sáng chế cũng như các giới hạn vượt quá thông số tối ưu.

Các điều kiện tối ưu của quá trình kết tủa tinh quặng Ti-Zr (1-5) là:

- nhiệt độ = 70 ÷ 80°C;
- độ pH = 10.0 ÷ 10.5;
- thời lượng 1 ÷ 1,5 giờ.

Kết quả là đạt được một hệ số làm sạch tối đa, có nghĩa là tỷ lệ giữa nồng độ scandi trong nước giải hấp được làm sạch và nồng độ chung của các thành phần tạp chất (Ti + Zr) là 14 ÷ 19.5 so với 1,5 ở nước giải hấp gốc.

Bảng 7

Các kết quả thí nghiệm của quá trình làm sạch các thành phần tạp chất (titan + zirconi) trong nước giải hấp có chứa Sc trong các điều kiện tối ưu, tất cả các điều kiện khác đều giống nhau (xem văn bản)

Thí nghiệm số	Thông số của quá trình			Nồng độ của các thành phần, đơn vị g/dm^3			Tỷ lệ MeO_2:Sc_2O_3		Hệ số làm sạch*)
	t, đơn vị °C	Độ pH	τ, đơn vị giờ	TiO_2	ZrO_2	Sc_2O_3	Sc_2O_3 : TiO_2	Sc_2O_3 : ZrO_2	
Nước giải hấp gốc				0,35	0,17	0,78	2,23	4,59	1,5
1	80	10,0	1,0	0,015	0,04	0,778	51,9	19,45	14,15
2	75	10,5	1,0	0,005	0,035	0,775	155,0	22,14	19,38
3	70	10,0	1,5	0,018	0,043	0,779	43,28	18.12	12,73
4	70	10,3	1,5	0,014	0,039	0,774	55,29	19,85	14.60
5	75	10,2	1,0	0,014	0,037	0,776	55,43	20,97	15,22
Các giới hạn vượt quá thông số tối ưu									
6	60	10,5	1,0	0,09	0,14	0,779	8,66	5,56	3,39

7	80	8,5	1,5	0,32	0,17	0,78	2,44	4,59	1,59
8	80	9,0	1,5	0,28	0,17	0,78	2,79	4,59	1,73
9	80	9,5	1,5	0,30	0,17	0,78	2,60	4,59	1,66
10	75	10,5	3,0	0,013	0,031	0,773	59,46	25,94	17,57
11	80	10,0	0,5	0,014	0,13	0,772	55,14	5,94	5,36
12	95	10,5	1,5	0,013	0,032	0,70	53,85	21,88	15,56

*) Hệ số làm sạch - tỷ lệ giữa nồng độ scandi trong nước giải hấp và nồng độ chung của các thành phần tạp chất (Ti + Zr)

Dưới các giới hạn thông số tối ưu (6, 7, 8, 9 và 11), quá trình làm sạch các thành phần tạp chất (Ti, Zr) trong nước giải hấp có chứa Sc không có hiệu quả với hệ số làm sạch ~ 1.6 ÷ 5.4 vậy nên sẽ sản xuất ra một sản phẩm cuối (tinh quặng) với hàm lượng Sc_2O_3 thấp.

Khi quá trình làm sạch nước giải hấp có chứa Sc vượt quá một giới hạn tối ưu về thời lượng (10), mặc dù đạt được một hệ số làm sạch cao hơn là 17,57, nhưng vẫn không có được hiệu quả làm sạch đáng kể và ở trong khoảng 14 ÷ 19,5 là tối ưu cho quá trình để chỉ xảy ra vấn đề về tiêu thụ năng lượng quá mức. Khi làm sạch ở các giá trị thông số cao hơn: t = 95°C, độ pH = 10,5 và thời lượng 1,5 giờ, sẽ đạt được hệ số làm sạch là 15,56, tuy vậy với hao hụt scandi đáng kể: nồng độ Sc_2O_3 trong nước giải hấp giảm xuống còn 0,78 đến 0,70 g/dm^3 hoặc bằng 10,3%.

Ví dụ 5

Một dung dịch có chứa Sc đã thu được từ bùn đỏ trong các điều kiện tối ưu được mô tả trong Ví dụ 1, quá trình hấp phụ và giải hấp scandi được thực hiện trong các điều kiện tối ưu được mô tả lần lượt trong các Ví dụ 2 và 3 và nước giải hấp có các thành phần tạp chất chứa Sc thu được được làm sạch trong các điều kiện tối ưu được mô tả trong Ví dụ 4.

Nước giải hấp có chứa Sc thu được được làm sạch có chứa, đơn vị g/dm^3: 0,014 TiO_2, 0,036 ZrO_2 và 0,773 Sc_2O_3, độ pH là 10,5 được tiếp tục sử dụng để kết tủa tinh quặng scandi sơ cấp.

Bảng 8 thể hiện các kết quả thí nghiệm của quá trình kết tủa scandi (quá trình sản xuất ra sản phẩm cuối là tinh quặng) tại các giá trị tối ưu của độ pH, nhiệt độ và thời lượng cũng như các giới hạn vượt quá thông số tối ưu.

Bảng 8

Kết quả thí nghiệm của quá trình kết tủa scandi từ nước giải hấp đã được làm sạch, tất cả các điều kiện khác đều giống nhau (xem văn bản)

Thí nghiệm số	Các thông số của quá trình			Đặc điểm tinh quặng scandi		Chiết xuất Sc_2O_3 thành tinh quặng, đơn vị %
	Độ pH	t, đơn vị °C	Thời lượng, đơn vị giờ	Hàm lượng Sc_2O_3, đơn vị % trọng lượng	Sản lượng tinh quặng, đơn vị g/t bùn đỏ	
Theo nguyên mẫu				27,0	108,9	20,7
Các giới hạn thông số tối ưu						
1	12,5	75	0,5	35,0	115,6	28,9
2	12,0	80	1,0	60,3	65,0	28,0
3	12,5	80	0,5	25,8	157,4	29,0
4	12,5	75	1,0	45,0	91,8	29.1
Các giới hạn vượt quá thông số tối ưu						
5	12,0	60	1,0	34,3	79,2	19,4
6	11,0	80	1,0	23,6	57,5	9,7
7	11,5	80	1,0	32,2	77,2	17,8
8	12,5	90	0,5	25,0	164,1	29.3
9	12,5	95	1,0	23.5	175,7	29,5
10	12,0	75	3,5	47,0	85,2	28,6

Các điều kiện tối ưu để sản xuất tinh quặng scandi sơ cấp là:

- nhiệt độ 70 ÷ 80°C;

- độ pH 12,0 ÷ 12,5;

- Thời lượng của quá trình là 0.5 ÷ 1.0 giờ.

Kết quả sẽ đạt được những chỉ số sản xuất sau đây: hàm lượng Sc_2O_3 trong tinh quặng thu được là trung bình 25,0 ÷ 60,0% với tỷ lệ chiết xuất là 28,0 ÷ 29,1% so với 27,0% và 20,7% theo nguyên mẫu.

Mặc dù hàm lượng Sc_2O_3 cao với 23,60 ÷ 34,3% trong tinh quặng vượt quá trung bình so với nguyên mẫu (27,0%) đạt được dưới các giới hạn thông số tối ưu của độ pH và nhiệt độ của quá trình (5, 6 và 7), quá trình chiết xuất toàn bộ từ bùn đỏ đạt mức 15,6%, ít hơn so với tỷ lệ chiết xuất theo nguyên mẫu là 20,7%.

Khi quá trình được thực hiện trong các điều kiện tối ưu nhưng thời lượng của nó là 3,5 giờ (10) thì hàm lượng Sc_2O_3 trong tinh quặng thu được là 47,0% với tỷ lệ chiết xuất là 28,6%, có nghĩa là trong các giới hạn của các điều kiện quá trình tối ưu (hàm lượng Sc_2O_3 là 25,0 - 60,0% với tỷ lệ chiết xuất là 28,0-29,1%) để chỉ xảy ra vấn đề tiêu thụ năng lượng quá mức.

Khi quá trình được thực hiện ở độ pH tối ưu nhưng ở nhiệt độ cao khoảng 90-95°C và trong 0,5 - 1,0 giờ (8 và 9), hàm lượng Sc_2O_3 trong tinh quặng giảm xuống còn 23,5% (9).

Do đó, phương pháp đề xuất để sản xuất tinh quặng có chứa scandi cho phép đạt được hàm lượng scandi cao tối đa trong tinh quặng trong khi xử lý bùn đỏ.

Một mục đích khác của sáng chế đề xuất là để cung cấp scandi oxit với độ tinh khiết cao tối đa và chi phí tối thiểu.

Để đạt được mục đích này, phương pháp được đề xuất để sản xuất scandi oxit, bao gồm hòa tan tinh quặng có chứa scandi trong axit sunfuric, loại bỏ chất kết tủa không tan trong axit, làm cho nồng độ axit sunfuric trong dung dịch đã lọc đạt 540-600 g/dm^3, làm kết tủa scandi với sự có mặt của hợp chất amoni clorua ở 50-70°C trong 1-2 giờ để khuấy, lọc, rửa với ethanol ở tỷ lệ thể tích là 1-10 ÷ 11, sấy khô và nung để tạo ra kết tủa scandi oxit.

Ngay khi chất kết tủa không tan trong axit được loại bỏ, scandi từ dung dịch đã lọc được kết tủa với natri sunfat dưới dạng muối kép của natri và scandi sunfat, lọc ra, kết tủa thu được được rửa bằng dung dịch natri sunfat, muối kép được hòa tan trong nước và scandi hydroxit được kết tủa bằng xút ăn da, sau đó bánh được lọc, rửa và thêm vào dung dịch axit oxalic để thu được scandi oxalat bằng axit oxalic, lọc ra và rửa bằng nước. Để sản xuất scandi oxit với độ tinh khiết $\geq 99\%$ trọng lượng, scandi oxalat được nung ở nhiệt độ không thấp hơn 650°C.

Sự khác biệt chủ yếu so với nguyên mẫu là việc làm kết tủa scandi dưới dạng muối kép của natri và scandi sunfat và kết tủa lại scandi dưới dạng một hydroxit bằng xút ăn da. Có thể tối ưu hóa phương pháp chiết xuất scandi oxit từ tinh quặng thu được có thành phần nhất định bằng phương pháp đề xuất để sản xuất tinh quặng có chứa scandi. Nguyên mẫu sử dụng một tinh quặng nghèo scandi với hàm lượng Sc_2O_3 vào khoảng 2% trọng lượng và vì lý do này nên phải sử dụng các mô hình làm sạch lại đa tầng phức tạp khác nhau. Cụ thể, việc cung cấp một quá trình vận hành sử dụng axit sunfuric mạnh sẽ làm cho các yêu cầu trở nên nghiêm ngặt hơn. Không giống như nguyên mẫu, natri sunfat hoạt động hóa học kém hơn được đề xuất để sử dụng như một chất làm kết tủa (có nghĩa là thiết bị không cần phải chống chịu được axit, các điều kiện làm việc tốt hơn, và nó có thể tái chế được) và muối kép của natri và scandi sunfat có tính chọn lọc cao đối với các tạp chất còn lại. Dưới đây là những ví dụ về quá trình vận hành và các phương thức làm sạch lại:

Làm kết tủa bằng muối kép của natri sunfat

Natri sunfat khô (Na_2SO_4) được thêm vào dung dịch đã lọc chứa 30 ± 5 g/dm^3 Sc_2O_3 để đạt được nồng độ $Na_2SO_4 = 250 \pm 30$ g/dm^3. Muối kép được tổng hợp ở 70-80°C trong tối thiểu 1 giờ và sau đó làm mát đến nhiệt độ phòng, khi đó tính tan của muối kép trở nên thấp hơn.

Lọc và rửa

Kết tủa thu được được lọc ở nhiệt độ phòng và sau đó chất kết tủa được rửa bằng dung dịch natri sunfat với nồng độ $Na_2SO_4 \sim 250 \pm 30$ g/dm^3. Mức tiêu thụ dung dịch rửa là 50 cm^3 trên 100 gram kết tủa tinh thể (có nghĩa là ở tỷ lệ 1:2 theo trọng lượng), nhiệt độ rửa là 22 ± 3°C.

Hòa tan muối kép

Muối kép được hòa tan với nước cất ở 80 ± 5°C để thu được nồng độ Sc_2O_3 trong dung dịch là ~ 20-25 g/dm^3.

Làm kết tủa scandi hydroxit

Scandi hydroxit được kết tủa bằng dung dịch NaOH cô đặc (45%) ở nhiệt độ phòng. Kết tủa thu được được rửa sạch bằng nước cất ở nhiệt độ phòng. Mức tiêu thụ nước là 50 cm^3 dung dịch trên 100 gram Sc_2O_3 (có nghĩa là ở tỷ lệ 1:2 theo trọng lượng).

Sản xuất scandi oxalat

Scandi hydroxit trở thành scandi oxalat bằng cách xử lý chất kết tủa với dung dịch axit oxalic ($H_2C_2O_4$) có nồng độ 100 g/dm^3 ở 70-80°C.

Lọc và rửa scandi oxalat

Scandi oxalat thu được được lọc ở nhiệt độ phòng. Chất kết tủa được rửa bằng nước cất ở tỷ lệ 1:1 (theo trọng lượng) ở nhiệt độ phòng.

Phương pháp để sản xuất Sc_2O_3 được minh họa bằng ví dụ sau đây.

50 g tinh quặng có chứa scandi với thành phần như sau, đơn vị % trọng lượng: Sc_2O_3 - 52,1; TiO_2 - 0,95; Fe_2O_3 - 1,7; ZrO_2 - 2,6; Na_2O - 3,2; CaO - 2,1; Si - 0,4 được cung cấp; được nghiền thành bột nhão trong 840 dm^3 nước, 27 cm^3 axit sunfuric 94% được thêm vào và hòa tan ở 60°C. Chất kết tủa không tan trong axit được loại bỏ khỏi dung dịch và nồng độ natri sunfat trong dung dịch đã lọc được điều chỉnh thành Na_2SO_4 = 250 ± 30 g/dm^3. Quặng nhão thu được bao gồm muối kép của scandi và pha lỏng được duy trì khi được khuấy ở nhiệt độ 70-80°C trong 1 giờ. Sau đó 108,5 g tinh thể muối kép scandi được lọc, 200 dm^3 dung dịch natri sunfat với nồng độ Na_2SO_4 là 250 g/dm^3 được rửa lọc ở nhiệt độ phòng (22 ± 3°C). Các tinh thể muối kép scandi thu được đã được rửa sạch các tạp chất đi kèm trong khe ẩm được hòa tan trong 1032 dm^3 nước ở nhiệt độ 80 ± 5°C. Dung dịch NaOH 45% được thêm vào dung dịch chứa scandi thu được, và scandi hydroxit được kết tủa ở nhiệt độ phòng và dung dịch có độ pH ≥ 6,5 ÷ 7,0. Scandi hydroxit kết tủa được tách ra từ dung dịch mẹ làm kết tủa bằng cách lọc, hydroxit có trọng lượng là 203 g đã được rửa lọc bằng 100 dm^3 nước sau đó được thêm vào 550 dm^3 dung dịch axit oxalic với nồng độ $H_2C_2O_4$ là 100 g/dm^3. Quặng nhão thu được bao gồm pha lỏng và scandi oxalat được duy

trì ở nhiệt độ 70-80°C, sau đó được lọc, scandi oxalat được rửa bằng nước, sấy khô ở 120°C trong 2 giờ cho đến khi đạt được trọng lượng không đổi và nung ở 850°C trong 1 giờ. Thu được scandi oxit với độ tinh khiết 99,5% và sản lượng là 98,3%. Lượng hao hụt scandi đạt 1,7%.

Vậy nên phương pháp đề xuất để sản xuất scandi oxit cho phép đạt được độ tinh khiết tối đa ở mức chi phí tối thiểu.

Yêu cầu bảo hộ

1. Phương pháp sản xuất tinh quặng có chứa scandi từ bùn đỏ, phương pháp này bao gồm lọc bùn đỏ từ pha lỏng, làm nhão lại bánh bùn đỏ bằng dung dịch tuần hoàn natri bicacbonat, sục khí cacbon dioxit vào dung dịch cho đến khi đạt được độ pH ≤ 9, ngâm chiết bùn đỏ vào dung dịch natri bicacbonat, lọc và rửa lọc bánh bùn đỏ bằng nước, hấp phụ scandi từ phần dung dịch đã lọc trên một chất trao đổi ion photphat sau đó dung dịch tuần hoàn được tái chế để làm nhão lại bánh bùn đỏ, giải hấp scandi từ chất trao đổi ion photphat bằng dung dịch soda mạnh ở nhiệt độ cao để thu được chất tẩy giàu scandi, thủy phân chất tẩy ít nhất một giai đoạn để thu được tinh quặng có chứa scandi ở giai đoạn thứ hai, đặc trưng ở chỗ quá trình ngâm chiết cacbon hóa bùn đỏ được tiến hành ít nhất là trong một giai đoạn bằng một dung dịch hỗn hợp của natri cacbonat và natri bicacbonat, scandi được hấp phụ từ dung dịch thu được có chứa scandi trên nền chất trao đổi ion có chứa photpho, scandi được giải hấp từ pha hữu cơ của chất trao đổi ion bằng dung dịch natri cacbonat để thu được scandi thương mại tái tạo, từ đó tinh quặng scandi được kết tủa, trong đó hàm lượng Sc_2O_3 chiếm tối thiểu 15% trọng lượng (về mặt chất khô), hàm lượng TiO_2 chiếm không quá 3% trọng lượng (về mặt chất khô), hàm lượng ZrO_2 chiếm không quá 15% trọng lượng (về mặt chất khô), và trong đó scandi trong tinh quặng là dưới dạng hỗn hợp của hydroxit $Sc(OH)_3$ và muối kiềm $ScOHCO_3 \times 4H_2O$.

2. Phương pháp theo điểm 1, đặc trưng ở chỗ bùn đỏ được ngâm chiết cacbon hoá ở nhiệt độ 60-100°C, tốt nhất là ở 80-85°C.

3 Phương pháp theo điểm 1, đặc trưng ở chỗ nồng độ $Na_2O_{tổng}$ trong dung dịch với hỗn hợp natri cacbonat và bicacbonat là ≥ 60 g/dm^3, tốt nhất là 65-75 g/dm^3, trong đó Na_2O bicacbonat chiếm 50-100% của $Na_2O_{tổng}$.

4. Phương pháp theo điểm 1, đặc trưng ở chỗ scandi được hấp phụ từ dung dịch thu được có chứa scandi trên nền chất trao đổi ion có chứa photpho ở nhiệt độ 40-100°C.

5. Phương pháp theo điểm 1, đặc trưng ở chỗ scandi được giải hấp từ pha hữu cơ của chất trao đổi ion bằng dung dịch natri cacbonat với nồng độ Na_2CO_3 là 160-450 g/dm^3 ở nhiệt độ 20-80°C.

6. Phương pháp theo điểm 1, đặc trưng ở chỗ tinh quặng chứa scandi được kết tủa trong hai giai đoạn, trong đó ở giai đoạn thứ nhất, các thành phần tạp chất được kết tủa ở độ pH là 10,5-12,0 và nhiệt độ 60-80°C và tách ra dưới dạng kết tủa từ scandi thương mại tái tạo, và ở giai đoạn thứ hai, tinh quặng scandi đó được kết tủa ở độ pH là 12,5-13,5 và ở nhiệt độ 70-80°C.

7. Phương pháp theo điểm 1, đặc trưng ở chỗ dung dịch thu được từ quá trình ngâm chiết cacbon hóa bùn đỏ, ngay khi scandi được hấp phụ từ dung dịch thu được đó, được sục khí bằng hỗn hợp khí- không khí có chứa CO_2 ở 30-40°C và được tái chế để ngâm chiết cacbon hóa một mẻ bùn đỏ mới.

8. Phương pháp theo điểm 1, đặc trưng ở chỗ tỷ lệ trọng lượng giữa Sc_2O_3 và TiO_2 trong tinh quặng còn được điều chỉnh đến tối thiểu là 5:1 (theo trọng lượng).

9. Phương pháp theo điểm 1, đặc trưng ở chỗ tỷ lệ trọng lượng giữa Sc_2O_3 và ZrO_2 trong tinh quặng được điều chỉnh đến tối thiểu là 1,5 (theo trọng lượng).

10. Phương pháp sản xuất scandi oxit có độ tinh khiết cao, phương pháp này bao gồm hòa tan tinh quặng có chứa scandi trong axit sunfuric, loại bỏ chất kết tủa không tan trong axit, làm kết tủa scandi, lọc, rửa, sấy khô và nung để thu được kết tủa scandi oxit, đặc trưng bởi hàm lượng Sc_2O_3 trong tinh quặng có chứa scandi chiếm tối thiểu 15% trọng lượng (về mặt chất khô), hàm lượng TiO_2 chiếm không quá 3% trọng lượng (về mặt chất khô), hàm lượng ZrO_2 chiếm không quá 15% trọng lượng (về mặt chất khô), và scandi trong tinh quặng là dưới dạng hỗn hợp của hydroxit $Sc(OH)_3$ và muối kiềm $ScOHCO_3 \times 4H_2O$, trong đó, một khi chất kết tủa không tan trong axit được loại bỏ, scandi từ phần dung dịch đã lọc bị kết tủa bởi natri sunfat dưới dạng muối kép của natri và scandi sunfat được lọc ra, kết tủa thu được được rửa bằng dung dịch natri sunfat, muối kép được hòa tan trong nước và scandi hydroxit bị kết tủa bởi xút, sau đó bánh được lọc, rửa và cho vào dung dịch axit oxalic để scandi trở thành scandi oxalat bằng axit oxalic, scandi oxalat được lọc ra, rửa bằng nước, và được nung để sản xuất ra scandi oxit với độ tinh khiết xấp xỉ 99% trọng lượng.

11. Phương pháp theo điểm 10, đặc trưng ở chỗ scandi oxalat được nung ở nhiệt độ không thấp hơn 650°C.

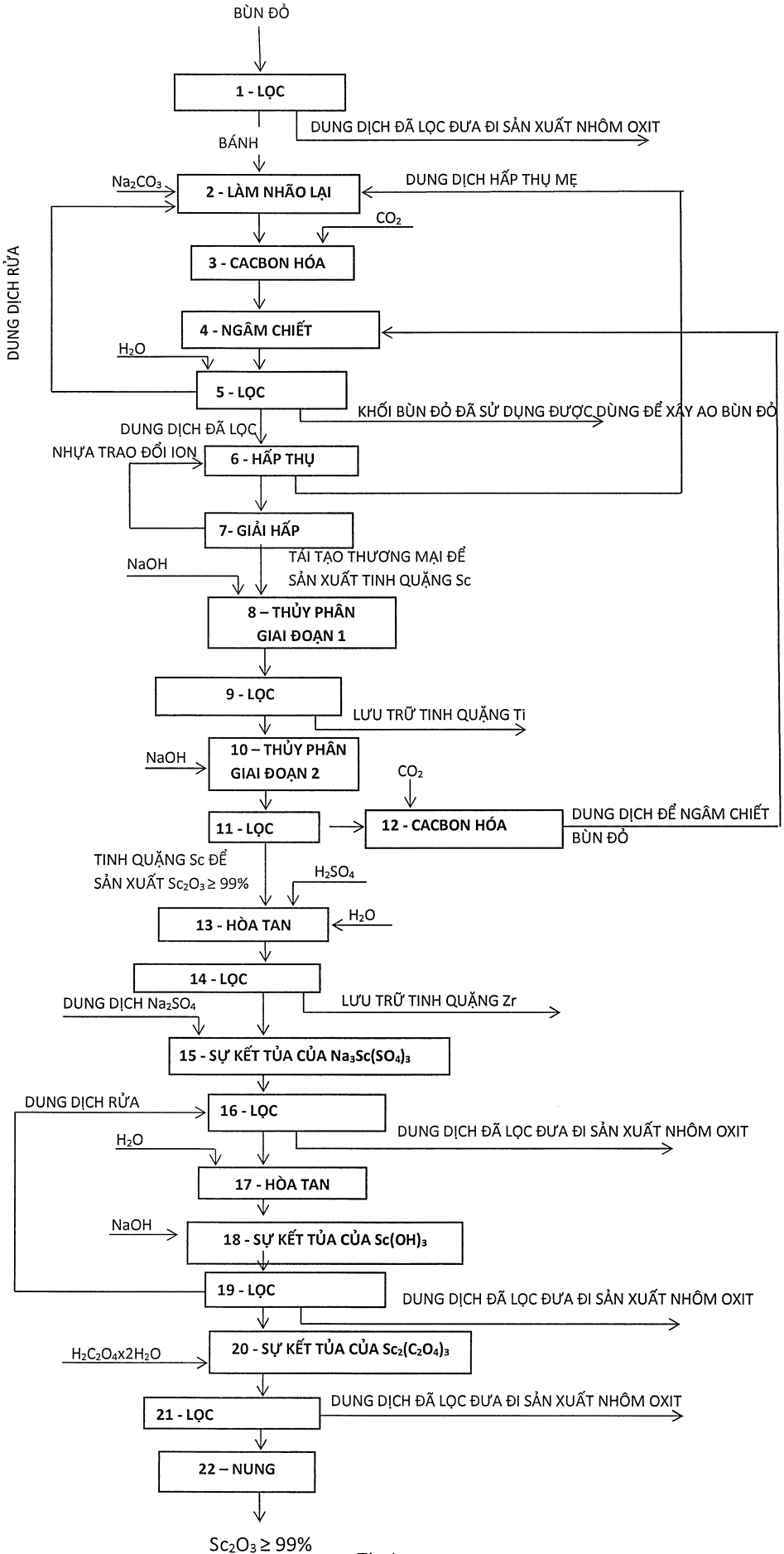
BÙN ĐỎ
1 - LỌC
DUNG DỊCH ĐÃ LỌC ĐƯA ĐI SẢN XUẤT NHÔM OXIT
BÁNH
Na_2CO_3
2 - LÀM NHÃO LẠI
DUNG DỊCH HẤP THỤ MỆ
CO_2
3 - CACBON HÓA
DUNG DỊCH RỬA
4 - NGÂM CHIẾT
H_2O
5 - LỌC
KHỐI BÙN ĐỎ ĐÃ SỬ DỤNG ĐƯỢC DÙNG ĐỂ XÂY AO BÙN ĐỎ
DUNG DỊCH ĐÃ LỌC
NHỰA TRAO ĐỔI ION
6 - HẤP THỤ
7- GIẢI HẤP
NaOH
TÁI TẠO THƯƠNG MẠI ĐỂ
SẢN XUẤT TINH QUẶNG Sc
8 – THỦY PHÂN
GIAI ĐOẠN 1
9 - LỌC
LƯU TRỮ TINH QUẶNG Ti
NaOH
10 – THỦY PHÂN
GIAI ĐOẠN 2
CO_2
11 - LỌC
12 - CACBON HÓA
DUNG DỊCH ĐỂ NGÂM CHIẾT
BÙN ĐỎ
TINH QUẶNG Sc ĐỂ
SẢN XUẤT $Sc_2O_3 \geq 99\%$
H_2SO_4
13 - HÒA TAN
H_2O
14 - LỌC
DUNG DỊCH Na_2SO_4
LƯU TRỮ TINH QUẶNG Zr
15 - SỰ KẾT TỦA CỦA $Na_3Sc(SO_4)_3$
DUNG DỊCH RỬA
16 - LỌC
DUNG DỊCH ĐÃ LỌC ĐƯA ĐI SẢN XUẤT NHÔM OXIT
H_2O
17 - HÒA TAN
NaOH
18 - SỰ KẾT TỦA CỦA $Sc(OH)_3$
19 - LỌC
DUNG DỊCH ĐÃ LỌC ĐƯA ĐI SẢN XUẤT NHÔM OXIT
$H_2C_2O_4x2H_2O$
20 - SỰ KẾT TỦA CỦA $Sc_2(C_2O_4)_3$
21 - LỌC
DUNG DỊCH ĐÃ LỌC ĐƯA ĐI SẢN XUẤT NHÔM OXIT
22 – NUNG
$Sc_2O_3 \geq 99\%$

Fig.1