



(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)



1-0026346

(51)⁷ C22B 1/02; C22B 59/00; C22B 3/10

(13) B

(21) 1-2015-01139

(22) 29/09/2013

(86) PCT/CN2013/084600 29/09/2013

(87) WO/2014/048385 A1 03/04/2014

(30) 201210375552.1 29/09/2012 CN

(45) 25/11/2020 392

(43) 25/08/2015 329A

(73) GRIREM ADVANCED MATERIALS CO., LTD (CN)

No. 2, Xijiekouwai Street, Beijing 100088, P.R China

(72) WANG, Liangshi (CN); LONG, Zhiqi (CN); CUI, Dali (CN); HUANG, Xiaowei (CN); YU, Ying (CN); XU, Yang (CN); FENG, Xingliang (CN).

(74) Công ty TNHH Sở hữu trí tuệ ALNGUYEN (ALNGUYEN IP CO.,LTD.)

(54) PHƯƠNG PHÁP THU HỒI CÁC NGUYÊN TỐ ĐẤT HIẾM VÀ NGUYÊN TỐ FLO TRONG QUY TRÌNH XỬ LÝ BASTNEZIT

(57) Sáng chế đề xuất phương pháp thu hồi hoàn toàn các nguyên tố đất hiếm và nguyên tố flo trong quy trình xử lý bastnezit. Phương pháp này bao gồm các bước: nung oxy hóa bastnezit, và ngâm chiết hỗn hợp đã được nung bằng cách sử dụng axit clohydric, bổ sung chất tăng xúc tác nung vào bastnezit trong quá trình nung; và/hoặc trong quá trình ngâm chiết có sử dụng axit clohydric, bổ sung chất tăng xúc tác ngâm chiết vào hỗn hợp, thu dung dịch clorua đất hiếm chứa lượng rất nhỏ nguyên tố xeri và phần cặn giàu xeri chứa nguyên tố flo; và tách và thu hồi florua đất hiếm từ phần cặn giàu xeri. Phương pháp này giúp làm giảm đáng kể mức tiêu thụ nguyên liệu hóa học thô và do đó làm giảm đáng kể sự ô nhiễm môi trường và giá thành sản xuất. Phương pháp này giảm được nhiều bước của quy trình, chẳng hạn như các bước tách pha rắn-lỏng và các bước tương tự, làm đơn giản hóa quy trình thu hồi các các nguyên tố đất hiếm và nguyên tố flo, giảm thao tác quy trình, giảm hao hụt đất hiếm và cải thiện tỷ lệ thu hồi đất hiếm, đặc biệt là tỷ lệ thu hồi các đất hiếm hóa trị cao không chứa xeri được ngâm chiết bằng axit clohydric. Nguyên tố flo không bị xả thải trong toàn bộ quy trình, và phương pháp này có các điểm đặc trưng là tiêu thụ năng lượng ở mức thấp và đạt hiệu suất cao.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến lĩnh vực thủy luyện kim đất hiếm, và cụ thể hơn là đề cập đến phương pháp thu hồi hoàn toàn các nguyên tố đất hiếm và nguyên tố flo trong quy trình xử lý bastnezit.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Bastnezit là trữ lượng khoáng sản đất hiếm lớn nhất trên thế giới, được khai thác và sử dụng ở khắp nơi trên thế giới. Bastnezit cung cấp gần 70% các nguyên liệu đất hiếm thô, và chúng chứa rất nhiều flo. Trung Quốc, một quốc gia giàu đất hiếm, có rất nhiều tài nguyên bastnezit. Ví dụ, huyện mỏ Bayan Obo ở Nội Mông, huyện mỏ đất hiếm Mianning ở Tứ Xuyên, khu khai thác mỏ đất hiếm Weishan ở Sơn Đông và các vùng tương tự. Những nơi này có trữ lượng đất hiếm nhiều và chủ yếu chứa bastnezit. Sản xuất đất hiếm ở Trung Quốc đáp ứng được 95% nhu cầu đất hiếm toàn cầu. Bastnezit ở Tứ Xuyên là mỏ đất hiếm lớn thứ hai ở Trung Quốc, và công nghiệp luyện và tách bastnezit ở Tứ Xuyên đã có lịch sử tới 20 năm. Trong những năm 1990, công nghệ xử lý quặng đất hiếm hỗn hợp Baotou, bao gồm quy trình nung oxy hóa và quy trình ngâm chiết có sử dụng axit sulfuric, đã được giới thiệu ở Tứ Xuyên; bastnezit được nấu chảy để thu được dung dịch đất hiếm sulfat chứa nguyên tố flo và xeri hóa trị bốn, sau đó dung dịch đất hiếm sulfat thu được được đưa vào xử lý kết tủa kép sulfat, xử lý kiềm và hòa tan có sử dụng axit để chiết tách các clorua đất hiếm giàu xeri và các clorua đất hiếm chứa lượng nhỏ xeri. Công nghệ này có quy trình dài bao gồm nhiều bước tách rắn-lỏng, trong khi tỷ lệ thu hồi đất hiếm chỉ đạt khoảng 70%. Phương pháp hóa học gồm nung oxy hóa và ngâm chiết bằng axit clohydric đã được phát triển thành công năm 2000 trên cơ sở công nghệ nấu chảy nguyên liệu từ mỏ đất hiếm vùng Mountain Pass. Các quy trình chính của phương pháp hóa học này bao gồm quy trình nung oxy hóa, quy trình ngâm

chiết có sử dụng axit clohydric, quy trình phân hủy kiềm và quy trình ngâm chiết xeri có sử dụng axit clohydric, và phương pháp hóa học này có thể tạo ra hàm lượng CeO_2 đến 98% và các clorua đất hiếm chứa lượng nhỏ xeri. Bằng cách sử dụng phương pháp này, 30~35% các oxit đất hiếm (rare earth oxides - REO) có thể được hòa tan trực tiếp từ các chất khoáng qua quy trình nung oxy hóa và quy trình ngâm chiết có sử dụng axit clohydric. Các clorua đất hiếm chứa lượng nhỏ xeri có thể được thu hồi trực tiếp, và tổng tỷ lệ thu hồi đất hiếm lên đến 93%. Lượng lớn các đất hiếm không chứa xeri có giá trị cao phân tán vào phần cặn giàu xeri sau khi bastnezit được xử lý sử dụng phương pháp này, dẫn đến làm giảm giá trị sử dụng của các nguyên tố có giá trị cao; vì lý do này, các bước phân hủy kiềm, bước rửa, bước ngâm chiết có sử dụng axit clohydric và các bước tương tự cần phải được khắc phục. Việc tận thu triệt để được tài nguyên flo liên quan chưa từng có trong các quy trình xử lý bastnezit hiện có; và nguyên tố flo phân tán vào phần cặn giàu xeri trong quy trình ngâm chiết có sử dụng axit clohydric và sau đó hoàn toàn phân tán vào nước thải cùng với việc chuyển đổi kiềm, do đó càng gây khó khăn cho việc loại trừ sự ô nhiễm môi trường. Nước thải chứa flo thường được xử lý bằng cách sử dụng vôi hoặc canxi hydroxit; lượng lớn dư lượng chất thải canxi florua là kết quả từ quy trình này, do đó gây khó khăn cho quy trình tiếp theo. Hơn nữa, tác dụng của việc loại flo từ nước thải bị hạn chế ở điều kiện bazơ mạnh, và sự phát tán nguyên tố flo có trong nước thải khó đáp ứng được chuẩn phát tán (dưới 10ppm), và điều này đã và đang trở thành một vấn đề về môi trường, gây cản trở sự phát triển của ngành công nghiệp đất hiếm ở Trung Quốc, đặc biệt là, ở Tứ Xuyên.

Học viện Changchun thuộc Viện Khoa học Hóa học Ứng dụng, Viện Nghiên cứu chung về Kim loại màu và các viện nghiên cứu khác trong những năm gần đây đã và đang cố gắng phát triển công nghệ luyện kim xanh cơ bản để giải quyết vấn đề tận thu được hoàn toàn các nguyên tố thori và flo sinh ra trong quá trình tách chiết. Với công nghệ xanh, tất cả xeri hóa trị bốn, thori và flo đều phân tán vào dung dịch đất hiếm sulfat trong quá trình nung oxy hóa và quá trình ngâm chiết có sử dụng axit sulfuric, sau đó xeri, thori và flo và các nguyên

tô đất hiếm hóa trị ba được tách và chiết ra từ dung dịch đất hiếm sulfat sử dụng một công nghệ tách chiết bước hoặc nhiều bước. Cốt lõi của công nghệ xanh là giải quyết được vấn đề tận thu được flo và thu được sản phẩm thori sạch bằng cách tạo ra xeri florua hoặc cryolit trong quy trình chiết tách. Mặc dù công nghệ này đã được đưa vào thử nghiệm công nghiệp, việc áp dụng công nghệ mới trên quy mô lớn vẫn còn bị hạn chế do việc phải đầu tư ban đầu cao và giá thành sản xuất cao, đặc biệt là không có nhu cầu đối với thori sạch.

Đơn yêu cầu cấp patent Trung Quốc số 200610114588.9 đề cập đến phương pháp phân hủy bastnezit. Theo giải pháp của đơn sáng chế này, bastnezit và các cacbonat được trộn theo tỷ lệ giữa các đất hiếm không chứa xeri có trong bastnezit và xeri có trong cacbonat là từ 1:0,5 đến 1:2. Hỗn hợp được nung; lượng lớn xeri cacbonat được bổ sung vào làm đông flo có trong bastnezit. Sau đó, xeri và các nguyên tố đất hiếm không chứa xeri được tách ra bằng cách sử dụng phương pháp ngâm chiết axit, và cuối cùng lưu lại trong phần cặn giàu xeri ở dạng đông đặc. Flo không được thu hồi theo công nghệ này. Ngoài ra, vì đưa vào lượng lớn chất tăng xúc tác nung là các cacbonat đất hiếm sẽ khiến cho quá trình nung khoáng chất trở nên quá tải, làm kéo dài quá trình hòa tan axit, chiết tách và kết tủa đất hiếm, mức tiêu thụ axit và kiềm tăng, dẫn đến việc tăng giá thành sản xuất.

Phương pháp sản xuất clorua đất hiếm chứa lượng nhỏ xeri và xeri florua theo quy trình một bước được đề cập trong đơn yêu cầu cấp patent Trung Quốc số 200810046146.4. Theo đơn yêu cầu cấp patent này, đất hiếm hàm lượng cao đã được oxy hóa qua quá trình nung nóng được hòa tan một cách có chọn lọc sử dụng axit clohydric loãng; sau đó chất oxy hóa mạnh như axit sulfuric, axit nitric, axit percloric hoặc permanganat kali được bổ sung vào để thực hiện quy trình ngâm chiết có xúc tác sao cho xeri phản ứng với ion flo để tạo ra xeri florua, và xeri florua được tạo ra phân tán vào chất thải. Phương pháp này bỏ qua bước chuyển đổi kiềm, bước rửa và hòa tan axit clohydric; và hạn chế hoặc loại bỏ được sự ô nhiễm nước gây ra bởi flo quá trình flo đóng rắn trong chất thải. Tuy nhiên, việc bổ sung chất oxy hóa mạnh dẫn đến việc giải phóng khí clo vì sự oxy

hóa axit clohydric, dẫn đến sự ô nhiễm môi trường, làm suy giảm sản lượng và các điều kiện sản xuất, giảm lượng axit clohydric được sử dụng hiệu quả do đó làm tăng mức tiêu thụ axit.

Phương pháp hoạt hóa, ngâm chiết và phân hủy bastnezit được đề cập trong đơn yêu cầu cấp patent Trung Quốc số 201010517433.6. Theo đơn yêu cầu cấp patent này, bastnezit được nung và được hoạt hóa ở nhiệt độ dưới 400°C, và được ngâm chiết có sử dụng axit clohydric và được lọc. Sau đó, dịch lọc được hòa với các hydroxit đất hiếm vào để loại tạp chất, chẳng hạn như sắt và thori. Vì các chất khoáng không được phân hủy hoàn toàn sau khi bastnezit được nung ở nhiệt độ thấp, do đó hiệu suất ngâm chiết đất hiếm thấp, và mặc dù hàm lượng flo sinh ra từ quy trình ngâm chiết là lớn hơn 95%, các florua này không hoàn toàn phân hủy được hết bastnezit. Do vậy, chất thải sinh ra từ quy trình ngâm chiết được xử lý qua quy trình chuyển đổi sử dụng natri hydroxit kiềm, rửa để loại flo sử dụng axit clohydric nhằm thu hồi các đất hiếm. Việc xử lý này đòi hỏi phải cho bay hơi chất lỏng kiềm chứa flo để thu hồi nguyên tố flo. Toàn bộ quy trình gồm các bước tách pha rắn-lỏng; đồng thời, vẫn cần sử dụng công nghệ gồm quy trình ngâm chiết có sử dụng axit clohydric, quy trình chuyển đổi kiềm và quy trình ngâm chiết có sử dụng axit clohydric. Do vậy, phương pháp này có nhược điểm là tiêu thụ nhiều vật liệu hóa học, nhiều năng lượng và cần nhiều chi phí cho việc bảo vệ môi trường.

Các công nghệ nêu trên có ưu điểm là đầu tư thấp và giá thành sản xuất tương đối thấp, nhưng có nhược điểm là độ tinh khiết của sản phẩm thấp và nhiều khó khăn trong việc thu hồi thori và flo phân tán vào chất thải rắn và nước thải, dẫn đến lãng phí tài nguyên và làm ô nhiễm môi trường. Với mục đích tăng cường bảo vệ tài nguyên và môi trường, “Các Tiêu chuẩn Khí thải của các Chất thải Gây ô nhiễm trong ngành Công nghiệp Đất hiếm” đã được Bộ Môi trường Trung Quốc xây dựng và đã chính thức có hiệu lực từ ngày 01/10/2011. Công nghệ được sử dụng rộng rãi, bao gồm quy trình ngâm chiết có sử dụng axit clohydric, quy trình chuyển đổi kiềm và quy trình ngâm chiết có sử dụng axit clohydric có thể khó đáp ứng được các yêu cầu mới về môi trường được quy

định theo các tiêu chuẩn mới về khí thải của các chất thải gây ô nhiễm trong ngành công nghiệp đất hiếm, và các doanh nghiệp cần phải tăng đầu tư cho cơ sở hạ tầng bảo vệ môi trường cũng như các quy trình xử lý bảo vệ môi trường.

Do đó, cần khẩn trương phát triển công nghệ sạch, và có khả năng thu hồi hoàn toàn đất hiếm và nguyên tố flo bằng một quy trình kỹ thuật đơn giản với giá thành sản xuất thấp.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế đề xuất phương pháp thu hồi hoàn toàn các nguyên tố đất hiếm và nguyên tố flo trong quy trình xử lý bastnezit, phương pháp có ưu điểm là giảm giá thành sản xuất, tăng giá trị sản phẩm, rút ngắn công đoạn kỹ thuật, giảm công đoạn sản xuất và loại trừ việc xả nước thải chứa flo, và sử dụng triệt để các tài nguyên chứa flo, đạt tỷ lệ cao trong việc thu hồi đất hiếm, đặc biệt là tỷ lệ cao trong việc thu hồi đất hiếm không chứa xeri có giá trị cao.

Để đạt được mục đích trên, theo một khía cạnh của sáng chế, phương pháp thu hồi hoàn toàn các nguyên tố đất hiếm và nguyên tố flo theo quy trình xử lý bastnezit được đề xuất, bao gồm các bước: nung oxy hóa bastnezit, và ngâm chiết hỗn hợp đã được nung có sử dụng axit clohydric, bổ sung chất tăng xúc tác nung vào bastnezit trong quá trình nung; và/hoặc trong quá trình ngâm chiết có sử dụng axit clohydric, bổ sung chất tăng xúc tác ngâm chiết vào hỗn hợp; thu dung dịch clorua đất hiếm chứa lượng rất nhỏ nguyên tố xeri và phần cặn giàu xeri chứa nguyên tố flo, và tách và thu hồi các florua đất hiếm từ phần cặn giàu xeri.

Hơn nữa, theo phương pháp thu hồi hoàn toàn các nguyên tố đất hiếm và nguyên tố flo trong quy trình xử lý bastnezit của sáng chế, chất tăng xúc tác nung ít nhất là một trong số các chất natri sulfat, kali sulfat, magie sulfat, amoni sulfat, nhôm sulfat, các đất hiếm sulfat, xeri amoni nitrat, xeri (IV) nitrat, nhôm nitrat, nhôm clorua, natri florua, kali florua, amoni florua và nhôm florua.

Hơn nữa, theo phương pháp thu hồi hoàn toàn các nguyên tố đất hiếm và

nguyên tố flo trong quy trình xử lý bastnezit của sáng chế, chất tăng xúc tác nung ít nhất là một trong số các chất natri sulfat, kali sulfat, magie sulfat, amoni sulfat, nhôm sulfat và các đất hiếm sulfat, và tốt hơn là magie sulfat, nhôm sulfat và/hoặc các đất hiếm sulfat.

Hơn nữa, theo phương pháp thu hồi hoàn toàn các nguyên tố đất hiếm và nguyên tố flo trong quy trình xử lý bastnezit của sáng chế, chất tăng xúc tác nung ít nhất là một trong số các chất xeri amoni nitrat, xeri (IV) nitrat và xeri sulfat, và tốt hơn là xeri (IV) nitrat và/hoặc xeri sulfat.

Hơn nữa, theo phương pháp thu hồi hoàn toàn các nguyên tố đất hiếm và nguyên tố flo trong quy trình xử lý bastnezit của sáng chế, chất tăng xúc tác nung ít nhất là một trong số các chất nhôm nitrat, nhôm clorua và nhôm sulfat, và tốt hơn là nhôm nitrat và/hoặc nhôm sulfat.

Hơn nữa, theo phương pháp thu hồi hoàn toàn các nguyên tố đất hiếm và nguyên tố flo trong quy trình xử lý bastnezit của sáng chế, chất tăng xúc tác nung ít nhất là một trong số các chất natri florua, kali florua, amoni florua và nhôm florua, và tốt hơn là natri florua và/hoặc nhôm florua.

Hơn nữa, theo phương pháp thu hồi hoàn toàn các nguyên tố đất hiếm và nguyên tố flo trong quy trình xử lý bastnezit của sáng chế, lượng chất tăng xúc tác nung là từ khoảng 0,01% đến khoảng 5%, và tốt hơn là từ khoảng 0,1% đến khoảng 3%, khối lượng của bastnezit.

Hơn nữa, theo phương pháp thu hồi hoàn toàn các nguyên tố đất hiếm và nguyên tố flo trong quy trình xử lý bastnezit của sáng chế, chất tăng xúc tác ngâm chiết ít nhất là một trong số các chất natri sulfat, kali sulfat, magie sulfat, amoni sulfat, nhôm sulfat, các đất hiếm sulfat, xeri amoni nitrat, xeri (IV) nitrat, nhôm nitrat, nhôm clorua, natri florua, kali florua, amoni florua và nhôm florua. Hơn nữa, theo phương pháp thu hồi hoàn toàn các nguyên tố đất hiếm và nguyên tố flo trong quy trình xử lý bastnezit của sáng chế, chất tăng xúc tác ngâm chiết ít nhất là một trong số các chất natri sulfat, kali sulfat, magie sulfat, amoni sulfat, nhôm sulfat và các đất hiếm sulfat, và tốt hơn ít nhất là một trong số các chất

magie sulfat, nhôm sulfat và các đất hiếm sulfat.

Hơn nữa, theo phương pháp thu hồi hoàn toàn các nguyên tố đất hiếm và nguyên tố flo trong quy trình xử lý bastnezit của sáng chế, chất tăng xúc tác ngâm chiết ít nhất là một trong số các chất xeri amoni nitrat, xeri (IV) nitrat và xeri sulfat, và tốt hơn là xeri (IV) nitrat và/hoặc xeri sulfat.

Hơn nữa, theo phương pháp thu hồi hoàn toàn các nguyên tố đất hiếm và nguyên tố flo trong quy trình xử lý bastnezit của sáng chế, chất tăng xúc tác ngâm chiết ít nhất là một trong số các chất nhôm nitrat, nhôm clorua và nhôm sulfat, và tốt hơn là nhôm nitrat và/hoặc nhôm sulfat.

Hơn nữa, theo phương pháp thu hồi hoàn toàn các nguyên tố đất hiếm và nguyên tố flo trong quy trình xử lý bastnezit của sáng chế, chất tăng xúc tác ngâm chiết ít nhất là một trong số các chất natri florua, kali florua, amoni florua và nhôm florua, và tốt hơn là natri florua và/hoặc nhôm florua.

Hơn nữa, theo phương pháp thu hồi hoàn toàn các nguyên tố đất hiếm và nguyên tố flo trong quy trình xử lý bastnezit, lượng chất tăng xúc tác ngâm chiết là từ khoảng 0,01% đến khoảng 5%, và tốt hơn là từ khoảng 0,1% đến khoảng 3%, khối lượng của bastnezit.

Hơn nữa, theo phương pháp thu hồi hoàn toàn các nguyên tố đất hiếm và nguyên tố flo trong quy trình xử lý bastnezit của sáng chế, bastnezit được nung oxy hóa trong thời gian từ khoảng 0,5 giờ đến khoảng 5 giờ ở nhiệt độ được kiểm soát từ 350°C đến khoảng 600 °C, và tốt hơn là từ 1 giờ đến khoảng 5 giờ ở nhiệt độ được kiểm soát từ 400 °C đến khoảng 500 °C.

Hơn nữa, theo phương pháp thu hồi hoàn toàn các nguyên tố đất hiếm và nguyên tố flo trong quy trình xử lý bastnezit của sáng chế, quy trình ngâm chiết có sử dụng axit clohydric được tiến hành ở nhiệt độ từ 20 °C đến khoảng 80 °C, và tốt hơn là từ 35 °C đến khoảng 50 °C.

Theo một khía cạnh khác của sáng chế, phương pháp thu hồi hoàn toàn các nguyên tố đất hiếm và nguyên tố flo trong quy trình xử lý bastnezit được đề xuất, bao gồm: ngâm chiết bastnezit có sử dụng axit clohydric; bổ sung chất tăng xúc

tác ngâm chiết trong quá trình ngâm chiết có sử dụng axit clohydric; thu dung dịch clorua đất hiếm chứa lượng rất nhỏ nguyên tố xeri và phần cặn giàu xeri chứa nguyên tố flo và thu hồi florua đất hiếm từ phần cặn giàu xeri chứa nguyên tố flo.

Hơn nữa, theo phương pháp thu hồi hoàn toàn các nguyên tố đất hiếm và nguyên tố flo trong quy trình xử lý bastnezit của sáng chế, chất tăng xúc tác ngâm chiết ít nhất là một trong số các chất natri sulfat, kali sulfat, magie sulfat, amoni sulfat, nhôm sulfat, các đất hiếm sulfat, xeri amoni nitrat, xeri (IV) nitrat, nhôm nitrat, nhôm clorua, natri florua, kali florua, amoni florua và nhôm florua.

Hơn nữa, theo phương pháp thu hồi hoàn toàn các nguyên tố đất hiếm và nguyên tố flo trong quy trình xử lý bastnezit của sáng chế, chất tăng xúc tác ngâm chiết ít nhất là một trong số các chất natri sulfat, kali sulfat, magie sulfat, amoni sulfat, nhôm sulfat, các đất hiếm sulfat, xeri amoni nitrat, xeri (IV) nitrat, nhôm nitrat, nhôm clorua, natri florua, kali florua, amoni florua và nhôm florua.

Hơn nữa, theo phương pháp thu hồi hoàn toàn các nguyên tố đất hiếm và nguyên tố flo trong quy trình xử lý bastnezit của sáng chế, chất tăng xúc tác ngâm chiết ít nhất là một trong số các chất natri sulfat, kali sulfat, magie sulfat, amoni sulfat, nhôm sulfat và các đất hiếm sulfat, và tốt hơn ít nhất là một trong số các chất magie sulfat, nhôm sulfat và các đất hiếm sulfat.

Hơn nữa, theo phương pháp thu hồi hoàn toàn các nguyên tố đất hiếm và nguyên tố flo trong quy trình xử lý bastnezit của sáng chế, chất tăng xúc tác ngâm chiết ít nhất là một trong số các chất xeri amoni nitrat, xeri (IV) nitrat và xeri sulfat, và tốt hơn là xeri (IV) nitrat và/hoặc xeri sulfat.

Hơn nữa, theo phương pháp thu hồi hoàn toàn các nguyên tố đất hiếm và nguyên tố flo trong quy trình xử lý bastnezit của sáng chế, chất tăng xúc tác ngâm chiết ít nhất là một trong số các chất nhôm nitrat, nhôm clorua và nhôm sulfat, và tốt hơn là nhôm nitrat và/hoặc nhôm sulfat.

Hơn nữa, theo phương pháp thu hồi hoàn toàn các nguyên tố đất hiếm và nguyên tố flo trong quy trình xử lý bastnezit của sáng chế, chất tăng xúc tác

ngâm chiết ít nhất là một trong số các chất natri florua, kali florua, amoni florua và nhôm florua, và tốt hơn là natri florua và/hoặc nhôm florua.

Hơn nữa, theo phương pháp thu hồi hoàn toàn các nguyên tố đất hiếm và nguyên tố flo trong quy trình xử lý bastnezit, lượng chất tăng xúc tác ngâm chiết là từ khoảng 0,01% đến khoảng 5%, và tốt hơn là từ khoảng 0,1% đến khoảng 3%, khối lượng của bastnezit.

Hơn nữa, theo phương pháp thu hồi hoàn toàn các nguyên tố đất hiếm và nguyên tố flo trong quy trình xử lý bastnezit của sáng chế, quy trình ngâm chiết có sử dụng axit clohydric được tiến hành ở nhiệt độ từ 80 °C đến khoảng 250 °C, và tốt hơn là từ 100 °C đến khoảng 200 °C.

So sánh với công nghệ chủ đạo hiện có gồm các quy trình: quy trình nung oxy hóa, quy trình ngâm chiết có sử dụng axit clohydric, quy trình phân hủy kiềm và quy trình ngâm chiết xeri có sử dụng axit clohydric, quy trình kỹ thuật được đề xuất bởi sáng chế có thể thu được dung dịch clorua đất hiếm chứa lượng rất nhỏ xeri và cải thiện tỷ lệ ngâm chiết đất hiếm từ 35% đến 70% và cao hơn. Tỷ lệ ngâm chiết các đất hiếm không chứa xeri có giá trị cao có trong bastnezit lên đến 98% và cao hơn, mà không cần các bước xử lý biến đổi kiềm, rửa và hòa tan axit clohydric để làm tăng tỷ lệ ngâm chiết các đất hiếm không chứa xeri có giá trị cao. Nhờ vậy, công nghệ được bộc lộ ở đây tiết kiệm được lượng lớn nguyên liệu hóa học thô và giảm được cả sự ô nhiễm môi trường và giá thành sản xuất. Hơn nữa, với việc cắt giảm được các bước quy trình chẳng hạn như các bước tách pha rắn-lỏng, phương pháp được bộc lộ ở đây làm đơn giản hóa dòng tái chế, giảm thao tác quy trình, giảm mất mát đất hiếm và cải thiện tỷ lệ thu hồi các đất hiếm, đặc biệt là tỷ lệ thu hồi các đất hiếm hóa trị cao không chứa xeri. Vì không có nước xả nước thải chứa flo trong toàn bộ quy trình, phương pháp theo sáng chế có đặc tính là tiêu thụ năng lượng thấp và tạo ra lợi nhuận đáng kể cho doanh nghiệp; đồng thời, phương pháp theo sáng chế thu hồi nguyên tố flo có trong bastnezit ở dạng florua đất hiếm, nhờ đó mà có thể sử dụng được triệt để tài nguyên flo.

Bằng cách sử dụng muối cộng làm chất tăng xúc tác ngâm chiết mà không sử dụng các chất oxy hóa mạnh chẳng hạn như axit sulfuric, axit nitric, axit percloric hoặc permanganat kali, phương pháp được đề xuất bởi sáng chế hạn chế được sự giảm dần chất lượng các điều kiện phản ứng cũng như giảm được sự ô nhiễm môi trường gây ra bởi khí clo sinh ra từ phản ứng oxy hóa axit clohydric, và các vấn đề khác chẳng hạn như việc tiêu thụ quá nhiều axit; và bằng cách thu nguyên tố flo có trong tinh quặng đất hiếm ở dạng florua đất hiếm và tách florua đất hiếm từ phần cặn giàu xeri sử dụng phương pháp vật lý giá thành thấp dựa trên sự khác nhau đáng kể giữa các đặc tính vật lý của florua đất hiếm và phần cặn giàu xeri và việc xử lý đơn giản florua đất hiếm đã được tách thành vật liệu đánh bóng, phương pháp được đề xuất bởi sáng chế sử dụng được triệt để nguyên tố flo và nguyên tố xeri.

Chất tăng xúc tác nung được sử dụng trong sáng chế là có lợi hơn cho việc tăng cường nung oxy hóa của bastnezit, và làm giảm nhiệt độ nung, và thúc đẩy phản ứng chuỗi liên quan (hiệu ứng gọn sóng) trong quy trình ngâm chiết tiếp theo.

Mô tả chi tiết sáng chế

Cần lưu ý rằng, các phương án được bộc lộ ở đây và các đặc tính kỹ thuật của chúng có thể được kết hợp với nhau nếu không có mâu thuẫn. Sáng chế được mô tả chi tiết dưới đây bằng việc tham khảo các phương án ưu tiên.

Để đáp ứng nhu cầu thị trường, cần có công nghệ sạch có khả năng thu hồi hoàn toàn đất hiếm và tài nguyên flo. Sáng chế đề xuất phương pháp thu hồi hoàn toàn các nguyên tố đất hiếm và nguyên tố flo trong quy trình xử lý bastnezit, bao gồm: nung oxy hóa bastnezit, ngâm chiết hỗn hợp đã được nung có sử dụng axit clohydric, bổ sung chất tăng xúc tác nung vào bastnezit trong quá trình nung và/hoặc bổ sung chất tăng xúc tác ngâm chiết vào hỗn hợp trong quá trình ngâm chiết có sử dụng axit clohydric; thu dung dịch clorua đất hiếm chứa lượng rất nhỏ nguyên tố xeri và phần cặn giàu xeri chứa nguyên tố flo và tách và thu hồi florua đất hiếm từ phần cặn giàu xeri chứa nguyên tố flo.

Ngoài quy trình nung và quy trình ngâm chiết bằng axit nêu trên, phương pháp thu hồi hoàn toàn các nguyên tố đất hiếm và nguyên tố flo trong quy trình xử lý bastnezit được đề xuất bởi sáng chế còn có thể bao gồm các bước khác đã biết đối với người có trình độ trung bình trong lĩnh vực chuyên ngành; việc áp dụng bất kỳ bước nào được đề cập ở đây trong quy trình xử lý bastnezit đều thuộc phạm vi bảo hộ của sáng chế, và hiển nhiên là, phương pháp thu hồi hoàn toàn các nguyên tố đất hiếm và nguyên tố flo trong quy trình xử lý bastnezit được đề xuất bởi sáng chế có thể không bao gồm các bước khác. Trong trường hợp này, theo phương pháp của sáng chế, bastnezit được nung để oxy hóa, hỗn hợp đã được nung được ngâm chiết có sử dụng axit clohydric, chất tăng xúc tác nung được bổ sung vào trong quá trình nung và/hoặc chất tăng xúc tác ngâm chiết được bổ sung vào hỗn hợp trong quá trình ngâm chiết có sử dụng axit clohydric để thu được dung dịch clorua đất hiếm chứa lượng rất nhỏ nguyên tố xeri và phần cặn giàu xeri chứa nguyên tố flo, và sau đó florua đất hiếm được tách ra từ phần cặn giàu xeri chứa nguyên tố flo.

Chất tăng xúc tác nung và chất tăng xúc tác ngâm chiết có khả năng sử dụng được cho phương pháp được đề xuất bởi sáng chế tốt hơn là, nhưng không bị giới hạn ở, các hợp chất muối vô cơ, và tốt hơn, chất tăng xúc tác nung và chất tăng xúc tác ngâm chiết đều là các hợp chất muối vô cơ.

Tốt hơn là, chất tăng xúc tác nung được sử dụng trong phương pháp theo sáng chế ít nhất là một trong số các chất natri sulfat, kali sulfat, magie sulfat, amoni sulfat, nhôm sulfat, các đất hiếm sulfat, xeri amoni nitrat, xeri (IV) nitrat, nhôm nitrat, nhôm clorua, natri florua, kali florua, amoni florua và nhôm florua.

Tốt hơn nữa là, chất tăng xúc tác nung được sử dụng trong phương pháp là một trong bốn lựa chọn sau: (1) ít nhất là một trong số các chất natri sulfat, kali sulfat, magie sulfat, amoni sulfat, nhôm sulfat và các đất hiếm sulfat, và tốt hơn ít nhất là một trong số các chất magie sulfat, nhôm sulfat và các đất hiếm sulfat; (2) ít nhất là một trong số các chất xeri amoni nitrat, xeri (IV) nitrat và xeri sulfat, và tốt hơn là xeri (IV) nitrat và/hoặc xeri sulfat; (3) ít nhất là một trong số các chất nhôm nitrat, nhôm clorua và nhôm sulfat, và tốt hơn là nhôm nitrat

và/hoặc nhôm sulfat; (4) ít nhất là một trong số các chất natri florua, kali florua, amoni florua và nhôm florua, và tốt hơn là natri florua và/hoặc nhôm florua. Khi chất tăng xúc tác nung chứa nhiều thành phần, các thành phần này có thể được trộn theo tỷ lệ bất kỳ.

Còn tốt hơn nữa là, lượng chất tăng xúc tác nung được sử dụng trong phương pháp có thể được thay đổi tùy theo tỷ lệ của xeri hoặc flo có trong bastnezit. Để tiện cho hoạt động thực tế thông thường, lượng chất tăng xúc tác nung được quy đổi thành phần trăm khối lượng của bastnezit, lượng chất tăng xúc tác nung tốt hơn là từ khoảng 0,01% đến khoảng 5%, và tốt hơn nữa là từ khoảng 0,1% đến khoảng 3% khối lượng bastnezit. Lượng chất tăng xúc tác nung nằm trong khoảng này có tác dụng kích hoạt và cải thiện tốc độ phân hủy các khoáng chất.

Tốt hơn là, trong phương pháp này, chất tăng xúc tác ngâm chiết ít nhất là một trong số các chất natri sulfat, kali sulfat, magie sulfat, amoni sulfat, nhôm sulfat, các đất hiếm sulfat, xeri amoni nitrat, xeri (IV) nitrat, nhôm nitrat, nhôm clorua, natri florua, kali florua, amoni florua và nhôm florua.

Tốt hơn nữa là, chất tăng xúc tác ngâm chiết được sử dụng trong phương pháp này là một trong bốn lựa chọn sau: (1) ít nhất là một trong số các chất natri sulfat, kali sulfat, magie sulfat, amoni sulfat, nhôm sulfat và các đất hiếm sulfat, và tốt hơn ít nhất là một trong số các chất magie sulfat, nhôm sulfat và các đất hiếm sulfat; (2) ít nhất là một trong số các chất xeri amoni nitrat, xeri (IV) nitrat và xeri sulfat, và tốt hơn là xeri (IV) nitrat và/hoặc xeri sulfat; (3) ít nhất là một trong số các chất nhôm nitrat, nhôm clorua và nhôm sulfat, và tốt hơn là nhôm nitrat và/hoặc nhôm sulfat; (4) ít nhất là một trong số các chất natri florua, kali florua, amoni florua và nhôm florua, và tốt hơn là natri florua và/hoặc nhôm florua. Khi chất tăng xúc tác ngâm chiết chứa nhiều thành phần, các thành phần này có thể được trộn theo tỷ lệ bất kỳ.

Còn tốt hơn nữa là, trong phương pháp này, lượng chất tăng xúc tác ngâm chiết có thể được thay đổi theo tỷ lệ phần trăm của xeri hoặc flo có trong

bastnezit; và để tiện cho hoạt động thực tế thông thường, lượng chất tăng xúc tác ngâm chiết được quy đổi thành phần trăm khối lượng của bastnezit, lượng chất tăng xúc tác ngâm chiết tốt hơn là từ khoảng 0,01% đến khoảng 5%, và tốt hơn nữa là từ khoảng 0,1% đến khoảng 3%, khối lượng của bastnezit. Khi được sử dụng với một lượng nằm trong khoảng này, chất tăng xúc tác ngâm chiết có thể tạo ra các ion phối hợp với các ion xeri, ion thori, ion flo và các ion tương tự trong bastnezit tạo thuận lợi cho quá trình ngâm chiết flo, xeri và đất hiếm từ các chất khoáng tạo thành một phản ứng chuỗi (hiệu ứng gợn sóng).

Theo phương pháp được đề xuất bởi sáng chế, các đất hiếm sulfat được sử dụng trong chất tăng xúc tác nung và chất tăng xúc tác ngâm chiết ít nhất là một trong số các hợp chất sulfat của lantan (La), xeri (Ce), praseodym (Pr), neodim (Nd), prometi (Pm), samari (Sm), europi (Eu) gadolini (Gd), tebi (Tb), dysprosi (Dy), holmi (Ho), erbi (Er), tuli (Tm), ytterbi (Yb), lutexi (Lu), scandi (Sc) và ytri (Y).

Theo phương pháp được đề xuất bởi sáng chế, tác dụng của chất tăng xúc tác nung là ở chỗ chất tăng xúc tác nung có thể thâm nhập dễ dàng vào bastnezit trong quá trình nung, và khiến cho các chất khoáng phân hủy được triệt để hơn, tạo thuận lợi cho quá trình ngâm chiết đất hiếm từ nguyên liệu thô trong quá trình ngâm chiết có sử dụng axit clohydric và cải thiện tỷ lệ ngâm chiết đất hiếm, đặc biệt là quá trình ngâm chiết các đất hiếm không chứa xeri có giá trị cao.

Đồng thời, hỗn hợp sinh ra từ quá trình nung bastnezit thường đất hiếm được nung có hàm lượng cao (quặng nung), và tác dụng của chất tăng xúc tác ngâm chiết là muối vô cơ trong quy trình ngâm chiết có sử dụng axit clohydric là như sau:

Trong trường hợp chất tăng xúc tác ngâm chiết là một sulfat, quá trình ngâm chiết xeri hóa trị bốn được thúc đẩy bởi một phức giữa các ion sulfat và các ion xeri hóa trị bốn, sự tồn tại của xeri hóa trị bốn trong dung dịch ngâm chiết tạo thuận lợi cho quá trình ngâm chiết flo từ các chất khoáng để tạo thành phức $[CeF_x]^{4-x}$, và sự có mặt của các ion flo trong dung dịch ngâm chiết lại tạo

thuận lợi cho quá trình ngâm chiết xeri hóa trị bốn, nhờ đó tạo ra một phản ứng chuỗi (hiệu ứng gợn sóng). Ion xeri hóa trị bốn trong phức này được khử dần thành ion xeri hóa trị ba trong điều kiện khử của hệ axit clohydric và cuối cùng tạo thành chất kết tủa xeri florua với ion flo.

Trong trường hợp chất tăng xúc tác ngâm chiết là muối vô cơ chứa xeri hóa trị bốn, sự tồn tại của xeri hóa trị bốn thúc đẩy quá trình ngâm chiết flo từ các chất khoáng, tạo thuận lợi cho quá trình ngâm chiết đất hiếm, nhờ đó cải thiện được tỷ lệ ngâm chiết đất hiếm, đặc biệt là quá trình ngâm chiết các nguyên tố có giá trị cao là các đất hiếm không chứa xeri.

Trong trường hợp chất tăng xúc tác ngâm chiết là muối vô cơ chứa nguyên tố flo, sự có mặt của ion flo tạo thuận lợi cho quá trình ngâm chiết xeri hóa trị bốn, khởi động một phản ứng chuỗi (hiệu ứng gợn sóng) để thúc đẩy quá trình ngâm chiết đất hiếm, xeri hóa trị bốn và nguyên tố flo, sau đó thu được dung dịch clorua đất hiếm chứa lượng rất nhỏ nguyên tố xeri và phần cặn giàu xeri chứa nguyên tố flo, và tiếp theo florua đất hiếm được tách ra và được thu hồi từ phần cặn giàu xeri.

Trong trường hợp chất tăng xúc tác ngâm chiết là muối vô cơ của nhôm, sự có mặt của các ion nhôm tạo thuận lợi cho quá trình ngâm chiết ion flo, nhờ đó cũng khởi động được phản ứng chuỗi nêu trên (hiệu ứng gợn sóng).

Theo phương pháp được đề xuất bởi sáng chế, nhiệt độ nung oxy hóa bastnezit tốt hơn được kiểm soát trong khoảng từ 200 °C đến khoảng 600 °C, bao gồm khoảng từ 200 °C đến khoảng 349 °C và khoảng từ 350 °C đến khoảng 600 °C. Thời gian nung là từ khoảng 0,5 giờ đến khoảng 10 giờ, bao gồm trong khoảng từ 0,5 giờ đến khoảng 5 giờ và hơn 5 giờ, nhưng không quá 10 giờ; tốt hơn là, bastnezit được nung oxy hóa trong thời gian từ khoảng 0,5 giờ đến khoảng 5 giờ ở nhiệt độ được kiểm soát từ 350 °C đến khoảng 600 °C, và tốt hơn là từ 1 giờ đến khoảng 5 giờ ở nhiệt độ được kiểm soát từ 400 °C đến khoảng 500 °C.

Theo phương pháp được đề xuất bởi sáng chế, florua đất hiếm có thể được

tách ra khỏi phần cặn giàu xeri chứa nguyên tố flo sử dụng ít nhất là một trong số các công nghệ tách vật lý sau: tách lốc xoáy thủy lực, tách tuyển nổi và tách từ.

Theo phương pháp được đề xuất bởi sáng chế, các clorua đất hiếm có thể được tách ra khỏi dung dịch clorua đất hiếm thu được chứa lượng nhỏ xeri sử dụng phương pháp chiết tách dung môi.

Đồng thời, để đáp ứng các nhu cầu thị trường, sáng chế cũng đề xuất một công nghệ sạch không nung để thu hồi các nguyên tố đất hiếm và tài nguyên flo. Sáng chế đề xuất phương pháp thu hồi hoàn toàn các nguyên tố đất hiếm và nguyên tố flo trong quy trình xử lý bastnezit, bao gồm: ngâm chiết bastnezit có sử dụng axit clohydric; bổ sung chất tăng xúc tác ngâm chiết trong quá trình ngâm chiết có sử dụng axit clohydric, thu dung dịch clorua đất hiếm chứa lượng rất nhỏ nguyên tố xeri và phần cặn giàu xeri chứa nguyên tố flo và thu hồi florua đất hiếm từ phần cặn giàu xeri chứa nguyên tố flo.

Tốt hơn, trong phương pháp này chất tăng xúc tác ngâm chiết được sử dụng ít nhất là một trong số các chất natri sulfat, kali sulfat, magie sulfat, amoni sulfat, nhôm sulfat, các đất hiếm sulfat, xeri amoni nitrat, xeri (IV) nitrat, nhôm nitrat, nhôm clorua, natri florua, kali florua, amoni florua và nhôm florua.

Tốt hơn nữa, chất tăng xúc tác ngâm chiết được sử dụng trong phương pháp là một trong bốn lựa chọn sau: (1) ít nhất là một trong số các chất natri sulfat, kali sulfat, magie sulfat, amoni sulfat, nhôm sulfat và các đất hiếm sulfat, và tốt hơn ít nhất là một trong số các chất magie sulfat, nhôm sulfat và các đất hiếm sulfat; (2) ít nhất là một trong số các chất xeri amoni nitrat, xeri (IV) nitrat và xeri sulfat, và tốt hơn là xeri (IV) nitrat và/hoặc xeri sulfat; (3) ít nhất là một trong số các chất nhôm nitrat, nhôm clorua và nhôm sulfat, và tốt hơn là nhôm nitrat và/hoặc nhôm sulfat; (4) ít nhất là một trong số các chất natri florua, kali florua, amoni florua và nhôm florua, và tốt hơn là natri florua và/hoặc nhôm florua. Khi chất tăng xúc tác ngâm chiết chứa nhiều thành phần, các thành phần này có thể được trộn theo tỷ lệ bất kỳ.

Còn tốt hơn nữa, trong phương pháp này lượng chất tăng xúc tác ngậm chiết có thể được bổ sung vào theo tỷ lệ của nguyên tố xeri hoặc nguyên tố flo có trong bastnezit; và để tiện cho hoạt động thực tế thông thường, lượng chất tăng xúc tác ngậm chiết được quy đổi thành phần trăm khối lượng so với bastnezit, và lượng chất tăng xúc tác ngậm chiết tốt hơn là từ khoảng 0,01% đến khoảng 5%, và tốt hơn nữa là từ khoảng 0,1% đến khoảng 3% khối lượng bastnezit. Khi được sử dụng với một lượng nằm trong khoảng này, chất tăng xúc tác ngậm chiết có thể tạo ra các ion phối hợp với các ion xeri, ion thori, ion flo và các ion tương tự trong bastnezit, tạo thuận lợi cho quá trình ngậm chiết flo, xeri và các đất hiếm từ các chất khoáng, tạo thành một phản ứng chuỗi (hiệu ứng gợn sóng).

Theo phương pháp được đề xuất bởi sáng chế, các đất hiếm sulfat được sử dụng trong chất tăng xúc tác nung và chất tăng xúc tác ngậm chiết ít nhất là một trong số các hợp chất sulfat của lantan (La), xeri (Ce), praseodym (Pr), neodim (Nd), prometi (Pm), samari (Sm), europi (Eu) gadolini (Gd), tebi (Tb), dysprosi (Dy), holmi (Ho), erbi (Er), tuli (Tm), ytterbi (Yb), lutexi (Lu), scandi (Sc) và ytri (Y).

Đồng thời, theo phương pháp được đề xuất bởi sáng chế bastnezit không được nung, và tác dụng của chất tăng xúc tác ngậm chiết là muối vô cơ trong quy trình ngậm chiết có sử dụng axit clohydric là như sau:

Trong trường hợp chất tăng xúc tác ngậm chiết là một sulfat, quá trình ngậm chiết xeri hóa trị bốn được thúc đẩy bởi một phức giữa ion sulfat và ion xeri hóa trị bốn, sự tồn tại của xeri hóa trị bốn trong dung dịch ngậm chiết tạo thuận lợi cho quá trình ngậm chiết nguyên tố flo từ các chất khoáng để tạo thành phức $[CeF_x]^{4-x}$, sự có mặt của ion flo lại tạo thuận lợi cho quá trình ngậm chiết xeri hóa trị bốn, nhờ đó tạo ra một phản ứng chuỗi (hiệu ứng gợn sóng). Xeri hóa trị bốn trong phức này được khử dần thành xeri hóa trị ba trong điều kiện khử của hệ axit clohydric và cuối cùng tạo thành chất kết tủa xeri florua với ion flo.

Trong trường hợp chất tăng xúc tác ngâm chiết là muối vô cơ chứa xeri hóa trị bốn, sự tồn tại của xeri hóa trị bốn thúc đẩy quá trình ngâm chiết flo từ các chất khoáng, tạo thuận lợi cho quá trình ngâm chiết đất hiếm, nhờ đó cải thiện được tỷ lệ ngâm chiết đất hiếm, đặc biệt là quá trình ngâm chiết các nguyên tố có giá trị cao là các đất hiếm không chứa xeri.

Trong trường hợp chất tăng xúc tác ngâm chiết là muối vô cơ chứa nguyên tố flo, sự có mặt của ion flo tạo thuận lợi cho quá trình ngâm chiết xeri hóa trị bốn khởi động một phản ứng chuỗi (hiệu ứng gợn sóng) để thúc đẩy quá trình ngâm chiết đất hiếm, xeri hóa trị bốn và nguyên tố flo, sau đó thu được dung dịch clorua đất hiếm chứa lượng rất nhỏ nguyên tố xeri và phần cặn giàu xeri chứa nguyên tố flo, và tiếp theo florua đất hiếm được tách ra và được thu hồi từ phần cặn giàu xeri.

Hơn nữa, theo phương pháp thu hồi hoàn toàn các nguyên tố đất hiếm và nguyên tố flo trong quy trình xử lý bastnezit, lượng chất tăng xúc tác ngâm chiết là từ khoảng 0,01% đến khoảng 5%, và tốt hơn là từ khoảng 0,1% đến khoảng 3% khối lượng bastnezit. Khi được sử dụng với một lượng nằm trong khoảng này, chất tăng xúc tác ngâm chiết có thể tạo ra các ion phối hợp với các ion xeri, ion thori, ion flo và các ion tương tự trong bastnezit, tạo thuận lợi cho quá trình ngâm chiết flo, xeri và đất hiếm từ các chất khoáng, tạo thành một phản ứng chuỗi (hiệu ứng gợn sóng).

Hơn nữa, theo phương pháp thu hồi hoàn toàn các nguyên tố đất hiếm và nguyên tố flo trong quy trình xử lý bastnezit, quy trình ngâm chiết có sử dụng axit clohydric được tiến hành ở nhiệt độ từ 80 °C đến khoảng 250 °C, và tốt hơn là từ 100% đến khoảng 200 °C. Khi quy trình ngâm chiết có sử dụng axit clohydric được tiến hành trong khoảng nhiệt độ này, tốc độ phân hủy chất khoáng của bastnezit được cải thiện, và hiệu quả phối hợp của chất tăng xúc tác ngâm chiết có sử dụng axit clohydric với các ion xeri, ion thori, ion flo và các ion tương tự trong bastnezit cũng được cải thiện.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Điểm ưu việt của phương pháp thu hồi hoàn toàn các nguyên tố đất hiếm và nguyên tố flo trong quy trình xử lý bastnezit được đề xuất bởi sáng chế được mô tả dưới đây cùng với việc tham khảo các Ví dụ từ 1 đến 29.

Ví dụ so sánh 1

Nung oxy hóa bastnezit trong thời gian 2 giờ ở nhiệt độ 650 °C và ngâm chiết trong 8 giờ bằng axit clohydric ở nhiệt độ 95 °C để thu được dung dịch clorua đất hiếm chứa lượng rất nhỏ nguyên tố xeri và phần cặn giàu xeri chứa nguyên tố flo, trong đó tổng tỷ lệ đất hiếm ngâm chiết là 33% và tổng tỷ lệ các đất hiếm không chứa xeri có trong bastnezit là 80%, và hàm lượng $CeO_2/TREO$ có trong phần cặn giàu xeri chứa nguyên tố flo là 90% (oxit xeri và tổng lượng các oxit đất hiếm). Để cải thiện tỷ lệ ngâm chiết các đất hiếm không chứa xeri có giá trị cao, xử lý thêm phần cặn giàu xeri chứa nguyên tố flo bằng phương pháp phân hủy kiềm, sau đó hòa tan phần cặn giàu xeri chứa nguyên tố flo đã được xử lý bằng axit clohydric để tạo ra nước thải có tính kiềm chứa nguyên tố flo, và nước thải có tính kiềm cần được xử lý thêm sau đó.

Ví dụ so sánh 2

Nung oxy hóa bastnezit chứa 70% REO trong thời gian 3 giờ ở nhiệt độ 600 °C và được ngâm chiết trong 10 giờ bằng axit clohydric ở nhiệt độ 70 °C, bổ sung axit percloric vào bastnezit trong quá trình ngâm chiết bằng axit clohydric với một lượng bằng 10% khối lượng bastnezit để thu được dung dịch clorua đất hiếm chứa lượng rất nhỏ nguyên tố xeri và phần cặn giàu xeri chứa nguyên tố flo, trong đó tổng tỷ lệ đất hiếm ngâm chiết là 45,3% và tổng tỷ lệ đất hiếm không chứa xeri có trong bastnezit là 82,5%.

Ví dụ 1

Nung oxy hóa bastnezit chứa 65% REO trong thời gian 0,5 giờ ở nhiệt độ 600 °C, bổ sung natri sulfat vào bastnezit làm chất tăng xúc tác nung trong quá trình nung với một lượng bằng 5% khối lượng bastnezit, ngâm chiết bastnezit đã nung trong thời gian 10 giờ bằng axit clohydric ở nhiệt độ 20 °C, bổ sung xeri

sulfat vào bastnezit làm chất tăng xúc tác ngâm chiết, trong quá trình ngâm chiết có sử dụng axit clohydric với một lượng bằng 0,1% khối lượng bastnezit để thu được dung dịch clorua đất hiếm chứa lượng rất nhỏ nguyên tố xeri và phần cặn giàu xeri chứa nguyên tố flo, trong đó tổng tỷ lệ đất hiếm ngâm chiết lên đến 72,3% và tổng tỷ lệ đất hiếm không chứa xeri có trong bastnezit lên đến 98,5%. Hàm lượng $CeO_2 / TREO$ trong phần cặn giàu xeri lên đến 98,4%. Tiến hành tách lỏng xoáy thủy lực đối với phần cặn giàu xeri, sau đó thu được florua đất hiếm và độ tinh khiết của florua đất hiếm là 96,7%, trong đó hàm lượng $CeO_2 / TREO$ của florua đất hiếm là lớn hơn 98%. Tổng tỷ lệ thu hồi đất hiếm phân tán trong florua đất hiếm và các clorua đất hiếm lên đến 98,1%. Nguyên tố natri được đưa vào qua chất tăng xúc tác nung có thể được tách ra khỏi đất hiếm khi tiến hành xử lý chiết tách dung môi đối với các clorua đất hiếm.

Ví dụ 2

Nung oxy hóa bastnezit chứa 65% REO trong thời gian 5 giờ ở nhiệt độ 350 °C, bổ sung nhôm sulfat vào bastnezit làm chất tăng xúc tác nung trong quá trình nung, với một lượng bằng 0,1% khối lượng bastnezit, ngâm chiết bastnezit đã nung trong thời gian 0,5 giờ bằng axit clohydric ở nhiệt độ 80 °C, bổ sung sulfat lantan vào bastnezit làm chất tăng xúc tác ngâm chiết, trong quá trình ngâm chiết có sử dụng axit clohydric với một lượng bằng 5% khối lượng bastnezit để thu được dung dịch clorua đất hiếm chứa lượng rất nhỏ nguyên tố xeri và phần cặn giàu xeri chứa nguyên tố flo, trong đó tổng tỷ lệ đất hiếm ngâm chiết lên đến 70,8% và tổng tỷ lệ đất hiếm không chứa xeri có trong bastnezit lên đến 98,4%. Hàm lượng $CeO_2 / TREO$ trong phần cặn giàu xeri lên đến 97,1%. Sau khi tiến hành tách nổi đối với phần cặn giàu xeri chứa nguyên tố flo, thu được florua đất hiếm và độ tinh khiết của florua đất hiếm là 96,3%. Hàm lượng $CeO_2 / TREO$ của florua đất hiếm là lớn hơn 98%. Tổng tỷ lệ thu hồi đất hiếm phân tán trong florua đất hiếm và các clorua đất hiếm lên đến 98,8%. Nguyên tố nhôm được đưa vào qua chất tăng xúc tác nung có thể được tách ra khỏi các đất hiếm khi tiến hành xử lý chiết tách dung môi đối với các clorua đất hiếm.

Ví dụ 3

Nung oxy hóa bastnezit trong thời gian 2,5 giờ ở nhiệt độ 450°C, bổ sung natri florua vào bastnezit trong quá trình nung làm chất tăng xúc tác nung, với một lượng bằng 1% khối lượng bastnezit, ngâm chiết bastnezit đã nung trong thời gian 5 giờ bằng axit clohydric ở nhiệt độ 50°C, bổ sung nhôm nitrat vào bastnezit làm chất tăng xúc tác ngâm chiết, trong quá trình ngâm chiết có sử dụng axit clohydric với một lượng bằng 2% khối lượng bastnezit để thu được được dung dịch clorua đất hiếm chứa lượng rất nhỏ nguyên tố xeri và phần cặn giàu xeri chứa nguyên tố flo, trong đó tổng tỷ lệ đất hiếm ngâm chiết lên đến 73,1% và tổng tỷ lệ đất hiếm không chứa xeri có trong bastnezit lên đến 99,1%. Hàm lượng $CeO_2 / TREO$ trong phần cặn giàu xeri lên đến 98,7%. Sau khi tiến hành tách từ trên phần cặn giàu xeri chứa nguyên tố flo, thu được florua đất hiếm và độ tinh khiết của florua đất hiếm là 95,3%, trong đó hàm lượng $CeO_2 / TREO$ của florua đất hiếm là lớn hơn 98%. Tổng tỷ lệ thu hồi đất hiếm phân tán trong florua đất hiếm và các clorua đất hiếm lên đến 99,2% và cao hơn. Các nguyên tố không phải là đất hiếm, chẳng hạn như, nguyên tố natri và nguyên tố nhôm, được đưa vào qua chất tăng xúc tác nung hoặc chất tăng xúc tác ngâm chiết có thể được tách ra khỏi các đất hiếm khi tiến hành xử lý chiết tách dung môi đối với các clorua đất hiếm.

Ví dụ 4

Nung oxy hóa bastnezit chứa 50% REO trong thời gian 3 giờ ở nhiệt độ 500°C, bổ sung xeri sulfat vào bastnezit làm chất tăng xúc tác nung trong quá trình nung, với một lượng bằng 1,5% khối lượng bastnezit, ngâm chiết bastnezit đã nung trong thời gian 6 giờ ở nhiệt độ 60°C bằng axit clohydric, bổ sung nitrat xeri vào bastnezit làm chất tăng xúc tác ngâm chiết, trong quá trình ngâm chiết có sử dụng axit clohydric với một lượng bằng 2,5% khối lượng bastnezit để thu được dung dịch clorua đất hiếm chứa lượng rất nhỏ nguyên tố xeri và phần cặn giàu xeri chứa nguyên tố flo. Tỷ lệ ngâm chiết các đất hiếm lên đến 76,4% và tổng tỷ lệ đất hiếm không chứa xeri có trong bastnezit lên đến 98,7%. Hàm lượng $CeO_2 / TREO$ trong phần cặn giàu xeri lên đến 99%. Sau khi tiến hành

tách lóc xoáy thủy lực đối với phần cặn giàu xeri chứa nguyên tố flo, thu được florua đất hiếm và độ tinh khiết của florua đất hiếm là trên 96,8%, hàm lượng $CeO_2 / TREO$ của florua đất hiếm là lớn hơn 98%. Tổng tỷ lệ thu hồi các đất hiếm phân tán trong florua đất hiếm và các clorua đất hiếm lên đến 99%.

Ví dụ 5

Nung oxy hóa bastnezit chứa 70% REO trong thời gian 2 giờ ở nhiệt độ 400°C; bổ sung praseody sulfat vào bastnezit trong quá trình nung làm chất tăng xúc tác nung với một lượng bằng 3% khối lượng bastnezit, ngâm chiết bastnezit đã nung trong thời gian 2 giờ sử dụng axit clohydric ở nhiệt độ 60°C, bổ sung florua kali vào bastnezit làm chất tăng xúc tác ngâm chiết trong quá trình ngâm chiết bằng axit clohydric, với một lượng bằng 1,5% khối lượng bastnezit để thu được dung dịch clorua đất hiếm chứa lượng rất nhỏ nguyên tố xeri và phần cặn giàu xeri chứa nguyên tố flo. Tỷ lệ ngâm chiết các đất hiếm lên đến 71,5% và tổng tỷ lệ đất hiếm không chứa xeri có trong bastnezit lên đến 98,5%. Hàm lượng $CeO_2 / TREO$ trong phần cặn giàu xeri lên đến 95%. Sau khi tiến hành tách lóc xoáy thủy lực đối với phần cặn giàu xeri chứa nguyên tố flo, thu được florua đất hiếm và độ tinh khiết của florua đất hiếm là 97%, trong đó hàm lượng $CeO_2 / TREO$ trong florua đất hiếm là lớn hơn 98%. Tổng tỷ lệ thu hồi các đất hiếm phân tán trong florua đất hiếm và các clorua đất hiếm lên đến 98%. Nguyên tố kali được đưa vào qua chất tăng xúc tác ngâm chiết có thể được tách ra khỏi các đất hiếm khi tiến hành xử lý chiết tách dung môi đối với các clorua đất hiếm.

Ví dụ 6

Nung oxy hóa bastnezit trong thời gian 3 giờ ở nhiệt độ 400°C; bổ sung nhôm sulfat vào bastnezit trong quá trình nung làm chất tăng xúc tác nung với một lượng bằng 2% khối lượng bastnezit, ngâm chiết bastnezit đã nung trong thời gian 4 giờ ở nhiệt độ 40°C bằng axit clohydric để thu được dung dịch clorua đất hiếm chứa lượng rất nhỏ nguyên tố xeri và phần cặn giàu xeri chứa nguyên tố flo. Tỷ lệ ngâm chiết các đất hiếm lên đến 71,8% và tổng tỷ lệ đất hiếm không

chứa xeri có trong bastnezit lên đến 98,6%. Hàm lượng $CeO_2 / TREO$ trong phần cặn giàu xeri lên đến 97,3%. Sau khi tiến hành tách nổi đối với phần cặn giàu xeri chứa nguyên tố flo, thu được florua đất hiếm và độ tinh khiết của florua đất hiếm là 96%, trong đó hàm lượng $CeO_2 / TREO$ của florua đất hiếm là lớn hơn 98%. Tổng tỷ lệ thu hồi các đất hiếm phân tán trong florua đất hiếm và các clorua đất hiếm lên đến 99%. Nguyên tố nhôm được đưa vào qua chất tăng xúc tác nung có thể được tách ra khỏi các đất hiếm khi tiến hành xử lý chiết tách dung môi đối với các clorua đất hiếm.

Ví dụ 7

Nung oxy hóa bastnezit trong thời gian 3 giờ ở nhiệt độ $500^{\circ}C$ và sau đó ngâm chiết ở nhiệt độ $50^{\circ}C$ bằng axit clohydric, bổ sung xeri sulfat vào bastnezit làm chất tăng xúc tác ngâm chiết, trong quá trình ngâm chiết có sử dụng axit clohydric với một lượng bằng 2,5% khối lượng bastnezit để thu được dung dịch clorua đất hiếm chứa lượng rất nhỏ nguyên tố xeri và phần cặn giàu xeri chứa nguyên tố flo. Tỷ lệ ngâm chiết các đất hiếm lên đến 75,3% và tổng tỷ lệ đất hiếm không chứa xeri có trong bastnezit lên đến 98,5%. Hàm lượng $CeO_2 / TREO$ trong phần cặn giàu xeri lên đến 98%. Sau khi tiến hành tách lọc xoáy thủy lực đối với phần cặn giàu xeri chứa nguyên tố flo thu được florua đất hiếm và độ tinh khiết của florua đất hiếm là 95,8%, trong đó hàm lượng $CeO_2 / TREO$ của florua đất hiếm là lớn hơn 98%. Tổng tỷ lệ thu hồi các đất hiếm phân tán trong florua đất hiếm và các clorua đất hiếm lên đến 99%.

Các Ví dụ 8-14

Trong các Ví dụ 8-14, phương pháp thu hồi hoàn toàn các nguyên tố đất hiếm và nguyên tố flo trong quy trình xử lý bastnezit là giống như phương pháp được nêu trong Ví dụ 7, và các nguyên liệu thô là các chất tăng xúc tác ngâm chiết được sử dụng trong các Ví dụ 7-14 và các tỷ lệ của chúng được ghi trong Bảng 1 dưới đây.

Tỷ lệ ngâm chiết các đất hiếm (A%), tỷ lệ ngâm chiết của các đất hiếm không chứa xeri trong bastnezit (B%), và hàm lượng $CeO_2 / TREO$ (C%) của

phần cặn giàu xeri chứa nguyên tố flo được ghi trong Bảng 2.

Bảng 1

Ví dụ số	Chất tăng xúc tác ngâm chiết	
	Nguyên liệu thô	Lượng
Ví dụ 7	Xeri sulfat	2,5% khối lượng
Ví dụ 8	Xeri amoni nitrat (tỷ lệ khối lượng: 1:1)	2,5% khối lượng
Ví dụ 9	Natri sulfat, kali sulfat (tỷ lệ khối lượng: 1:1)	2,5% khối lượng
Ví dụ 10	Xeri sulfat, nhôm clorua (tỷ lệ khối lượng: 1:1)	2,5% khối lượng
Ví dụ 11	Magie sulfat, nhôm sulfat (tỷ lệ khối lượng: 1:1)	2,5% khối lượng
Ví dụ 12	Xeri (IV) nitrat, nhôm nitrat (tỷ lệ khối lượng: 1:1)	2,5% khối lượng
Ví dụ 13	Kali florua, amoni florua (tỷ lệ khối lượng: 1:1)	2,5% khối lượng
Ví dụ 14	Natri florua, nhôm florua (tỷ lệ khối lượng: 1:1)	2,5% khối lượng

Bảng 2

Ví dụ số	A	B	C
Ví dụ 7	75,3	98,5	98
Ví dụ 8	72,5	98,1	96,8
Ví dụ 9	71	98,2	96,6
Ví dụ 10	71,7	98,5	96,8

Ví dụ 11	75,6	99,3	99
Ví dụ 12	75,6	99,2	98,9
Ví dụ 13	74,2	98,7	97,5
Ví dụ 14	74,8	98,6	97,4

Từ các Bảng 1 và 2 có thể thấy việc bổ sung chất tăng xúc tác ngâm chiết trong bước ngâm chiết có sử dụng axit clohydric tận thu triệt để tài nguyên flo và đạt được tỷ lệ thu hồi đất hiếm cao, đặc biệt là tỷ lệ thu hồi các đất hiếm không chứa xeri có giá trị cao; xeri sulfat, nhôm sulfat, magie sulfat, xeri (IV) nitrat và nhôm nitrat được sử dụng trong các Ví dụ 7, 11 và 12, có cấu trúc ổn định và hầu như không tạo ra đất hiếm sulfat natri kết tủa kép sulfat với các đất hiếm, đạt được hiệu quả tốt hơn nitrat xeri, natri sulfat, kali sulfat, amoni sulfat và nhôm clorua được sử dụng trong các Ví dụ 8-10. Đồng thời, kali florua, amoni florua, natri florua và nhôm florua được sử dụng trong các Ví dụ 13 và 14 làm chất tăng xúc tác ngâm chiết cũng đạt được hiệu quả rất tốt, vì kali florua đắt và việc sử dụng amoni florua có thể sinh ra nước thải chứa amoniac-nitơ, do đó ưu tiên sử dụng natri florua và nhôm florua.

Tương tự, các chất xúc tác nêu trên có thể chỉ cần bổ sung trong bước nung hoặc được bổ sung cả trong bước nung và bước ngâm chiết. Điều này cho thấy phương pháp theo sáng chế sử dụng được hoàn toàn tài nguyên flo và đạt được tỷ lệ thu hồi đất hiếm cao, đặc biệt là tỷ lệ thu hồi các đất hiếm không chứa xeri có giá trị cao. Xeri sulfat, nhôm sulfat, magie sulfat, xeri (IV) nitrat và nhôm nitrat, có cấu trúc ổn định và hầu như không tạo ra đất hiếm sulfat natri kết tủa kép sulfat với các đất hiếm, đạt được hiệu quả tốt hơn so với xeri amoni nitrat, natri sulfat, kali sulfat, amoni sulfat và nhôm clorua. Kali florua, amoni florua, natri florua và nhôm florua cũng đạt được hiệu quả rất tốt, nhưng vì kali florua đắt và việc sử dụng amoni florua có thể sinh ra nước thải chứa amoniac-nitơ, nên natri florua và nhôm florua được ưu tiên hơn.

Ví dụ 15

Nung oxy hóa bastnezit trong thời gian 1 giờ ở nhiệt độ 350°C, bổ sung nhôm sulfat và xeri nitrat (với tỷ lệ khối lượng là 1:2) vào bastnezit làm chất tăng xúc tác nung trong quá trình nung với một lượng bằng 0,01% khối lượng bastnezit. Ngâm chiết bastnezit đã nung trong thời gian 3 giờ bằng axit clohydric ở nhiệt độ 35°C, và bổ sung magie sulfat và xeri sulfat (với tỷ lệ khối lượng là 1:2) vào bastnezit làm chất tăng xúc tác ngâm chiết, trong quá trình ngâm chiết có sử dụng axit clohydric với một lượng bằng 0,1% khối lượng bastnezit để thu được dung dịch clorua đất hiếm chứa lượng rất nhỏ nguyên tố xeri và phần cặn giàu xeri chứa nguyên tố flo, trong đó tỷ lệ ngâm chiết các đất hiếm lên đến 72,9% và tổng tỷ lệ đất hiếm không chứa xeri có trong bastnezit lên đến 98,7%. Hàm lượng CeO_2 / $TREO$ trong phần cặn giàu xeri lên đến 97,6%.

Ví dụ 16

Nung oxy hóa bastnezit trong thời gian 1 giờ ở nhiệt độ 350°C, bổ sung xeri sulfat và xeri nitrate (với tỷ lệ khối lượng là 2:1) vào bastnezit làm chất tăng xúc tác nung trong quá trình nung với một lượng bằng 0,01% khối lượng bastnezit. Ngâm chiết bastnezit đã nung trong thời gian 3 giờ bằng axit clohydric ở nhiệt độ 35°C, và bổ sung nhôm nitrat và xeri sulfat (với tỷ lệ khối lượng là 2:1) vào bastnezit làm chất tăng xúc tác ngâm chiết, trong quá trình ngâm chiết có sử dụng axit clohydric với một lượng bằng 0,1% khối lượng bastnezit để thu được dung dịch clorua đất hiếm chứa lượng rất nhỏ nguyên tố xeri và phần cặn giàu xeri chứa nguyên tố flo, trong đó tỷ lệ ngâm chiết các đất hiếm lên đến 73,2%, và tổng tỷ lệ đất hiếm không chứa xeri có trong bastnezit lên đến 98,7%. Hàm lượng CeO_2 / $TREO$ trong phần cặn giàu xeri lên đến 97,5%.

Ví dụ 17

Nung oxy hóa bastnezit chứa 50% REO được ngâm chiết trong 5 giờ bằng axit clohydric ở nhiệt độ 80°C. Bổ sung natri sulfat vào bastnezit làm chất tăng xúc tác ngâm chiết, trong quá trình ngâm chiết có sử dụng axit clohydric với một lượng bằng 0,01% khối lượng bastnezit để thu được dung dịch clorua đất hiếm

chứa lượng rất nhỏ nguyên tố xeri và phần cặn giàu xeri chứa nguyên tố flo. Tỷ lệ ngâm chiết các đất hiếm lên đến 70,1% và tổng tỷ lệ đất hiếm không chứa xeri có trong bastnezit lên đến 98%. Hàm lượng CeO_2 / $TREO$ trong phần cặn giàu xeri lên đến 95%.

Ví dụ 18

Nung oxy hóa bastnezit chứa 50% REO được ngâm chiết trong 8 giờ bằng axit clohydric ở nhiệt độ 80°C. Bổ sung nhôm nitrat vào bastnezit làm chất tăng xúc tác ngâm chiết, trong quá trình ngâm chiết có sử dụng axit clohydric với một lượng bằng 0,01% khối lượng bastnezit để thu được dung dịch clorua đất hiếm chứa lượng rất nhỏ nguyên tố xeri và phần cặn giàu xeri chứa nguyên tố flo. Tỷ lệ ngâm chiết các đất hiếm lên đến 71,5% và tổng tỷ lệ đất hiếm không chứa xeri có trong bastnezit lên đến 98,4%. Hàm lượng CeO_2 / $TREO$ trong phần cặn giàu xeri lên đến 96,2%.

Ví dụ 19

Nung oxy hóa bastnezit chứa 30% REO được ngâm chiết trong 3 giờ bằng axit clohydric ở nhiệt độ 100°C. Bổ sung nhôm sulfat vào bastnezit làm chất tăng xúc tác ngâm chiết, trong quá trình ngâm chiết có sử dụng axit clohydric với một lượng bằng 0,1% khối lượng bastnezit để thu được dung dịch clorua đất hiếm chứa lượng rất nhỏ nguyên tố xeri và phần cặn giàu xeri chứa nguyên tố flo. Tỷ lệ ngâm chiết các đất hiếm lên đến 74% và tổng tỷ lệ đất hiếm không chứa xeri có trong bastnezit lên đến 98,3%. Hàm lượng CeO_2 / $TREO$ trong phần cặn giàu xeri lên đến 97,2%.

Ví dụ 20

Nung oxy hóa bastnezit chứa 30% REO được ngâm chiết trong 7 giờ bằng axit clohydric ở nhiệt độ 150°C. Bổ sung nhôm sulfat vào bastnezit làm chất tăng xúc tác ngâm chiết, trong quá trình ngâm chiết có sử dụng axit clohydric với một lượng bằng 0,1% khối lượng bastnezit để thu được dung dịch clorua đất hiếm chứa lượng rất nhỏ nguyên tố xeri và phần cặn giàu xeri chứa nguyên tố flo. Tỷ lệ ngâm chiết các đất hiếm lên đến 74,1% và tổng tỷ lệ đất hiếm không

chứa xeri có trong bastnezit lên đến 98,4%. Hàm lượng CeO_2 / $TREO$ trong phần cặn giàu xeri lên đến 97,3%.

Ví dụ 21

Nung oxy hóa bastnezit chứa 80% REO được ngâm chiết trong 1 giờ bằng axit clohydric ở nhiệt độ 200°C. Bổ sung nhôm nitrat vào bastnezit làm chất tăng xúc tác ngâm chiết, trong quá trình ngâm chiết có sử dụng axit clohydric với một lượng bằng 3% khối lượng bastnezit để thu được dung dịch clorua đất hiếm chứa lượng rất nhỏ nguyên tố xeri và phần cặn giàu xeri chứa nguyên tố flo. Tỷ lệ ngâm chiết các đất hiếm lên đến 74,2% và tổng tỷ lệ đất hiếm không chứa xeri có trong bastnezit lên đến 98,5%. Hàm lượng CeO_2 / $TREO$ trong phần cặn giàu xeri lên đến 97,4%.

Ví dụ 22

Nung oxy hóa bastnezit chứa 65% REO được ngâm chiết trong 3 giờ bằng axit clohydric ở nhiệt độ 220°C. Bổ sung nitrat xeri vào bastnezit làm chất tăng xúc tác ngâm chiết, trong quá trình ngâm chiết có sử dụng axit clohydric với một lượng bằng 1% khối lượng bastnezit để thu được dung dịch clorua đất hiếm chứa lượng rất nhỏ nguyên tố xeri và phần cặn giàu xeri chứa nguyên tố flo. Tỷ lệ ngâm chiết các đất hiếm lên đến 73,7% và tổng tỷ lệ đất hiếm không chứa xeri có trong bastnezit lên đến 98,3%. Hàm lượng CeO_2 / $TREO$ trong phần cặn giàu xeri lên đến 96,8%.

Ví dụ 23

Nung oxy hóa bastnezit chứa 80% REO được ngâm chiết trong 1 giờ bằng axit clohydric ở nhiệt độ 250°C. Bổ sung florua kali vào bastnezit làm chất tăng xúc tác ngâm chiết, trong quá trình ngâm chiết có sử dụng axit clohydric với một lượng bằng 5% khối lượng bastnezit để thu được dung dịch clorua đất hiếm chứa lượng rất nhỏ nguyên tố xeri và phần cặn giàu xeri chứa nguyên tố flo. Tỷ lệ ngâm chiết các đất hiếm lên đến 70,7% và tổng tỷ lệ đất hiếm không chứa xeri có trong bastnezit lên đến 98%. Hàm lượng CeO_2 / $TREO$ trong phần cặn giàu xeri lên đến 96,5%.

Các Ví dụ 24~29

Trong các Ví dụ 24~29, phương pháp thu hồi hoàn toàn các nguyên tố đất hiếm và nguyên tố flo trong quy trình xử lý bastnezit là giống như phương pháp được nêu trong ví dụ 21, và nguyên liệu thô gồm các chất tăng xúc tác nung và các chất tăng xúc tác ngâm chiết được sử dụng trong các Ví dụ 21, 24~29 và các tỷ lệ của chúng được ghi trong Bảng 3 dưới đây.

Tỷ lệ ngâm chiết các đất hiếm (A%), tỷ lệ ngâm chiết các đất hiếm không chứa xeri trong bastnezit (B%), và hàm lượng CeO_2 / TREO (C%) của phần cặn giàu xeri chứa nguyên tố flo được ghi trong Bảng 4.

Bảng 3

	Chất tăng xúc tác ngâm chiết	
	Nguyên liệu thô	Lượng
Ví dụ 21	Nhôm nitrat	3wt%
Ví dụ 24	Nhôm clorua	3wt%
Ví dụ 25	Kali sulfat, natri sulfat (với tỷ lệ khối lượng là 1:3)	3wt%
Ví dụ 26	Nhôm nitrat, nhôm sulfat (với tỷ lệ khối lượng là 1:3)	3wt%
Ví dụ 27	Xeri nitrate, magie sulfat (với tỷ lệ khối lượng là 1:3)	3wt%
Ví dụ 28	Kali florua, amoni florua (với tỷ lệ khối lượng là 1:3)	3wt%
Ví dụ 29	Natri florua, nhôm florua (với tỷ lệ khối lượng là 1:3)	3wt%

Bảng 4

	A	B	C
--	---	---	---

Ví dụ 21	74,2	98,5	97
Ví dụ 24	71,1	98,1	96,5
Ví dụ 25	70,8	98,1	96,6
Ví dụ 26	74,4	98,5	97,2
Ví dụ 27	74,1	98,4	97
Ví dụ 28	73	98,2	96,8
Ví dụ 29	73,3	98,3	96,9

Có thể thấy từ các Bảng 3 và 4, việc bổ sung chất tăng xúc tác ngâm chiết trong bước ngâm chiết có sử dụng axit clohydric đã tận thu được triệt để tài nguyên flo và đạt được tỷ lệ thu hồi đất hiếm cao, đặc biệt là tỷ lệ thu hồi các đất hiếm không chứa xeri có giá trị cao. Xeri sulfat, nhôm sulfat, magie sulfat, xeri (IV) nitrat và nhôm nitrat được sử dụng trong các Ví dụ 21, 26 và 27, có cấu trúc ổn định và hầu như không tạo ra đất hiếm sulfat natri kết tủa kép sulfat với đất hiếm, đạt được hiệu quả tốt hơn so với xeri amoni nitrat, natri sulfat, kali sulfat, amoni sulfat và nhôm clorua được sử dụng trong các Ví dụ 24 và 25. Đồng thời, kali florua, amoni florua, natri florua và nhôm florua được sử dụng trong các Ví dụ 28 và 29 làm chất tăng xúc tác ngâm chiết cũng đạt được hiệu quả rất tốt, nhưng vì kali florua đắt và việc sử dụng amoni florua có thể sinh ra nước thải chứa amoniac-nitơ, do đó ưu tiên sử dụng natri florua và nhôm florua.

Phần mô tả nêu trên chỉ là Ví dụ ưu tiên của sáng chế mà không phải là giới hạn của sáng chế. Cần phải hiểu rằng nhiều phương án cải biến có thể được thực hiện bởi người có trình độ trung bình trong lĩnh vực này. Bất kỳ sự cải biến, thay thế hoặc cải thiện nào như vậy đều thuộc phạm vi bảo hộ của sáng chế.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp thu hồi các nguyên tố đất hiếm và nguyên tố flo trong quy trình xử lý bastnezit, trong đó phương pháp này bao gồm các bước:

nung oxy hoá bastnezit để thu được hỗn hợp nung, và ngâm chiết hỗn hợp nung này với axit clohydric,

bổ sung chất tăng xúc tác nung vào bastnezit trong quá trình nung oxy hoá; và

bổ sung chất tăng xúc tác ngâm chiết vào hỗn hợp trong quá trình ngâm chiết với axit clohydric;

thu dung dịch clorua đất hiếm chứa lượng rất nhỏ nguyên tố xeri và phần cặn giàu xeri chứa nguyên tố flo; và

tách và thu hồi florua đất hiếm từ phần cặn giàu xeri;

trong đó chất tăng xúc tác ngâm chiết ít nhất được chọn từ nhóm chỉ gồm: magie sulfat, amoni sulfat, nhôm sulfat, đất hiếm sulfat, xeri amoni nitrat, xeri (IV) nitrat, nhôm nitrat, nhôm clorua, natri florua, kali florua, amoni florua và nhôm florua;

hoặc

phương pháp thu hồi các nguyên tố đất hiếm và nguyên tố flo trong quy trình xử lý bastnezit bao gồm các bước:

nung oxy hoá bastnezit để thu được hỗn hợp nung, và ngâm chiết hỗn hợp nung này với axit clohydric,

bổ sung chất tăng xúc tác ngâm chiết vào hỗn hợp trong quá trình ngâm chiết với axit clohydric;

thu dung dịch clorua đất hiếm chứa lượng rất nhỏ nguyên tố xeri và phần cặn giàu xeri chứa nguyên tố flo; và

tách và thu hồi florua đất hiếm từ phần cặn giàu xeri;

trong đó chất tăng xúc tác ngâm chiết ít nhất được chọn từ nhóm chỉ gồm: magie sulfat, amoni sulfat, nhôm sulfat, đất hiếm sulfat, xeri amoni nitrat, xeri (IV) nitrat, nhôm nitrat, nhôm clorua, natri florua, kali florua, amoni florua và nhôm florua.

2. Phương pháp thu hồi các nguyên tố đất hiếm và nguyên tố flo trong quy trình xử lý bastnezit theo điểm 1, trong đó chất tăng xúc tác nung ít nhất được chọn từ nhóm chỉ gồm: natri sulfat, kali sulfat, magie sulfat, amoni sulfat, nhôm sulfat, đất hiếm sulfat, xeri amoni nitrat, xeri (IV) nitrat, nhôm nitrat, nhôm clorua, natri florua, kali florua, amoni florua và nhôm florua.

3. Phương pháp thu hồi các nguyên tố đất hiếm và nguyên tố flo trong quy trình xử lý bastnezit theo điểm 2, trong đó đất hiếm sulfat bao gồm xeri sulfat.

4. Phương pháp thu hồi các nguyên tố đất hiếm và nguyên tố flo trong quy trình xử lý bastnezit theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó lượng chất tăng xúc tác nung là: 0,01~5% khối lượng của bastnezit.

5. Phương pháp thu hồi các nguyên tố đất hiếm và nguyên tố flo trong quy trình xử lý bastnezit theo điểm 1, trong đó lượng chất tăng xúc tác ngâm chiết là: 0,01~5% khối lượng của bastnezit.

6. Phương pháp thu hồi các nguyên tố đất hiếm và nguyên tố flo trong quy trình xử lý bastnezit theo điểm 1, trong đó bastnezit được nung oxy hoá trong thời gian: 0,5~5 giờ ở nhiệt độ được kiểm soát là: 350~600°C.

7. Phương pháp thu hồi các nguyên tố đất hiếm và nguyên tố flo trong quy trình xử lý bastnezit theo điểm 1, trong đó bước ngâm chiết với axit clohydric được thực hiện ở nhiệt độ 20~80 °C.

8. Phương pháp thu hồi các nguyên tố đất hiếm và nguyên tố flo trong quy trình xử lý bastnezit theo điểm 4, trong đó lượng chất tăng xúc tác nung là: 0,1~3% khối lượng của bastnezit.

9. Phương pháp thu hồi các nguyên tố đất hiếm và nguyên tố flo trong quy trình xử lý bastnezit theo điểm 5, trong đó lượng chất tăng xúc tác ngâm chiết là: 0,1~3% khối lượng của bastnezit.

10. Phương pháp thu hồi các nguyên tố đất hiếm và nguyên tố flo trong quy trình xử lý bastnezit theo điểm 6, trong đó bastnezit được nung oxy hoá trong thời gian: 1~5 giờ ở nhiệt độ được kiểm soát là: 400~500°C.

11. Phương pháp thu hồi các nguyên tố đất hiếm và nguyên tố flo trong quy trình xử lý bastnezit theo điểm 7, trong đó bước ngâm chiết với axit clohydric

được thực hiện ở nhiệt độ: 35~50°C.

12. Phương pháp thu hồi các nguyên tố đất hiếm và nguyên tố flo trong quy trình xử lý bastnezit theo điểm 1, trong đó đất hiếm sulfat là xeri sulfat.

13. Phương pháp thu hồi các nguyên tố đất hiếm và nguyên tố flo trong quy trình xử lý bastnezit, trong đó phương pháp này bao gồm các bước:

ngâm chiết bastnezit với axit clohydric;

bổ sung chất tăng xúc tác ngâm chiết trong quá trình ngâm chiết với axit clohydric;

thu dung dịch clorua đất hiếm chứa lượng rất nhỏ nguyên tố xeri và phần cặn giàu xeri chứa nguyên tố flo; và

thu hồi florua đất hiếm từ phần cặn giàu xeri;

trong đó chất tăng xúc tác ngâm chiết ít nhất được chọn từ nhóm chỉ gồm: magie sulfat, amoni sulfat, nhôm sulfat, đất hiếm sulfat, xeri amoni nitrat, xeri (IV) nitrat, nhôm nitrat, nhôm clorua, natri florua, kali florua, amoni florua và nhôm florua.

14. Phương pháp thu hồi các nguyên tố đất hiếm và nguyên tố flo trong quy trình xử lý bastnezit theo điểm 13 hoặc 14, trong đó lượng chất tăng xúc tác ngâm chiết là: 0,01~5% khối lượng của bastnezit.

15. Phương pháp thu hồi các nguyên tố đất hiếm và nguyên tố flo trong quy trình xử lý bastnezit theo điểm 13 hoặc 14, trong đó bước ngâm chiết bằng cách sử dụng axit clohydric được thực hiện ở nhiệt độ: 80~250°C.

16. Phương pháp thu hồi các nguyên tố đất hiếm và nguyên tố flo trong quy trình xử lý bastnezit theo điểm 13 hoặc 14, trong đó lượng chất tăng xúc tác ngâm chiết là: 0,1~3% khối lượng của bastnezit.

17. Phương pháp thu hồi các nguyên tố đất hiếm và nguyên tố flo trong quy trình xử lý bastnezit theo điểm 13 hoặc 14, trong đó bước ngâm chiết bằng cách sử dụng axit clohydric được thực hiện ở nhiệt độ: 100~200°C.

18. Phương pháp thu hồi các nguyên tố đất hiếm và nguyên tố flo trong quy trình xử lý bastnezit theo điểm 13, trong đó đất hiếm sulfat là xeri sulfat.