



(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)



1-0029637

(51)⁷ C22B 59/00; C22B 3/26

(13) B

(21) 1-2015-03302

(22) 09/09/2015

(30) 2014-184316 10/09/2014 JP

(45) 25/10/2021 403

(43) 25/03/2016 336A

(73) SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD. (JP)

6-1, Otemachi 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo, Japan

(72) Hiroto SUGAHARA (JP).

(74) Công ty Luật TNHH Phạm và Liên danh (PHAM & ASSOCIATES)

(54) PHƯƠNG PHÁP TÁCH NGUYÊN TỐ THỨ HAI RA KHỎI DUNG DỊCH NƯỚC

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp tách nguyên tố thứ hai ra khỏi dung dịch nước bằng cách chiết bằng dung môi, trong đó dung dịch nước này chứa nguyên tố thứ nhất là scandi và nguyên tố thứ hai là ziricon và/hoặc hafni, bao gồm bước cho pha hữu cơ chứa dung môi chiết là axit dialkylđiglycol amic có công thức:



trong đó R^1 và R^2 là như được xác định trong bản mô tả, tiếp xúc với dung dịch nước chứa scandi và ziricon và/hoặc hafni để chiết ziricon và/hoặc hafni sang pha hữu cơ. Độ tinh khiết của scandi có thể được tăng lên một cách có hiệu quả bằng bước chiết dung môi đơn giản này.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp tách zircon và/hoặc hafni ra khỏi dung dịch nước chứa scandi và zircon và/hoặc hafni bằng cách chiết bằng dung môi.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Không giống như các nguyên tố đất hiếm khác, do có bán kính ion vô cùng nhỏ, nên scandi hiếm khi có mặt trong các khoáng vật đất hiếm thông thường, mà chủ yếu có mặt với lượng nhỏ trong các khoáng vật oxit của nhôm, thiếc, vonfram, zircon, sắt, niken, v.v..

Do có bán kính ion nhỏ, nên scandi có độ bazơ thấp, và do vậy cần có axit mạnh để hòa tan nó. Khi các khoáng vật oxit được hoà tan bằng axit, thì nhiều nguyên tố khác cũng được hoà tan đồng thời và cùng tồn tại với scandi trong dung dịch nước. Do dung dịch nước chứa thành phần chính là kim loại từ khoáng vật oxit với nồng độ cao, nên việc tách scandi ra khỏi dung dịch nước là việc không hề dễ dàng.

Một phương pháp thông dụng đã biết để tách scandi là dùng dung môi để chiết, như sử dụng dung môi chiết là alkyl phosphat có tính axit như PC-88A (Daihachi Chemical Industry Co., Ltd., thành phần chính: 2-ethylhexyl 2-ethylhexylphosphonat). Do PC-88A là dung môi chiết có khả năng bẫy scandi cực kỳ cao, nên việc chiết ngược là rất khó khăn. Một phương pháp khác có sử dụng dung môi chiết là axit carboxylic, thường là Versatic 10. Trong trường hợp này, quá trình chiết đạt trạng thái cân bằng ở độ pH bằng 4 hoặc

cao hơn, tại đó scandi hydroxit được tạo ra và gây cản trở cho việc chiết. Do đó, cần có phương pháp mới để tách scandi một cách có hiệu quả.

Danh sách các tài liệu trích dẫn:

Tài liệu sáng chế 1:	JP-A H09-291320
Tài liệu sáng chế 2:	JP-A H04-036373 (USP 5258167)
Tài liệu sáng chế 3:	JP-A H01-108119
Tài liệu sáng chế 4:	JP-A H01-246328
Tài liệu sáng chế 5:	JP-A H04-074711
Tài liệu sáng chế 6:	JP-A 2012-012370 (US 20130123534, EP 2592067)
Tài liệu sáng chế 7:	JP-A 2012-012371 (US 20130102806, EP 2592068)
Tài liệu sáng chế 8:	JP-A 2014-001430 (WO 2013/190879)
Tài liệu sáng chế 9:	JP-A 2014-012901
Tài liệu phi sáng chế 1:	F. Kubota, et al., "Extraction/Separation Behavior of Rare Earth Metals with Novel Amic Acid Extractant", Abst. 31st Symposium on Rare Earths, The Rare Earth Society of Japan, 2014, pp. 44- 45

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là đề xuất phương pháp xử lý dung dịch nước chứa scandi và ziricon và/hoặc hafini để làm tăng độ tinh khiết của scandi một cách có hiệu quả.

Đối với dung dịch nước chứa nguyên tố thứ nhất là scandi và nguyên tố thứ hai là ziricon và/hoặc hafini, tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng bằng cách cho dung dịch nước chứa các nguyên tố thứ nhất và thứ hai này, đặc biệt là ở độ pH=3 hoặc thấp hơn, tiếp xúc với pha hữu cơ chứa dung môi chiết là axit dialkylđiglycol amic có công thức chung (1):



trong đó, mỗi R^1 và R^2 độc lập là nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh, ít nhất một trong số R^1 và R^2 là nhóm alkyl có ít nhất 6 nguyên tử cacbon, tốt hơn là axit dioctylđiglycol amic có công thức (1), trong đó cả R^1 lẫn R^2 đều là $C_4H_9CH(C_2H_5)CH_2-$, có thể chiết được nguyên tố thứ hai, một cách ưu tiên hơn so với nguyên tố thứ nhất, từ dung dịch nước sang pha hữu cơ. Chỉ bằng một bước đơn giản này, có thể làm tăng độ tinh khiết của nguyên tố thứ nhất, tức là scandi.

Trong công đoạn xử lý dung dịch nước chứa nguyên tố thứ nhất là scandi và nguyên tố thứ hai là ziricon và/hoặc hafini, sáng chế đề xuất phương pháp tách nguyên tố thứ hai bằng cách chiết bằng dung môi, bao gồm bước cho pha nước là dung dịch nước tiếp xúc với pha hữu cơ chứa dung môi chiết là axit dialkylđiglycol amic có công thức chung (1):



trong đó mỗi R^1 và R^2 độc lập là nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh, ít nhất một trong số R^1 và R^2 là nhóm alkyl có ít nhất 6 nguyên tử cacbon, để chiết nguyên tố thứ hai sang pha hữu cơ.

Theo phương án ưu tiên, dung dịch nước nêu trên là dung dịch nước axit có độ pH=3 hoặc thấp hơn.

Theo phương án ưu tiên, dung môi chiết là axit N,N-di-2-etylhexyl-3-oxapentan-1,5-amic có công thức (1), trong đó cả R^1 lẫn R^2 đều là $C_4H_9CH(C_2H_5)CH_2-$.

Theo phương án ưu tiên, bước cho dung dịch nước nêu trên tiếp xúc với pha hữu cơ được tiến hành trong thiết bị trộn-lắng nhiều giai đoạn kiểu ngược dòng.

Hiệu quả đạt được của sáng chế

Mặc dù trong tình trạng kỹ thuật đã biết, khó có thể tách ziricon và/hoặc hafni ra khỏi dung dịch nước chứa scandi và ziricon và/hoặc hafni, nhưng phương pháp chiết/tách theo sáng chế đã thành công trong việc tách một cách có chọn lọc ziricon và/hoặc hafni ra khỏi dung dịch nước. Bằng bước đơn giản này, độ tinh khiết của scandi có thể được cải thiện một cách hiệu quả. Chi phí đầu tư cơ bản và chi phí vận hành có thể giảm được.

Mô tả vắn tắt hình vẽ

Fig.1 là sơ đồ công nghệ của thiết bị trộn-lắng nhiều giai đoạn kiểu ngược dòng theo một phương án của sáng chế.

Mô tả chi tiết sáng chế

Phương pháp theo sáng chế đi từ pha nước là dung dịch nước chứa nguyên tố thứ nhất là scandi và nguyên tố thứ hai là ziricon và/hoặc hafni. Bằng bước đơn giản là cho dung dịch nước nêu trên tiếp xúc với pha hữu cơ chứa dung môi chiết, nguyên tố thứ hai có thể được tách ra khỏi dung dịch

nước và được chiết sang pha hữu cơ. Sau khi chiết, độ tinh khiết của nguyên tố thứ nhất, tức scandi, trong dung dịch nước được tăng lên.

Dung môi chiết được sử dụng trong bản mô tả này là axit dialkyldiglycol amic có công thức chung (1):



trong đó mỗi R^1 và R^2 độc lập là nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh, ít nhất một trong số R^1 và R^2 là nhóm alkyl có ít nhất 6, tốt hơn là có từ 6 đến 18, và tốt hơn nữa nếu có từ 7 đến 12 nguyên tử cacbon. Nếu hai nhóm alkyl đều được đại diện bằng R^1 và R^2 trong công thức (1) có ít hơn 6 nguyên tử cacbon, thì axit dialkyldiglycol amic (dung môi chiết) là ít ưa chất béo hơn làm cho pha hữu cơ chứa nó có thể không ổn định, dẫn đến việc tách giữa pha hữu cơ và pha nước diễn ra không hoàn toàn, và bản thân dung môi chiết này hòa tan trong pha nước ở mức độ không đáng kể, khiến cho nó trở nên mất tác dụng. Các nhóm alkyl chứa quá nhiều nguyên tử cacbon có thể không góp phần vào việc cải thiện tính năng cơ bản như khả năng chiết và khả năng tách mặc dù chi phí sản xuất tăng. Có thể chấp nhận được khi một trong số các gốc R^1 và R^2 có ít nhất 6 nguyên tử cacbon, gốc còn lại có thể có ít hơn 6 nguyên tử cacbon, miễn là axit dialkyldiglycol amic vẫn giữ được đặc tính ưa chất béo.

Axit dialkyldiglycol amic được ưu tiên hơn là axit có công thức (1), trong đó cả gốc R^1 lẫn R^2 đều là các nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 8 nguyên tử cacbon. Ví dụ về axit amic bao gồm axit N,N-đi-n-octyl-3-oxapentan-1,5-amic (dưới đây được gọi là DODGAA hoặc dioctyldiglycol axit amic) có công thức (1) trong đó cả gốc R^1 lẫn R^2 đều là axit n-octyl (n-

$C_8H_{17}-$) và N,N-đi-2-ethylhexyl-3-oxapentan-1,5-amic (dưới đây được gọi là D2EHDGAA hoặc axit đi-2-ethylhexylđiglycol amic) có công thức (1) trong đó cả gốc R^1 lẫn R^2 đều là ethylhexyl ($C_4H_9CH(C_2H_5)CH_2-$), trong đó D2EHDGAA là được ưu tiên hơn.

Pha hữu cơ chứa chủ yếu axit dialkylđiglycol amic nêu trên làm dung môi chiết và dung môi hữu cơ làm chất pha loãng, trong đó dung môi chiết là dung môi có thể hòa tan. Dung môi hữu được chọn là dung môi hữu cơ có độ tan thấp trong nước, hòa tan một cách thích hợp dung môi chiết, có trọng lượng riêng thấp, và giúp làm tăng khả năng chiết. Ví dụ về dung môi hữu cơ bao gồm toluen, xylen, hexan, isododecan, kerosin, và các rượu cao hơn (ví dụ, có từ 5 đến 10 nguyên tử cacbon). Tốt hơn là, pha hữu cơ chứa dung môi chiết với lượng nằm trong khoảng từ của 0,1 đến 1 mol/L, tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 0,3 đến 0,7 mol/L.

Theo sáng chế, từ dung dịch nước chứa scandi (kim loại thứ nhất) và ziricon và/hoặc hafini (kim loại thứ hai), kim loại thứ hai dưới dạng nguyên tố chiết được chiết sang pha hữu cơ chứa dung môi chiết (bước chiết dung môi). Kim loại thứ nhất và kim loại thứ hai, tức là scandi và ziricon và/hoặc hafini cần được xử lý bằng dung môi chiết có trong pha nước ở trạng thái dung dịch nước, và có thể có mặt dưới dạng dung dịch nước chứa các muối tan trong nước của các kim loại thứ nhất và thứ hai được hoà tan trong đó. Ví dụ về muối tan trong nước bao gồm clorua (scandi clorua, ziricon clorua, và hafini clorua), sulfat (scandi sulfat, ziricon sulfat, và hafini sulfat), và nitrat (scandi nitrat, ziricon nitrat, và hafini nitrat). Theo sáng chế, pha nước chứa kim loại thứ nhất với lượng nằm trong khoảng từ 0,1 đến 0,7 mol/L, đặc biệt là từ 0,2 đến 0,5 mol/L và kim loại thứ hai với lượng nằm trong khoảng từ 0,001 đến 0,05 mol/L, đặc biệt là từ 0,005 đến 0,02 mol/L có thể được xử lý. Pha nước

chỉ chứa các thành phần kim loại là kim loại thứ nhất và thứ hai là được ưu tiên vì sau khi tách kim loại thứ hai ra khỏi pha nước bằng bước chiết, thì kim loại thứ nhất vẫn nằm lại trong pha nước cùng thành phần kim loại duy nhất. Tuy nhiên, có thể chấp nhận được khi pha nước chứa kim loại hoặc các kim loại khác với các kim loại thứ nhất và thứ hai, như natri, kali, và magie miễn là các kim loại khác này có mặt với nồng độ không đủ để tạo ra chất kết tủa. Sở dĩ như vậy là vì nồng độ thấp của kim loại khác này không ngăn được bước chiết không chiết kim loại thứ hai sang pha hữu cơ, và giữ kim loại thứ nhất trong pha nước. Trong trường hợp này, tốt hơn nếu nồng độ của kim loại khác này trong pha nước ở mức 0,001 mol/L.

Ở bước chiết, tốt hơn là pha nước có độ pH=3 hoặc thấp hơn. Khi độ pH lớn hơn 3, kim loại thứ nhất và/hoặc thứ hai sẽ tạo ra hydroxit và trở thành chất kết tủa, chất kết tủa này có thể ngăn cản bước chiết/tách khi cho pha nước tiếp xúc với pha hữu cơ, và làm cho bước chiết không thể thực hiện được việc tách pha. Nếu độ pH này là ở bên phía axit mạnh, cần phải có lượng lớn axit để tái sinh dung môi chiết sau khi chiết kim loại thứ hai. Do đó, tốt hơn nếu ở bước chiết, pha nước có độ pH= 1-3. Giá trị độ pH trong khoảng này có thể được điều chỉnh bằng axit như axit clohydric, axit sulfuric hoặc axit nitric và kiềm như natri hydroxit hoặc kali hydroxit.

Tốt hơn, nếu tỷ lệ giữa nồng độ dung môi chiết C_O trong pha hữu cơ và nồng độ kim loại thứ hai C_A trong pha nước, tức là C_O/C_A (tỷ lệ mol) nằm trong khoảng từ: $3 \leq C_O/C_A \leq 500$. Nếu $C_O/C_A < 3$, thì nồng độ của dung môi chiết, axit dialkylidiglycol amic là phải thấp so với nồng độ của kim loại thứ hai để pha hữu cơ có thể đông tụ được, khí đó không thể tách được bằng cách chiết bằng dung môi. Nếu $C_O/C_A > 500$, thì dung môi chiết bổ sung như vậy có thể không góp phần làm cải thiện tính năng cơ bản như khả năng chiết

và khả năng tách, và có thể còn làm tăng thêm chi phí vì nồng độ của dung môi chiết trong pha hữu cơ là cao hơn nhiều so với nồng độ của kim loại thứ hai trong pha nước.

Theo sáng chế, từ pha hữu cơ chứa kim loại thứ hai cần được chiết trong đó, kim loại thứ hai có thể được chiết ngược bằng cách cho pha hữu cơ tiếp xúc với chất lỏng chiết ngược, tức là dung dịch nước axit (bước chiết ngược). Bằng cách chiết ngược, kim loại thứ hai có thể được thu hồi và dung môi chiết cũng được tái sinh. Chất lỏng chiết ngược là pha nước ở bước chiết ngược và chứa axit như axit clohydric, axit sulfuric hoặc axit nitric. Mặc dù tốt hơn nếu chất lỏng chiết ngược chỉ chứa axit, nó có thể chứa thành phần kim loại miễn là nó là dung dịch nước axit có khả năng chiết ngược. Tốt hơn, nếu nồng độ axit trong chất lỏng chiết ngược nằm trong khoảng từ 3 đến 7N, tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 4 đến 6N, và thông thường axit mạnh có độ pH dưới 1 được sử dụng. Trong trường hợp này, chất lỏng chiết ngược phải chứa axit với lượng ít nhất 1 đương lượng, tốt hơn là từ 3 đến 5 đương lượng cho mỗi đương lượng kim loại thứ hai trong pha hữu cơ để chiết ngược.

Ở bước chiết và bước chiết ngược, lớp chiết (tức là, hữu cơ và pha nước) thường được kiểm soát ở nhiệt độ thấp hơn điểm cháy của dung môi tạo nên pha hữu cơ. Nói chung, nhiệt độ của lớp chiết càng cao thì sẽ làm cho độ tan của dung môi chiết trong pha hữu cơ càng cao và việc tách giữa pha hữu cơ và pha nước càng kém. Tuy nhiên, để ngăn không cho hiện tượng bốc cháy xảy ra, thì nhiệt độ của dung môi không được cao hơn điểm cháy của dung môi. Tốt hơn, nếu lớp chiết được kiểm soát ở nhiệt độ thấp hơn điểm cháy khoảng từ 5°C đến 10°C.

Ở bước chiết và bước chiết ngược, pha hữu cơ và pha nước có thể được cho tiếp xúc với nhau bằng phương pháp chiết dung môi bất kỳ đã biết

trong tình trạng kỹ thuật. Thiết bị trộn lắng nhiều giai đoạn kiểu ngược dòng là có lợi đối với việc tiếp xúc một cách có hiệu quả của pha hữu cơ chứa dung môi chiết và dung môi hữu cơ với pha nước là dung dịch nước chứa các nguyên tố thứ nhất và thứ hai hoặc chất lỏng chiết ngược và tiến hành việc chiết và tách một cách có hiệu quả.

Fig.1 là sơ đồ khối thể hiện thiết bị trộn lắng nhiều giai đoạn kiểu ngược dòng theo một phương án của sáng chế. Thiết bị trộn lắng này bao gồm bộ phận chiết A, bộ phận rửa khí B, và bộ phận chiết ngược C, mỗi bộ phận này có thể bao gồm một hoặc nhiều giai đoạn. Số giai đoạn được chọn một cách thích hợp sao cho có thể đạt được độ tinh khiết mong muốn của kim loại thứ nhất sau khi chiết/tách. Các dòng từ 1 đến 8 là các dòng dẫn vào và dẫn ra của thiết bị trộn lắng. Hệ thống này cấp pha nước (dung dịch nước chứa các kim loại thứ nhất và thứ hai) từ dòng 1, pha hữu cơ chứa dung môi chiết từ dòng 2, kiềm dung dịch nước (ví dụ natri hydroxit dung dịch nước) từ dòng 3, và dung dịch nước axit (ví dụ dung dịch nước axit sulfuric) từ các dòng 4 và 6. Pha nước chứa kim loại thứ nhất còn lại (không được chiết sang pha hữu cơ) được thu hồi từ dòng 5, và dung dịch nước (dung dịch nước axit), trong đó kim loại thứ hai khi chiết sang pha hữu cơ được chiết ngược được thu hồi từ dòng 7. Trong bộ phận chiết A, độ pH của pha nước được điều chỉnh sao cho các kim loại thứ nhất và thứ hai được lần lượt tách ra khỏi pha nước và pha hữu cơ. Trong bộ phận chiết A, dung dịch nước kiềm được bổ sung vào pha hữu cơ và pha nước từ dòng 3. Trong bộ phận rửa khí B, pha hữu cơ được rửa khí bằng dung dịch nước axit có khả năng chiết một cách có chọn lọc chỉ kim loại thứ nhất (một phần của nó được hòa tan trong pha hữu cơ và được nằm lại trong pha nước). Trong bộ phận rửa khí B, dung dịch nước axit được bổ sung vào pha hữu cơ từ dòng 4. Trong bộ phận chiết ngược C, kim loại thứ

hai khi được chiết trong pha hữu cơ được chiết ngược vào chất lỏng chiết ngược (dung dịch nước axit). Trong bộ phận chiết ngược C, chất lỏng chiết ngược (dung dịch nước axit) được bổ sung vào pha hữu cơ từ dòng 6. Dung môi chiết mà từ đó kim loại thứ hai được chiết ngược có thể được tái tuần hoàn từ dòng 8 đến dòng 2 để tái sử dụng.

Trong bộ phận chiết A, pha nước 1 được cho tiếp xúc với pha hữu cơ 2 để chiết. Kim loại thứ hai trong pha nước 1 được chiết sang pha hữu cơ 2, trong khi pha nước 5 chứa kim loại thứ nhất (vẫn còn ở đó mà không được chiết sang pha hữu cơ 2) được thu hồi từ bộ phận chiết A. Có thể thấy rằng dung dịch nước kiềm 3 được cấp để điều chỉnh độ axit cân bằng. Pha hữu cơ 2 mà từ đó kim loại thứ hai được chiết được cấp vào bộ phận rửa khí B, trong đó pha hữu cơ 2 được rửa khí bằng dung dịch nước axit 4 có độ pH được điều chỉnh để chiết một cách có chọn lọc kim loại thứ nhất (một phần của nó được hòa tan trong pha hữu cơ 2 và nó được nằm lại trong pha nước). Dung dịch nước axit 4 mà từ đó kim loại thứ nhất được chiết một cách có chọn lọc được cấp vào bộ phận chiết A, trong khi pha hữu cơ 2 đã được rửa khí được cấp vào bộ phận chiết ngược C, trong đó kim loại thứ hai trong pha hữu cơ 2 được chiết ngược bằng dung dịch nước axit (chất lỏng chiết ngược) 6 được điều chỉnh đến độ pH mong muốn. Dung dịch nước thu được 7 chứa kim loại thứ hai được thu hồi. Pha hữu cơ 8 mà từ đó kim loại thứ hai được chiết ngược được tái tuần hoàn đến bộ phận chiết A ở dòng 2.

Nồng độ của dung dịch nước kiềm được cấp vào bộ phận chiết A thường nằm trong khoảng từ 1 đến 5 N, nhưng sáng chế không chỉ giới hạn ở nồng độ này. Mỗi nồng độ của dung dịch nước axit được cấp vào bộ phận rửa khí B và bộ phận chiết ngược C thường nằm trong khoảng từ 3 đến 7N, nhưng sáng chế không chỉ giới hạn ở nồng độ này. Mỗi lượng kiềm trong dung dịch

kiểm được bổ sung trong khi chiết và lượng axit trong dung dịch nước axit được sử dụng để chiết ngược tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 1,2 đến 3,5 đương lượng, tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 1,3 đến 2,9 đương lượng cho mỗi đương lượng kim loại thứ hai trong pha nước.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Dưới đây là các ví dụ thực hiện sáng chế dùng để minh họa sáng chế mà không nhằm làm giới hạn phạm vi của sáng chế.

Ví dụ 1

Dung môi chiết D2EHDGAA là được hòa tan trong kerosin để tạo ra dung dịch D2EHDGAA0,5 mol/L, dung dịch này được sử dụng làm pha hữu cơ. Scandi clorua, ziricon clorua, và hafini clorua được hoà tan trong nước để tạo ra hỗn hợp dung dịch nước chứa 0,2 mol/L scandi, 0,01 mol/L ziricon, và 0,01 mol/L hafini, được điều chỉnh đến độ pH=1 bằng axit sulfuric và được sử dụng làm pha nước. Phễu tách được nạp 100ml pha hữu cơ và 100ml pha nước, được lắc ở nhiệt độ 20°C trong thời gian khoảng 20 phút để chiết ziricon và hafini, và được để yên đến khi đạt được trạng thái cân bằng. Pha hữu cơ được tách ra khỏi pha nước. Tiếp theo, 100ml pha hữu cơ đã được tách ra và 100ml dung dịch nước axit sulfuric 5N (chất lỏng chiết ngược) được cấp vào phễu tách, được lắc ở nhiệt độ 20°C trong thời gian khoảng 20 phút để chiết ngược ziricon và hafini ra khỏi pha hữu cơ sang dung dịch nước axit sulfuric.

Nồng độ của scandi, ziricon và hafini trong pha nước sau khi chiết và trong dung dịch nước axit sulfuric sau khi chiết ngược đo được bằng quang phổ kế phát xạ ICP (ICP-7500 của Shimadzu Corp. cũng được áp dụng dưới đây).

Ví dụ so sánh 1

Bước chiết và chiết ngược được tiến hành như trong Ví dụ 1, chỉ khác là dung môi chiết được sử dụng là PC-88A (Daihachi Chemical Industry Co., Ltd., thành phần chính: 2-ethylhexyl 2-ethylhexylphosphonat). Nồng độ của scandi, ziricon và hafni được đo.

Ví dụ 1 sử dụng D2EHDGAA có hệ số tách bằng 81 như được tính toán từ các nồng độ ziricon và hafni đo được, cho biết khả năng tách tốt. Trong Ví dụ so sánh 1, bằng cách sử dụng PC-88A, đã không thể tách được scandi ra khỏi ziricon và hafni vì scandi được chiết sang pha hữu cơ cùng với ziricon và hafni.

Ví dụ 2

Sử dụng dung môi chiết D2EHDGAA, dung dịch nước chứa scandi, ziricon và hafni, và thiết bị trộn lắng nhiều giai đoạn kiểu ngược dòng như được thể hiện trên Fig.1, ziricon và hafni được chiết và được tách ra khỏi dung dịch nước.

Đặc biệt, dung môi chiết được sử dụng là D2EHDGAA được hòa tan trong kerosin để tạo ra dung dịch 0,5 mol/L, dung dịch này được sử dụng làm pha hữu cơ. Scandi clorua, ziricon clorua, và hafni clorua được hoà tan trong nước để tạo ra hỗn hợp dung dịch nước chứa 0,2 mol/L scandi, 0,01 mol/L ziricon, và 0,01 mol/L hafni, được điều chỉnh đến độ pH=1 bằng axit sulfuric và được sử dụng làm pha nước.

Thiết bị trộn lắng nhiều giai đoạn kiểu ngược dòng được thể hiện trên Fig.1 bao gồm bộ phận chiết A gồm 5 giai đoạn, bộ phận rửa khí B gồm 3 giai đoạn, và bộ phận chiết ngược C gồm 4 giai đoạn. Pha hữu cơ và pha nước được chiết/tách ở nhiệt độ 20°C trong thiết bị trộn lắng. Pha nước được cấp vào với tốc độ chảy 30 L/giờ từ dòng 1, pha hữu cơ được cấp vào với tốc

độ chảy 6,8 L/giờ từ dòng 2, dung dịch natri hydroxit 4N được cấp vào với tốc độ chảy 0,5 L/giờ từ dòng 3, dung dịch nước axit sulfuric 5N được cấp vào với tốc độ chảy 0,04 L/giờ từ dòng 4, và dung dịch nước axit sulfuric 5N được cấp vào với tốc độ chảy 0,1 L/giờ từ dòng 6. Pha nước sau khi chiết được thu hồi với tốc độ chảy 30,6 L/giờ từ dòng 5, và dung dịch nước axit sulfuric sau khi chiết ngược được thu hồi với tốc độ chảy 0,1 L/giờ từ dòng 7.

Sau khi đạt được trạng thái ổn định, pha hữu cơ được thu hồi từ bộ phận chiết A và được chiết ngược bằng dung dịch nước axit sulfuric 3N. Nồng độ của scandi trong chất lỏng chiết ngược được đo bằng quang phổ kế phát xạ ICP. Pha nước được thu hồi từ dòng 5 cũng được đo các nồng độ của scandi, ziricon và hafini bằng quang phổ kế phát xạ ICP.

Chất lỏng chiết ngược có nồng độ scandi là 0,0002 mol/L, và pha nước có nồng độ scandi là 1,5 mol/L, nồng độ ziricon là 0,0001 mol/L, và nồng độ hafini là 0,0001 mol/L. Tỷ lệ phần trăm của scandi tính theo tổng lượng scandi, ziricon và hafini trong pha nước là 99,9%mol, và tỷ lệ phần trăm scandi được giữ lại pha nước là 99,9 %mol.

Ví dụ so sánh 2

Bước chiết và chiết ngược được tiến hành như trong Ví dụ 2, chỉ khác là dung môi chiết được sử dụng là PC-88A. Nồng độ của scandi, ziricon và hafini được đo như được nêu trong Ví dụ 2.

Chất lỏng chiết ngược có nồng độ scandi là 0,01 mol/L, và pha nước có nồng độ scandi là 0,02 mol/L, nồng độ ziricon là 0,03 mol/L, và nồng độ hafini là 0,03 mol/L. Tỷ lệ phần trăm của scandi tính theo tổng lượng scandi, ziricon và hafini trong pha nước là 25 %mol, và tỷ lệ phần trăm scandi được giữ lại pha nước là 25 %mol. Một phần scandi được chiết sang pha hữu cơ cùng với ziricon và hafini, và scandi được chiết ngược ra khỏi pha hữu cơ chỉ

là 0,01 %mol, điều này chứng tỏ rằng chỉ một phần scandi khi chiết sang pha hữu cơ là được chiết ngược. Các kết quả này chứng tỏ rằng bằng cách sử dụng PC-88A, khó có thể tách được scandi ra khỏi zircon và hafni.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp tách nguyên tố thứ hai ra khỏi dung dịch nước bằng cách chiết bằng dung môi, trong đó dung dịch nước này chứa nguyên tố thứ nhất là scandi và nguyên tố thứ hai là ziricon và/hoặc hafni, phương pháp này

bao gồm bước cho pha nước là dung dịch nước nêu trên tiếp xúc với pha hữu cơ chứa dung môi chiết là axit dialkylđiglycol amic có công thức chung (1):



trong đó mỗi R^1 và R^2 độc lập là nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh, ít nhất một trong số R^1 và R^2 là nhóm alkyl có ít nhất 6 nguyên tử cacbon, để chiết nguyên tố thứ hai sang pha hữu cơ.

2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó dung dịch nước nêu trên là dung dịch nước axit có độ pH=3 hoặc thấp hơn.

3. Phương pháp theo điểm 1 hoặc 2, trong đó dung môi chiết là axit N,N-đi-2-ethylhexyl-3-oxapentan-1,5-amic có công thức (1), trong đó cả R^1 lẫn R^2 đều là $C_4H_9CH(C_2H_5)CH_2-$.

4. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó bước cho dung dịch nước nêu trên tiếp xúc với pha hữu cơ được tiến hành trong thiết bị trộn-lắng nhiều giai đoạn kiểu ngược dòng.

FIG.1