



(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)



1-0032769

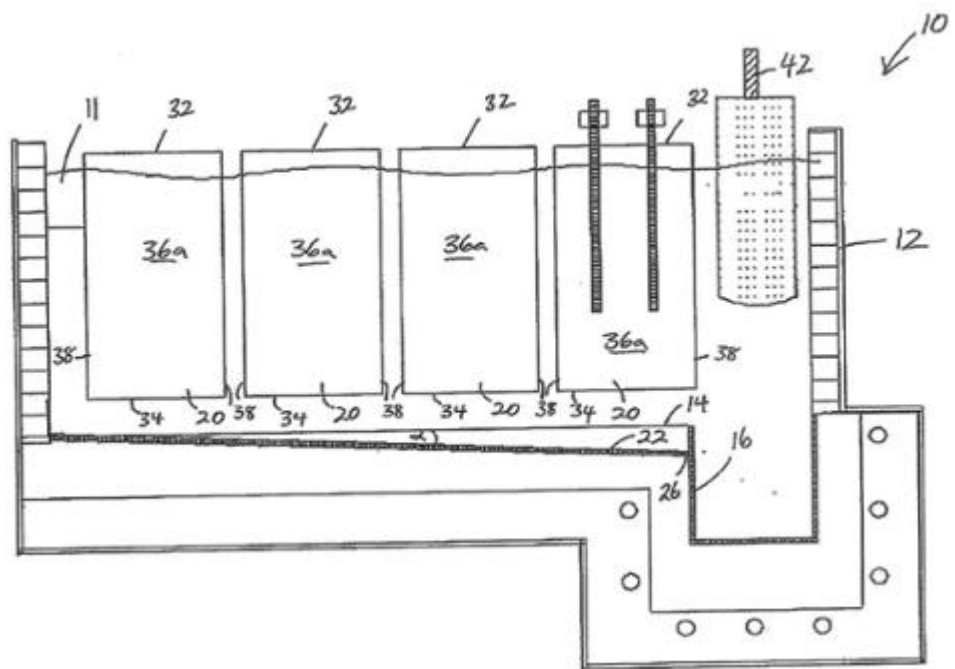
(51)⁷ C25C 7/00; C25C 3/34

(13) B

-
- (21) 1-2014-04041 (22) 15/05/2013
(86) PCT/AU2013/000500 15/05/2013 (87) WO/2013/170299 21/11/2013
(30) 2012902017 16/05/2012 AU; 2013204396 12/04/2014 AU
(45) 25/08/2022 413 (43) 25/05/2015 326A
(73) Lynas Services PTY LTD. (AU)
Level 7, 56 Pitt Street, Sydney, New South Wales 2000, Australia
(72) KENIRY, Jeffrey (AU); KJAR, Anthony Rudland (AU).
(74) Công ty TNHH Tầm nhìn và Liên danh (VISION & ASSOCIATES CO.LTD.)
-

(54) BỂ ĐIỆN PHÂN, HỆ THỐNG VÀ QUY TRÌNH SẢN XUẤT KIM LOẠI ĐẤT HIẾM BẰNG CÁCH ĐIỆN PHÂN

(57) Sáng chế đề cập đến bể điện phân dùng để sản xuất kim loại đất hiếm. Bể điện phân này bao gồm vỏ bể có một hoặc nhiều rãnh nghiêng được đặt ở đáy của vỏ bể mà kim loại đất hiếm nóng chảy được tạo ra trong bể điện phân có thể chảy thoát ra theo (các) rãnh này. Một hoặc nhiều catot được treo trong vỏ bể theo cách thẳng hàng theo phương gần như thẳng đứng với một hoặc nhiều rãnh này. Các mặt đối nhau tương ứng của một hoặc nhiều catot này được làm nghiêng xuống dưới và hướng ra ngoài một góc so với phương thẳng đứng. Một hoặc nhiều cặp anot được treo trong vỏ bể, mỗi anot trong một hoặc nhiều cặp này có mặt quay vào trong được làm nghiêng so với phương thẳng đứng và được đặt cách xa theo cách thẳng hàng song song với các mặt nghiêng đối nhau tương ứng của một hoặc nhiều catot để tạo ra khoảng cách anot-catot gần như không đổi giữa chúng. Bể điện phân này còn bao gồm giếng để nhận kim loại đất hiếm nóng chảy từ rãnh, trong đó giếng này được đặt cách xa và tách biệt khỏi một hoặc nhiều catot và một hoặc nhiều anot. Việc phân cách kim loại đất hiếm nóng chảy khỏi (các) catot và (các) anot ngăn chặn sự phản ứng và/hoặc nhiễm tạp bởi cacbon không bền sinh ra từ (các) anot hoặc sự phản ứng ngược với khí thoát ra.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Nói chung, sáng chế đề cập đến bể điện phân, cụ thể là bể điện phân được làm thích ứng để sản xuất kim loại đất hiếm, như neodym, praseodym, xeri, lantan và hỗn hợp của chúng, bằng quy trình điện phân trong dung dịch điện phân florua hoặc clorua nóng chảy.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Bể điện phân dùng để sản xuất nhôm trong dung dịch muối florua hoặc clorua nóng chảy đã được biết rõ, và nhiều đặc điểm thiết kế của chúng cho thấy các vấn đề cần cân nhắc quan trọng. Cụ thể, điều quan trọng là cần duy trì khoảng cách anot-catot (ACD: anode-cathode distance) nhỏ và ổn định như là một biện pháp tiết kiệm năng lượng trong quy trình tốn nhiều năng lượng. Việc duy trì ACD không đổi có thể là khó khăn khi nhôm nóng chảy tụ thành vũng trên bề mặt catot và chịu tác động của lực thủy động gây ra bởi từ trường mạnh. Do đó, trong một số kết cấu của bể, catot có thể được treo bên trên đáy bể mà nhôm nóng chảy tụ thành vũng trên đó. Trong các kết cấu khác, catot có thể có rãnh để tập trung nhôm nóng chảy vào đó, nhờ đó giúp nhôm nóng chảy chảy thoát ra khỏi bề mặt catot ngay khi nó hình thành để duy trì ACD không đổi.

Điều quan trọng nữa là bể điện phân được tạo kết cấu để giải phóng khí cacbon dioxit, là khí sinh ra ở bề mặt anot trong quá trình điện phân, ra khỏi khoảng không giữa các điện cực để ngăn chặn đáng kể ‘phản ứng ngược’ với nhôm kim loại khi nó hình thành trên bề mặt catot, do đó làm giảm hiệu quả của quy trình điện phân.

Neodym và praseodym, hỗn hợp của chúng và các kim loại đất hiếm khác hiện cũng đang được sản xuất thương mại bằng quy trình điện phân trong dung dịch muối florua hỗn hợp nóng chảy. Trái ngược với quy trình sản xuất nhôm bằng cách điện phân, anot và catot được đặt theo phương thẳng đứng và kim loại nóng chảy được tập trung vào vùng nhận trên đáy bể. Khoảng không giữa các điện cực không bị ảnh hưởng bởi sự tích tụ kim loại nóng chảy, nhưng nó có thể bị thay đổi bởi sự tiêu hao liên tục do điện phân của bề mặt anot cacbon. Catot thường được tạo thành từ kim loại trơ, như molybden hoặc vonfram.

Khi anot bị tiêu hao, không có cách hữu hiệu nào để giữ khoảng cách phân cách anot-catot đồng nhất. Vì phần chính của nhiệt làm việc được phân phối bởi điện trở omic của khoảng không điện cực, nên nhiệt độ làm việc rất thay đổi và thường được kiểm soát bằng cách giảm dòng điện được cấp vào bể. Điều này là không khả thi trong các hoạt động ở quy mô lớn hơn khi nhiều bể cần được nối điện nối tiếp. Ngoài ra, sự suy giảm dòng điện trong quy trình điện phân cũng là không mong muốn vì nó làm giảm khả năng sản xuất của bể. Quan trọng nhất là, việc không kiểm soát được chặt chẽ nhiệt độ làm việc làm giảm hiệu suất làm việc, hoặc hiệu suất Faraday, và dẫn đến sự tạo thành cặn không tan lắng đọng trên đáy bể. Kết quả là, quá trình điện phân phải được tạm dừng định kỳ để loại bỏ cặn ra khỏi bể, do đó ngăn cản quá trình điện phân liên tục.

Việc kiểm soát kém nhiệt độ làm việc cũng làm tăng lượng phát thải hơi từ bể, gây hại cho môi trường làm việc và môi trường nếu chúng không được chứa lại.

Ngoài ra, khi anot bị tiêu hao, thể tích của chúng trong chất điện phân bị điều chỉnh giảm và mức của chất điện phân trong bể giảm. Điều này làm giảm diện tích làm việc của anot được nhúng trong chất điện phân, gây phương hại đến hiệu suất làm việc, bao gồm sự tiêu thụ năng lượng và tăng khả năng của 'hiệu ứng anot' tạo ra khí gây ô nhiễm mức độ cao.

Ngoài ra, sản phẩm kim loại đất hiếm có khả năng phản ứng với cacbon ở nhiệt độ làm việc này. Cacbon là một tạp chất rất không mong muốn đối với một số ứng dụng của sản phẩm kim loại đất hiếm. Việc làm giảm khả năng tiếp xúc giữa cacbon không bền trong bể và kim loại và/hoặc thời gian lưu của sản phẩm kim loại trong bể là các thuộc tính thiết kế mong muốn chưa được thấy trong các thiết kế bể thương mại hiện nay. Vấn đề cụ thể này không phải là một yếu tố trong thiết kế bể điện phân dùng để sản xuất nhôm vì nhôm không phản ứng với cacbon trong các điều kiện này.

Ngoài ra, trong các thiết kế bể điện phân kim loại đất hiếm hiện nay, khó có thể duy trì được sản phẩm kim loại đất hiếm ở trạng thái nóng chảy vì nhiệt độ hoạt động tốt hơn là chỉ cao hơn 10-30°C so với điểm đóng băng của sản phẩm kim loại đất hiếm. Vấn đề này không phải là đề tài tranh cãi và không được giải quyết trong các bể điện phân dùng để sản xuất nhôm bằng cách điện phân vì nhiệt độ làm việc cao hơn 300°C so với điểm đóng băng của nhôm.

Các hoạt động thương mại hiện nay để sản xuất kim loại đất hiếm bằng cách điện

phân có quy mô nhỏ, sử dụng nhiều lao động và hoạt động theo phương thức bán mẻ. Có một số nhược điểm ngăn cản việc mở rộng quy mô đối với quy trình này để đạt được hiệu suất cao hơn, quá trình điện phân liên tục và tiêu chuẩn cao về hiệu suất môi trường, sức khỏe nghề nghiệp và tính an toàn.

Thứ nhất, bể điện phân thường hoạt động trong phạm vi dòng điện giới hạn từ 5 đến 10 kiloampe, tương ứng với khả năng sản xuất thấp.

Việc kiểm soát nguyên liệu oxit đất hiếm cấp vào bể kém, dẫn đến sự tích tụ cặn không tan mà cần phải làm sạch bể thường xuyên, do đó cản trở quá trình điện phân liên tục. Ngoài ra, nguyên liệu cấp được đưa vào bể theo cách thủ công, không có tham chiếu đã biết cho nồng độ oxit hiện tại trong bể.

Công nghệ hiện có sử dụng cách bố trí điện cực theo phương thẳng đứng. Cách bố trí này không thể đạt được hiệu suất Faraday cao. Ví dụ, các bọt khí sinh ra và nổi lên từ bề mặt anot có khả năng bị cuốn trong dòng chất điện phân và tiếp xúc với sản phẩm kim loại hình thành trên tấm catot, do đó làm giảm hiệu suất làm việc do quá trình oxy hóa ngược của sản phẩm kim loại.

Keller trong patent Mỹ số 5,810,993 mô tả phương pháp sản xuất neodim trong bể điện phân được thiết kế để hoạt động mà không xảy ra các hiệu ứng anot, nhờ đó tránh được việc tạo ra và giải phóng khí cacbon perfluor hóa (PFC) gây ô nhiễm mức độ cao. Sáng chế này đạt được mục đích trước hết là bằng cách bố trí các tấm anot sao cho mật độ dòng anot được giữ ở mức thấp hơn nhiều so với mức mà hiệu ứng anot có thể xảy ra, và thứ hai là bằng cách phân cách về mặt vật lý các catot thẳng đứng khỏi các anot thẳng đứng bằng cách sử dụng vật liệu chắn trợ mà rỗng đối với ion neodim, sao cho có thể duy trì nồng độ neodim oxit hòa tan ở vùng anot cao hơn so với vùng catot. Tuy nhiên, sáng chế đã được bộc lộ này có nhiều nhược điểm và không khả thi. Không có minh chứng nào trong các ví dụ được thể hiện rằng vật liệu chắn (bo nitrua) thực sự là có thể thấm qua đối với neodim ion như được yêu cầu để có thể thực hiện quá trình điện phân liên tục. Ngoài ra, thiết kế anot được đề xuất này phức tạp và tốc độ hao mòn của các tấm anot có thể được dự đoán là rất không đồng đều và lãng phí. Việc phân tách các vùng anot và catot theo từng ngăn còn tạo ra khoảng cách phân tách lớn giữa các điện cực, và dẫn đến việc tiêu thụ năng lượng không hiệu quả. Ngoài ra, sáng chế này còn đề xuất việc sử dụng cacbon làm vật liệu catot trợ, trong khi đã biết rõ là cacbon sẽ

phản ứng với và gây nhiễm tạp sản phẩm kim loại.

Do đó, cần có bể điện phân và quy trình thay thế hoặc cải tiến để sản xuất kim loại đất hiếm.

Việc đề cập đến tình trạng kỹ thuật ở trên không phải là sự thừa nhận rằng tình trạng kỹ thuật này tạo thành một phần của kiến thức chung thông thường của người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này. Các nội dung đề cập ở trên cũng không nhằm mục đích làm giới hạn bể điện phân được bộc lộ trong bản mô tả này.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Theo khía cạnh thứ nhất, sáng chế đề xuất bể điện phân dùng để sản xuất kim loại đất hiếm bao gồm:

vỏ bể có một hoặc nhiều rãnh nghiêng được đặt ở đáy của vỏ bể mà kim loại đất hiếm nóng chảy được tạo ra trong bể điện phân có thể chảy thoát ra theo (các) rãnh này;

một hoặc nhiều catot được treo trong vỏ bể theo cách thẳng hàng theo phương gần như thẳng đứng với một hoặc nhiều rãnh này, các mặt đối nhau tương ứng của một hoặc nhiều catot này được làm nghiêng xuống dưới và hướng ra ngoài một góc so với phương thẳng đứng;

một hoặc nhiều cặp anot được treo trong vỏ bể, mỗi anot trong một hoặc nhiều cặp này có mặt quay vào trong được làm nghiêng so với phương thẳng đứng và được đặt cách xa theo cách thẳng hàng song song với các mặt nghiêng đối nhau tương ứng của một hoặc nhiều catot để tạo ra khoảng cách anot-catot gần như không đổi giữa chúng; và

giếng để nhận kim loại đất hiếm nóng chảy từ rãnh, trong đó giếng này được đặt cách xa và tách biệt khỏi một hoặc nhiều catot và một hoặc nhiều cặp anot được treo trong vỏ bể.

Theo khía cạnh thứ hai, sáng chế đề xuất bể điện phân dùng để sản xuất kim loại đất hiếm bao gồm:

vỏ bể để chứa dung dịch điện phân;

một hoặc nhiều catot được treo trong vỏ bể;

một hoặc nhiều cặp anot có thể tiêu hao được treo trong vỏ bể, mỗi anot trong

một hoặc nhiều cặp này được đặt cách xa các mặt đối nhau tương ứng của catot; và

thiết bị điều chỉnh để kiểm soát độ cao của dung dịch điện phân chứa trong vỏ bể.

Theo một phương án, thiết bị điều chỉnh này kiểm soát độ cao của dung dịch điện phân chứa trong vỏ bể để đáp ứng với sự tiêu hao anot và thể tích của sản phẩm kim loại đất hiếm chứa trong vỏ bể.

Theo khía cạnh thứ ba, sáng chế đề xuất bể điện phân dùng để sản xuất kim loại đất hiếm bao gồm:

vỏ bể;

một hoặc nhiều catot được treo trong vỏ bể;

một hoặc nhiều cặp anot có thể tiêu hao được treo trong vỏ bể, mỗi anot trong một hoặc nhiều cặp này được đặt cách xa các mặt đối nhau tương ứng của catot; và

thiết bị được kết nối theo cách hoạt động được với một hoặc nhiều cặp anot có thể tiêu hao để kiểm soát khoảng cách giữa các anot và catot để đáp ứng với sự tiêu hao anot.

Theo khía cạnh khác nữa, sáng chế đề xuất hệ thống dùng để sản xuất kim loại đất hiếm bằng cách điện phân bao gồm:

bể điện phân theo khía cạnh bất kỳ trong số các khía cạnh thứ nhất, thứ hai hoặc thứ ba như được xác định ở trên;

nguyên liệu cấp bao gồm một hoặc nhiều hợp chất kim loại đất hiếm có khả năng bị điện phân để tạo ra kim loại đất hiếm;

chất điện phân ở trạng thái nóng chảy mà nguyên liệu cấp có thể hòa tan trong đó; và

nguồn dòng điện một chiều được tạo kết cấu để cho dòng điện đi qua giữa anot và catot trong bể điện phân để điện phân nguyên liệu cấp và từ đó tạo ra sản phẩm kim loại đất hiếm nóng chảy.

Theo khía cạnh khác, sáng chế đề xuất quy trình sản xuất kim loại đất hiếm bằng cách điện phân bao gồm các bước:

cung cấp bể điện phân theo khía cạnh thứ hai;

nạp vào bể điện phân này nguyên liệu cấp bao gồm một hoặc nhiều hợp chất kim loại đất hiếm có khả năng bị điện phân để tạo ra kim loại đất hiếm và dung dịch điện phân chứa chất điện phân nóng chảy mà nguyên liệu cấp có thể hòa tan trong đó;

cho dòng điện một chiều đi qua giữa ít nhất một anot có thể tiêu hao và một catot trong bể điện phân để điện phân nguyên liệu cấp và từ đó tạo ra sản phẩm kim loại đất hiếm nóng chảy; và

điều chỉnh chất điện phân nóng chảy trong bể điện phân để duy trì độ cao của dung dịch điện phân trong bể điện phân.

Theo một phương án, bước điều chỉnh được thực hiện để đáp ứng với tốc độ tiêu hao anot và/hoặc sự thay đổi thể tích của sản phẩm kim loại đất hiếm chứa trong bể điện phân.

Theo khía cạnh khác nữa, sáng chế đề xuất quy trình sản xuất kim loại đất hiếm bằng cách điện phân bao gồm các bước:

cung cấp bể điện phân theo khía cạnh thứ ba;

nạp vào bể điện phân này nguyên liệu cấp bao gồm một hoặc nhiều hợp chất kim loại đất hiếm có khả năng bị điện phân để tạo ra kim loại đất hiếm và chất điện phân nóng chảy mà nguyên liệu cấp có thể hòa tan trong đó;

cho dòng điện một chiều đi qua giữa ít nhất một anot có thể tiêu hao và một catot trong bể điện phân để điện phân nguyên liệu cấp và từ đó tạo ra sản phẩm kim loại đất hiếm nóng chảy; và

dịch chuyển anot hoặc mỗi anot có thể tiêu hao về phía catot để đáp ứng với tốc độ tiêu hao anot để duy trì khoảng cách anot-catot không đổi trong bể điện phân.

Các phương án được bộc lộ cho phép cải thiện khả năng kiểm soát khoảng cách anot-catot (ACD) và theo đó là nhiệt độ làm việc, cải thiện khả năng kiểm soát độ cao của dung dịch điện phân trong bể điện phân và mức độ nhúng của anot, trộn đều chất điện phân hơn để tăng cường sự hòa tan nguyên liệu cấp và đạt được hiệu suất Faraday cao hơn nhờ việc hạn chế cơ hội phản ứng ngược của khí anot với kim loại được tạo ra.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Mặc dù các phương án khác bất kỳ đều có thể thuộc phạm vi của sáng chế như

được nêu trong phần Bản chất kỹ thuật của sáng chế, nhưng các phương án cụ thể được mô tả dưới đây nhằm mục đích ví dụ, với tham chiếu đến các hình vẽ đi kèm, trong đó:

Fig.1 là hình chiếu cạnh của bể điện phân theo một phương án cụ thể; và

Fig.2 là hình vẽ mặt cắt của bể điện phân được thể hiện trên Fig.1.

Mô tả chi tiết sáng chế

Sáng chế đề cập chung đến bể điện phân được bố trí để sản xuất kim loại đất hiếm bằng quy trình điện phân trong dung dịch muối điện phân nóng chảy.

Kim loại đất hiếm được sản xuất trong bể điện phân theo sáng chế bao gồm kim loại đất hiếm có điểm nóng chảy nhỏ hơn 1100°C . Kim loại đất hiếm tiêu biểu bao gồm, nhưng không giới hạn ở, Ce, La, Nd, Pr, Sm, Eu và hợp kim của chúng, bao gồm didymi và mischmetal. Bể điện phân theo sáng chế cũng thích hợp cho việc sản xuất hợp kim của kim loại đất hiếm với sắt.

Dung dịch muối điện phân nóng chảy hoạt động như một dung môi đối với nguyên liệu cấp. Chất điện phân để sử dụng trong dung dịch muối điện phân nóng chảy có thể bao gồm muối halogenua, cụ thể là muối florua. Ví dụ về ‘muối florua’ bao gồm, nhưng không giới hạn ở, muối florua kim loại bao gồm florua kim loại đất hiếm như LaF_3 , CeF_3 , NdF_3 và PrF_3 , florua kim loại kiềm như LiF , KF , và florua kim loại kiềm thổ như CaF_2 , BaF_2 .

Việc lựa chọn nguyên liệu cấp cho quy trình điện phân này phụ thuộc vào sản phẩm kim loại đất hiếm mong muốn và thành phần của chất điện phân. Khi chất điện phân bao gồm muối florua, thì nguyên liệu cấp được đưa vào quy trình điện phân này có thể bao gồm oxit kim loại đất hiếm.

Thuật ngữ ‘oxit kim loại đất hiếm’ đề cập chung đến oxit bất kỳ hoặc tiền chất bất kỳ của oxit này của kim loại đất hiếm, bao gồm hydroxit, cacbonat hoặc oxalat kim loại đất hiếm. Kim loại đất hiếm là tập hợp gồm 17 nguyên tố hóa học trong bảng tuần hoàn, cụ thể là 15 lantanoit cộng với scandi và ytri. Scandi và ytri được coi là kim loại đất hiếm vì chúng có xu hướng xuất hiện trong các mỏ quặng giống như các lantanoit và thể hiện các tính chất hóa học tương tự. Các lantanoit bao gồm lantan, xeri, praseodym, neodim, prometi, samari, europi, gadolini, tebi, dysprosi, holmi, erbi, tuli, yterbi và luteti.

Ví dụ thích hợp về nguyên liệu cấp dùng để sản xuất neodim hoặc praseodym bằng cách điện phân bao gồm neodim oxit (Nd_2O_3) hoặc praseodym oxit (Pr_6O_{11}). Khi hợp kim, như didymi, là sản phẩm được mong muốn, thì nguyên liệu cấp có thể bao gồm hai hoặc nhiều oxit kim loại đất hiếm (ví dụ, Nd_2O_3 và Pr_6O_{11}) ở tỷ lệ theo hệ số tỷ lệ mong muốn của hợp kim mong muốn. Mischmetal có thể được tạo ra từ oxit của một số kim loại đất hiếm, như Ce, La, Nd, Pr, trong đó tỷ lệ của các kim loại đất hiếm trong mischmetal tương ứng với tỷ lệ của các oxit kim loại đất hiếm trong nguyên liệu cấp.

Theo cách khác, khi chất điện phân bao gồm muối clorua, thì nguyên liệu cấp có thể bao gồm muối clorua của kim loại đất hiếm.

Theo một phương án, chất điện phân bao gồm một hoặc nhiều florua kim loại đất hiếm và florua lithi. Một hoặc nhiều florua kim loại đất hiếm này có thể có mặt trong chất điện phân với lượng nằm trong khoảng từ khoảng 70 đến 95% khối lượng, với phần còn lại là florua lithi. Tùy ý, chất điện phân có thể còn bao gồm florua canxi và/hoặc florua bari với lượng lên tới 20% khối lượng.

Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này hiểu rằng nhiệt độ hoạt động của bể điện phân phụ thuộc vào sản phẩm kim loại đất hiếm hoặc hợp kim kim loại đất hiếm mục tiêu, thành phần của chất điện phân, và theo đó là điểm đóng băng tương ứng của kim loại đất hiếm, hợp kim và chất điện phân. Theo một phương án, nhiệt độ hoạt động của bể điện phân có thể là cao hơn 5-50°C so với điểm đóng băng của chất điện phân, và tốt hơn là cao hơn 10-20°C so với điểm nóng chảy của chất điện phân. Thành phần của chất điện phân được lựa chọn sao cho đường lỏng (liquidus) của chất điện phân có thể là cao hơn 5-50°C so với điểm đóng băng của kim loại.

Theo một số phương án, khi sản phẩm kim loại đất hiếm mục tiêu là mischmetal (hỗn hợp gồm xeri, lantan, neodim và praseodym), thì điểm đóng băng có thể thay đổi tùy thuộc vào thành phần của mischmetal và tỷ lệ tương đối của các kim loại đất hiếm trong đó, tuy nhiên rơi vào khoảng 800°C. Theo các phương án này, chất điện phân có thể bao gồm florua bari hoặc canxi như được mô tả ở trên để đạt được đường lỏng (liquidus) của chất điện phân là cao hơn 5-50°C so với điểm đóng băng của mischmetal.

Theo các phương án khác, khi điểm đóng băng của hỗn hợp hoặc hợp kim kim loại đất hiếm là 800°C hoặc thấp hơn, thì chất điện phân có thể tùy ý bao gồm một hoặc nhiều muối clorua kim loại đất hiếm và muối clorua lithi.

Một phương án của bể điện phân 10 dùng để sản xuất kim loại đất hiếm được thể hiện trên Fig.1 và Fig.2, trong đó các số chỉ dẫn giống nhau chỉ các bộ phận giống nhau trong toàn bộ các hình vẽ này. Bể 10 bao gồm vỏ 12 có đáy 14, giếng 16, một hoặc nhiều catot 18 và một hoặc nhiều cặp anot 20.

Vỏ 12 được tạo thành từ vật liệu chống ăn mòn, trơ đối với thành phần của chất điện phân và điều kiện hoạt động, như đã được mô tả trong các đoạn trước. Đặc biệt, vật liệu chống ăn mòn được sử dụng để lót bên trong vỏ 12 phải có khả năng chống lại sự tạo thành hợp kim với kim loại đất hiếm được tạo ra trong đó. Theo một phương án, vỏ 12 có thể được lót bên trong bằng vật liệu chịu nhiệt. Vật liệu chịu nhiệt thích hợp bao gồm, nhưng không giới hạn ở, cacbon, silic carbua, silic nitrua, bo nitrua, hoặc một số loại thép không gỉ mà người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này biết rõ.

Đáy nghiêng 14 có một hoặc nhiều rãnh nghiêng 22 được đặt ở đó mà kim loại đất hiếm nóng chảy được tạo ra trong bể điện phân 10 có thể chảy thoát ra theo đó. Theo một phương án, một hoặc nhiều rãnh nghiêng 22 được làm nghiêng so với phương nằm ngang một góc α lên tới khoảng 10° .

Theo phương án được thể hiện trên Fig.2, rãnh 22 có mặt cắt hình chữ nhật. Tuy nhiên, cần phải hiểu rằng theo các phương án thay thế, mặt cắt của rãnh 22 có thể có các hình dạng khác, như hình chữ V hoặc hình chữ U.

Theo một số phương án của sáng chế, đáy 14 có thể có nhiều hơn một rãnh nghiêng 22, như được thể hiện trên Fig.2. Theo các phương án này, các rãnh 22 được tạo kết cấu theo cách thẳng hàng song song theo phương nằm ngang liền kề với nhau. Nhìn chung, (các) rãnh 22 có thể được sắp thẳng hàng dọc theo hoặc được đặt cách đều trục dọc trung tâm của đáy 14 trong vỏ 12. Theo cách bố trí này, (các) rãnh 22 ở đáy 14 có thể nằm gần mặt dưới 24 của một hoặc nhiều catot 18 để nhận kim loại đất hiếm nóng chảy được tạo ra ở một hoặc nhiều catot 18.

Đáy 14, hoặc mặt trên của đáy 14, có thể được tạo thành từ vật liệu chống ăn mòn tương tự với hoặc giống như vật liệu được chọn để lót vỏ bể 12. Tất cả các bề mặt có tiếp xúc trực tiếp với sản phẩm kim loại đất hiếm, bao gồm (các) rãnh 22 và giếng 16 phải có khả năng chống lại sự tạo thành hợp kim với kim loại đất hiếm được tạo ra trong dung dịch điện phân. Vật liệu lót thích hợp đối với (các) rãnh 22 và giếng 16 bao gồm, nhưng không giới hạn ở, kim loại như vonfram, molybden hoặc tantan.

Giếng 16 được tạo kết cấu để nhận, khi sử dụng, kim loại đất hiếm nóng chảy được tạo ra ở một hoặc nhiều catot 18 mà tập trung vào rãnh và chảy thoát ra về phía đầu dưới 26 của rãnh 22. Giếng 16 được đặt cách xa và tách biệt khỏi một hoặc nhiều catot 18 và một hoặc nhiều anot 20.

Giếng 16 có thể có bộ gia nhiệt để duy trì nhiệt độ cao hơn đường lỏng (liquidus) của kim loại đất hiếm nóng chảy. Giếng 16 cũng có thể có cửa (không được thể hiện) mà từ đó kim loại đất hiếm nóng chảy có thể được xả ra khi cần. Giếng 16 có thể được tạo thành từ kim loại trơ tương tự với kim loại được sử dụng cho vỏ 12.

Cách bố trí này cho phép lấy sản phẩm kim loại đất hiếm nóng chảy liên tục ra khỏi đáy 14 của bể 10, giúp ngăn chặn việc tụ thành vũng sản phẩm kim loại đất hiếm nóng chảy và nhờ đó mang lại một số ưu điểm. Trong các bể điện phân có trong tình trạng kỹ thuật mà cho phép sản phẩm kim loại đất hiếm nóng chảy tụ thành vũng, đặc biệt là trên đáy bể hoặc tại bề mặt catot, sản phẩm kim loại đất hiếm nóng chảy thường bị nhiễm tạp bởi 'cặn' bao gồm nguyên liệu cấp đất hiếm nóng chảy một phần hoặc không tan, sản phẩm trung gian của phản ứng và sản phẩm phụ. Trong bể điện phân 10 theo sáng chế, khi không có sản phẩm kim loại đất hiếm nóng chảy, cặn vẫn tiếp xúc với chất điện phân nóng chảy và do đó có cơ hội được hòa tan lại trong chất điện phân nóng chảy.

Sản phẩm kim loại đất hiếm nóng chảy được tập trung vào giếng 16 được đặt cách xa và tách biệt khỏi một hoặc nhiều catot 18 và một hoặc nhiều anot 20. Nhờ đó, kim loại đất hiếm nóng chảy được bảo vệ không bị phản ứng và/hoặc nhiễm tạp bởi cacbon không bền sinh ra từ một hoặc nhiều anot 20, và không bị phản ứng ngược với khí thoát ra từ một hoặc nhiều anot 20.

Một hoặc nhiều catot 18 được treo trong dung dịch điện phân 11 chứa trong vỏ bể 12 bên trên rãnh 22 theo cách thẳng hàng theo phương gần như thẳng đứng với nó. Theo phương án được minh họa này, các catot 18 bao gồm các tấm vật liệu catot có mặt trên 28 và các mặt dài đối nhau 30, với mặt dưới 24 được bố trí bên trên rãnh 22 sao cho kim loại đất hiếm nóng chảy được tạo ra ở các mặt đối nhau 30 có thể rơi theo trọng lực trực tiếp vào rãnh 22 bên dưới. Các mặt đối nhau 30 của các catot 18 được đỡ bởi vật liệu độn trơ chịu nhiệt 32, giúp ngăn chặn hơn nữa sự tạo thành vùng chất điện phân không hoạt động trong bể 10.

Các catot 18 được tạo kết cấu theo cách thẳng hàng liền kề với nhau, sao cho các mặt dài đối nhau 30 của các catot 18 liền kề được sắp thẳng hàng theo chiều dọc một cách tương ứng với nhau và các mặt đầu đối nhau tương ứng của các catot 18 liền kề quay vào nhau. Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này hiểu rằng khoảng không giữa các mặt đầu đối nhau quay vào nhau của các catot 18 liền kề là hẹp nhất có thể.

Các tấm vật liệu catot này được định kích thước tương ứng sao cho, trong cách bố trí được mô tả ở trên, độ dài hiệu dụng của các catot 18 được đặt liền kề gần như là giống với hoặc ngắn hơn một chút so với độ dài của rãnh 22.

Theo cách khác, một catot 18 có độ dài tương tự với rãnh 22 có thể được sử dụng trong bể điện phân 10 theo sáng chế.

Các mặt dài đối nhau 30 của các catot 18 được làm nghiêng xuống dưới và hướng ra ngoài một góc so với phương thẳng đứng, do đó hình dạng mặt cắt của catot 18 gần như là hình tam giác. Các mặt dài đối nhau 30 có thể được làm nghiêng so với phương thẳng đứng một góc β lên tới khoảng 45° , và tốt hơn là từ 2° đến 10° .

Góc nghiêng này được lựa chọn dựa trên cơ sở dòng chất điện phân chuyển động do bọt được tối ưu hóa để trộn đều với nguyên liệu cấp và duy trì hiệu suất Faraday cao. Góc β mong muốn có thể được xác định bằng cách lập mô hình tính toán cho dạng hình học bề cụ thể.

Theo các phương án trong đó một kim loại đắt hiếm hoặc hợp kim của các kim loại đắt hiếm là sản phẩm điện phân mong muốn, các catot 18 có thể được tạo thành từ vật liệu dẫn điện có tính chất nhiệt điện trở thích hợp để đảm bảo dòng chảy tự do của kim loại đắt hiếm nóng chảy ở nhiệt độ cao hơn một chút so với điểm nóng chảy của chúng. Vật liệu này phải có khả năng chống lại sự tạo thành hợp kim với kim loại đắt hiếm được tạo ra trong dung dịch điện phân. Vật liệu thích hợp bao gồm, nhưng không giới hạn ở, kim loại như vonfram, molybden hoặc tantan.

Theo các phương án thay thế trong đó hợp kim của sắt với một hoặc nhiều kim loại đắt hiếm được mong muốn, catot 18 có thể được tạo thành từ sắt. Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này hiểu rằng theo các phương án cụ thể này, catot 18 sẽ bị tiêu hao trong quá trình sản xuất hợp kim sắt-kim loại đắt hiếm bằng cách điện phân.

Theo phương án được thể hiện trên Fig.1 và Fig.2, nhiều cặp anot 20 được treo

trong vỏ bể 12. Mỗi anot 20 trong cặp được đặt cách xa các mặt dài đối nhau 30 tương ứng của các catot 18. Theo phương án được minh họa này, các anot 20 bao gồm các tấm vật liệu anot có thể tiêu hao có mặt trên 32, mặt dưới 34, các mặt dài gần và xa đối nhau 36a, 36b và các đầu đối nhau 38. Mặt dài xa 36a của mỗi anot 20 có thể gần như là thẳng đứng hoặc có thể được làm nghiêng so với phương thẳng đứng. Mặt dài gần 36b được làm nghiêng so với phương thẳng đứng. Mặt dài gần 36b có thể được làm nghiêng so với phương thẳng đứng một góc β' lên tới khoảng 45° , và tốt hơn là từ 2° đến 10° , dốc dần về phía mặt dưới 34 của anot 20.

Mặt dài gần 36b của các anot 18 quay vào các mặt dài đối nhau 30 tương ứng của các catot 18. Cả hai bề mặt 36b và 30 đều được làm nghiêng so với phương thẳng đứng một góc β' tương ứng sao cho các bề mặt 36b và 30 này được đặt cách xa theo cách thẳng hàng song song với nhau để tạo ra khoảng cách anot-catot gần như không đổi giữa chúng.

Các anot 20 được tạo kết cấu theo cách thẳng hàng liền kề với nhau, sao cho các mặt dài đối nhau 36a, 36b của các anot 20 liền kề được sắp thẳng hàng theo chiều dọc một cách tương ứng với nhau và các đầu đối nhau 38 tương ứng của các anot 20 liền kề quay vào nhau. Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này hiểu rằng khoảng không giữa các đầu đối nhau 38 quay vào nhau của các anot 20 liền kề là hẹp nhất có thể.

Các tấm vật liệu anot này được định kích thước tương ứng sao cho, trong cách bố trí được mô tả ở trên, độ dài hiệu dụng của các anot 20 được đặt liền kề gần như là giống với hoặc ngắn hơn một chút so với độ dài của rãnh 22.

Theo cách khác, một cặp anot 20 có độ dài tương tự với rãnh 22 có thể được sử dụng trong bể điện phân 10 theo sáng chế.

Ví dụ thích hợp về vật liệu anot có thể tiêu hao bao gồm, nhưng không giới hạn ở, vật liệu gốc cacbon, cụ thể là cacbon có độ tinh khiết cao, graphit đủ tiêu chuẩn làm điện cực, chế phẩm cốc dầu mỏ-asphan than đá đã nung. Các chế phẩm này được biết rõ bởi người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực sản xuất kim loại đất hiếm và các kim loại khác như nhôm bằng cách điện phân.

Các anot bị tiêu hao khi quá trình điện phân tiến triển và góc nghiêng β của mặt dài gần 36b gần như không đổi. Do đó, các bọt khí được giải phóng từ anot 20 được giữ sát với mặt dài gần 36b khi các bọt khí nổi lên bề mặt chất điện phân, nhờ biên dạng

ngiêng của mặt dài gần 36b như được minh họa trên Fig.2. Thuận lợi là, điều này làm giảm cơ hội tiếp xúc của khí sinh ra với kim loại hình thành ở catot 18, nhờ đó cải thiện hiệu suất Faraday và ngăn chặn sự tạo thành cặn không tan bởi phản ứng ngược với nó.

Trong hầu hết các điều kiện hoạt động, ACD trong bể điện phân, như được bộc lộ trong bản mô tả này, có thể nằm trong khoảng từ khoảng 30 mm đến khoảng 200 mm, mặc dù ACD nằm trong khoảng từ khoảng 50 mm đến khoảng 100 mm được ưu tiên. Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này có thể dễ dàng xác định được ACD thích hợp tùy thuộc vào sự sinh nhiệt mong muốn trong vùng chất điện phân, dòng chảy của chất điện phân để có được độ tan tối ưu của nguyên liệu cấp và sự tối ưu hóa hiệu suất làm việc (hiệu suất Faraday).

Anot bị tiêu hao trong quá trình điện phân, và do đó, ACD có thể tăng lên khi quá trình điện phân tiến triển. Bể điện phân 10 theo sáng chế có thể có thiết bị 40 được kết nối theo cách hoạt động được với một hoặc nhiều anot 20 để kiểm soát ACD, cụ thể là để duy trì ACD gần như không đổi. Thiết bị 40 này có thể bao gồm thiết bị định vị nằm ngang được kết nối theo cách hoạt động được với một hoặc nhiều anot 20. Khi sử dụng, thiết bị định vị nằm ngang có thể dịch chuyển một hoặc nhiều anot 20 theo phương nằm ngang về phía catot 18 để đáp ứng với tốc độ tiêu hao anot 20 sao cho có thể duy trì ACD gần như không đổi. Tốc độ tiêu hao anot có thể được xác định bằng cách tham chiếu đến dòng điện. Theo cách khác, thiết bị định vị nằm ngang này có thể dịch chuyển một hoặc nhiều anot 20 để đáp ứng với sự thay đổi điện trở của bể so với giá trị đã định trước.

Do anot bị tiêu hao, nên thể tích chiếm dụng bởi các anot 20 trong bể điện phân 10 giảm đi, do đó làm giảm độ cao của dung dịch điện phân trong vỏ 12. Tương tự, các hoạt động gián đoạn của bể, như thay anot đã qua sử dụng bằng anot mới và lấy sản phẩm kim loại đắt hiếm ra khỏi bể, sẽ dẫn đến sự thay đổi đáng kể và không mong muốn về độ cao của dung dịch điện phân và độ sâu mà điện cực được nhúng. Bể điện phân 10 theo sáng chế có thể có thiết bị điều chỉnh 42 để kiểm soát độ cao của dung dịch điện phân trong vỏ 12, cụ thể là để duy trì độ cao gần như không đổi của dung dịch điện phân trong vỏ 12. Thiết bị điều chỉnh 42 có thể bao gồm phần thân trơ được treo trong vỏ 12 và có thể đặt theo phương thẳng đứng. Khi sử dụng, phần thân trơ này có thể được dịch chuyển lên và xuống để đáp ứng với hoạt động cụ thể của bể sao cho có thể duy trì độ cao gần như không đổi của dung dịch điện phân. Phần thân trơ này có thể có dạng thích

hợp bất kỳ, ví dụ, dạng thanh như được minh họa trên các hình vẽ.

Thiết bị điều chỉnh 42 có thể được tạo thành từ vật liệu chịu nhiệt tương tự như lớp lót bên trong của vỏ 12 được mô tả ở trên.

Khi sử dụng, quy trình điện phân này có thể được thực hiện bằng cách nạp chất điện phân nóng chảy vào bể điện phân 10 như được mô tả trong bản mô tả này. Dòng điện xoay chiều có thể được cấp giữa các catot 18 và các anot 20 và điện trở của các điện cực 18, 20 làm tăng nhiệt độ hoạt động của bể điện phân 10 đến nhiệt độ đã định trước. Sau đó, nguyên liệu cấp được nạp vào bể điện phân 10 và hòa tan trong chất điện phân nóng chảy. Dòng điện một chiều nằm trong khoảng từ 5 đến 100 kiloampe được cấp vào các anot 20, từ đó bắt đầu quá trình điện phân nguyên liệu cấp đã hòa tan. Trong phản ứng điện phân này, nguyên liệu cấp bị khử thành (các) kim loại đất hiếm nóng chảy ở các mặt dài đối nhau 30 của catot 18. (Các) kim loại đất hiếm nóng chảy sau đó rơi vào rãnh 22 và chảy thoát ra dọc theo rãnh 22 vào giếng 16, giếng này được xả ra khi cần. Nguyên liệu cấp có thể được nạp đều đặn vào bể điện phân 10 vào vùng có dòng chảy chất điện phân lớn, với tốc độ gần như tương đương với tốc độ tiêu hao. Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này hiểu rằng tốc độ cấp liệu có thể được kiểm soát kỹ để đạt được điện trở bề mục tiêu tương ứng với nồng độ mong muốn của nguyên liệu trong chất điện phân.

Quy trình điện phân này có thể được thực hiện trong môi trường khí trơ hoặc ít khí oxy trong bể điện phân 10. Môi trường khí trơ có thể được thiết lập và duy trì bằng cách cung cấp khí hoặc hỗn hợp khí trơ vào bể điện phân 10 để đuổi không khí ra khỏi đó và nhờ đó ngăn chặn các phản ứng không mong muốn với chất điện phân nóng chảy và/hoặc các điện cực 18, 20. Ví dụ thích hợp về khí trơ bao gồm, nhưng không giới hạn ở, heli, argon và nitơ.

Các phương án sửa đổi và cải biên sẽ tự được thấy rõ bởi người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này, ngoài các phương án đã được mô tả, mà không tách rời khỏi các ý tưởng sáng tạo cơ bản. Tất cả các phương án sửa đổi và cải biên này đều được xem là thuộc phạm vi của sáng chế, bản chất của sáng chế sẽ được xác định từ phần mô tả nêu trên.

Trong phần yêu cầu bảo hộ dưới đây và trong phần mô tả nêu trên, ngoại trừ trường hợp ngữ cảnh yêu cầu theo cách khác do ngôn ngữ diễn đạt hoặc hàm ý tất nhiên,

từ “chứa” và các biến thể như “có” hoặc “bao gồm” được sử dụng theo nghĩa bao hàm, tức là để chỉ rõ sự có mặt của các đặc điểm được nêu nhưng không loại trừ sự có mặt hoặc bổ sung các đặc điểm khác trong các phương án khác của thiết bị và phương pháp được bộc lộ trong bản mô tả này.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Bể điện phân dùng để sản xuất kim loại đất hiếm bao gồm:

vỏ bể có một hoặc nhiều rãnh nghiêng được đặt ở đáy của vỏ bể mà kim loại đất hiếm nóng chảy được tạo ra trong bể điện phân có thể chảy thoát ra theo (các) rãnh này;

một hoặc nhiều catot được treo trong vỏ bể theo cách thẳng hàng theo phương gần như thẳng đứng với một hoặc nhiều rãnh này, các mặt đối nhau tương ứng của một hoặc nhiều catot này được làm nghiêng xuống dưới và hướng ra ngoài một góc so với phương thẳng đứng;

một hoặc nhiều cặp anot có thể tiêu hao được treo trong vỏ bể, mỗi anot trong một hoặc nhiều cặp này có mặt quay vào trong được làm nghiêng so với phương thẳng đứng và được đặt cách xa theo cách thẳng hàng song song với các mặt nghiêng đối nhau tương ứng của một hoặc nhiều catot để tạo ra khoảng cách anot-catot gần như không đổi giữa chúng;

giếng để nhận kim loại đất hiếm nóng chảy từ rãnh, trong đó giếng này được đặt cách xa và tách biệt khỏi một hoặc nhiều catot và một hoặc nhiều anot; và

thiết bị được kết nối theo cách hoạt động được với một hoặc nhiều anot để kiểm soát khoảng cách giữa các anot và các mặt đối nhau của catot để đáp ứng với sự tiêu hao anot.

2. Bể điện phân theo điểm 1, trong đó bể điện phân này còn bao gồm thiết bị điều chỉnh để kiểm soát độ cao của dung dịch điện phân chứa trong vỏ bể.

3. Bể điện phân theo điểm 2, trong đó thiết bị điều chỉnh bao gồm phần thân trơ được treo trong vỏ và có thể đặt theo phương thẳng đứng.

4. Bể điện phân theo điểm 1, trong đó thiết bị được kết nối theo cách hoạt động được với một hoặc nhiều anot bao gồm thiết bị định vị nằm ngang.

5. Bể điện phân theo điểm 4, trong đó thiết bị định vị nằm ngang được tạo kết cấu để, khi sử dụng, dịch chuyển một hoặc nhiều anot theo phương nằm ngang về phía catot để đáp ứng với tốc độ tiêu hao anot.

6. Bể điện phân theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó một hoặc nhiều rãnh trong đó được làm nghiêng so với phương nằm ngang một góc lên tới khoảng 10° .

7. Bể điện phân theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó một hoặc nhiều rãnh có hình dạng mặt cắt là hình chữ nhật, hình chữ V hoặc hình chữ U.

8. Bể điện phân theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó các mặt đối nhau của catot và các mặt quay vào trong của anot được làm nghiêng so với phương thẳng đứng một góc lên tới 45° .

9. Bể điện phân theo điểm 8, trong đó các mặt đối nhau của catot và các mặt quay vào trong của anot được làm nghiêng so với phương thẳng đứng một góc nằm trong khoảng từ 2° đến 10° .

10. Hệ thống dùng để sản xuất kim loại đất hiếm bằng cách điện phân bao gồm:

bể điện phân theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên;

nguyên liệu cấp bao gồm một hoặc nhiều hợp chất kim loại đất hiếm có khả năng bị điện phân để tạo ra kim loại đất hiếm;

chất điện phân nóng chảy mà nguyên liệu cấp có thể hòa tan trong đó; và

nguồn dòng điện một chiều được tạo kết cấu để cho dòng điện đi qua giữa anot và catot trong bể điện phân để điện phân nguyên liệu cấp và từ đó tạo ra sản phẩm kim loại đất hiếm nóng chảy trong bể điện phân.

11. Quy trình sản xuất kim loại đất hiếm bằng cách điện phân, trong đó quy trình này bao gồm các bước:

cung cấp bể điện phân theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 2 đến 10;

nạp vào bể điện phân này nguyên liệu cấp bao gồm một hoặc nhiều hợp chất kim loại đất hiếm có khả năng bị điện phân để tạo ra kim loại đất hiếm và dung dịch điện phân chứa chất điện phân nóng chảy mà nguyên liệu cấp có thể hòa tan trong đó;

cho dòng điện một chiều đi qua giữa ít nhất một anot có thể tiêu hao và một catot trong bể điện phân để điện phân nguyên liệu cấp và từ đó tạo ra sản phẩm kim loại đất hiếm nóng chảy ở catot; và

điều chỉnh chất điện phân nóng chảy trong bể điện phân để duy trì độ cao của dung dịch điện phân trong bể điện phân.

12. Quy trình sản xuất kim loại đất hiếm bằng cách điện phân, trong đó quy trình này bao gồm các bước:

cung cấp bể điện phân theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 10;

nạp vào bể điện phân này nguyên liệu cấp bao gồm một hoặc nhiều hợp chất kim loại đất hiếm có khả năng bị điện phân để tạo ra kim loại đất hiếm và chất điện phân nóng chảy mà nguyên liệu cấp có thể hòa tan trong đó;

cho dòng điện một chiều đi qua giữa ít nhất một anot có thể tiêu hao và một catot trong bể điện phân để điện phân nguyên liệu cấp và từ đó tạo ra sản phẩm kim loại đất hiếm nóng chảy ở catot; và

dịch chuyển anot hoặc mỗi anot có thể tiêu hao về phía catot để đáp ứng với tốc độ tiêu hao anot để duy trì khoảng cách anot-catot không đổi trong bể điện phân.

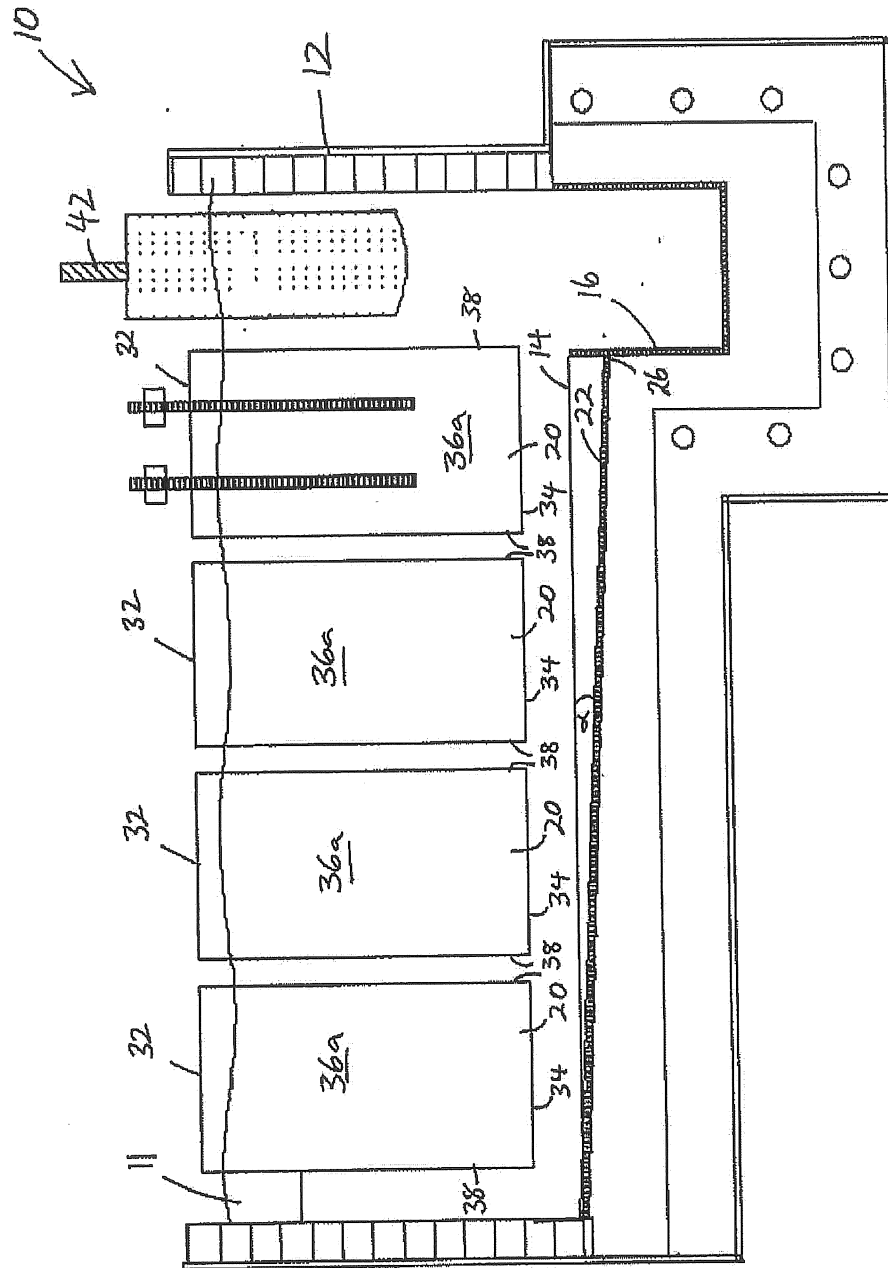


Fig. 1

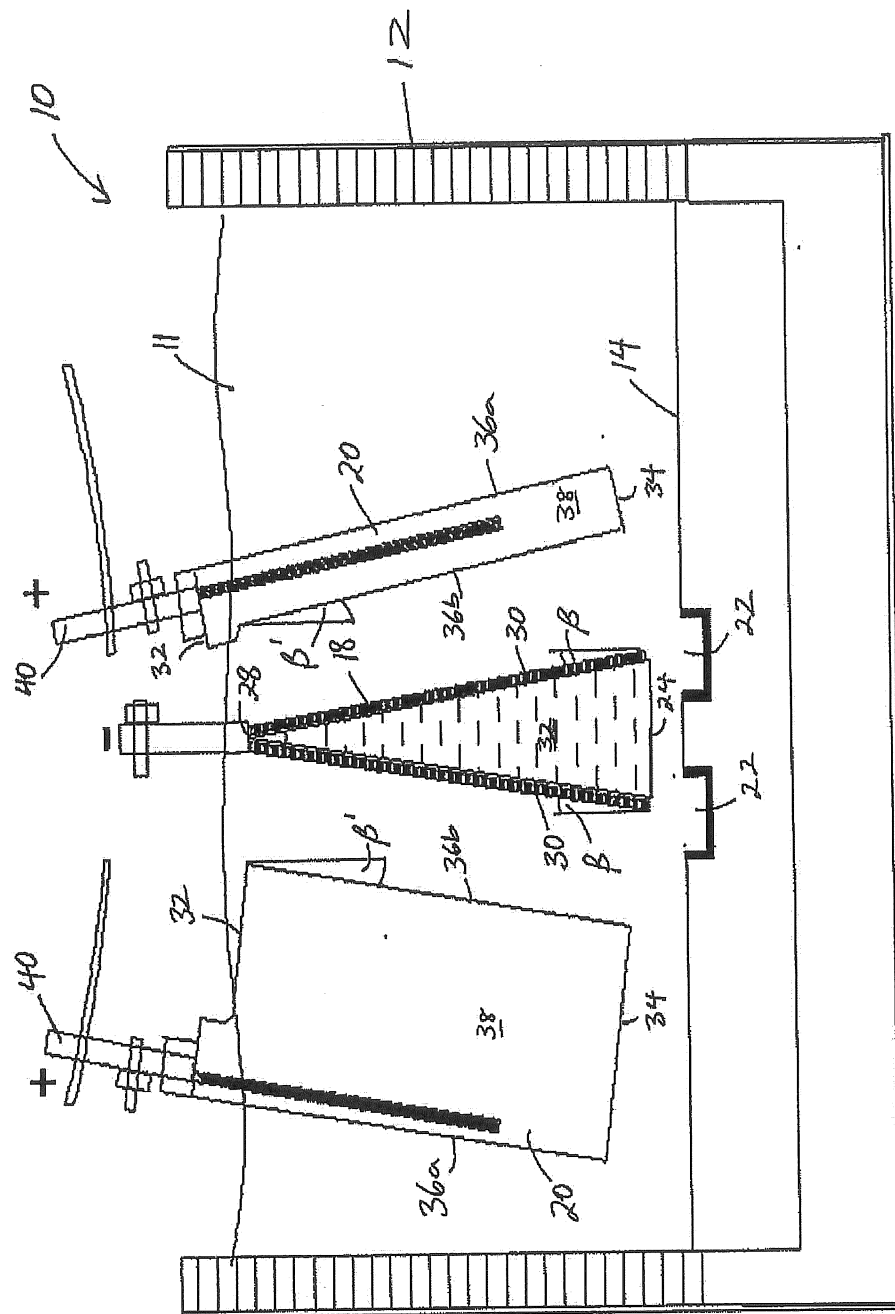


Fig. 2