



(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)



1-0033366

(51)⁷ C22B 59/00; C22B 3/26; C22B 3/46

(13) B

(21) 1-2014-03980

(22) 21/09/2012

(86) PCT/CN2012/001294 21/09/2012

(87) WO/2013/177729 A1 05/12/2013

(30) 201210170171.X 28/05/2012 CN

(45) 26/09/2022 414

(43) 25/03/2015 324A

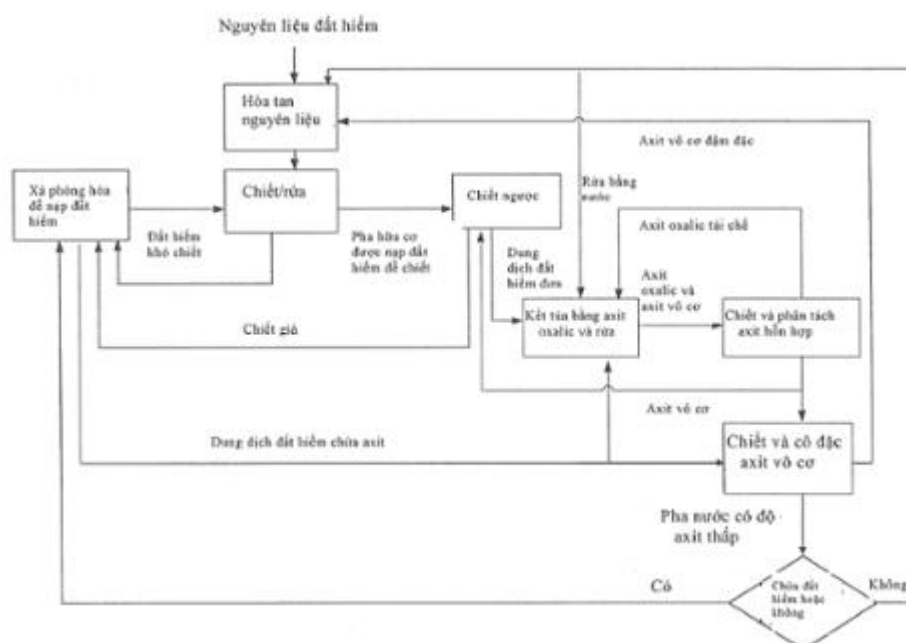
(73) CHINA MINMETALS (BEIJING) RESEARCH INSTITUTE OF RE CO. LTD (CN)
12D-1, Tower B, No A28 Xinxu Road, Haidian District Beijing 100085, China

(72) LIAO, Chunsheng (CN); LIU, Yan (CN); ZHANG, Bo (CN).

(74) Công ty TNHH Trường Xuân (AGELESS CO.,LTD.)

(54) PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÁCH ĐẤT HIỂM BẰNG CÁCH TUẦN HOÀN
NGUYÊN LIỆU HAI LẦN

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp phân tách đất hiếm bằng cách tuần hoàn nguyên liệu hai lần. Phương pháp này bao gồm các bước: sử dụng pha hữu cơ thu được bằng cách trộn dung môi chiết lỏng A với nguyên liệu đất hiếm cần xử lý và được nạp vào cùng với đất hiếm để tách chiết hai lần sau đó, và tái sử dụng chúng trong việc hòa tan nguyên liệu thô sau khi tách dung môi chiết C và cô đặc axit vô cơ trong pha nước dư hoặc tuần hoàn chúng sau khi kết tủa đất hiếm tại đó bằng axit oxalic; chiết dung dịch đất hiếm sau khi tinh chế bằng cách tách, sử dụng axit oxalic để kết tủa đất hiếm, sử dụng trực tiếp axit vô cơ dư để rửa, để chiết ngược hoặc để hòa tan nguyên liệu thô sau khi chiết và cô đặc. Phương pháp này có thể tái chế nguyên liệu trung gian được tạo ra trong suốt quá trình phân tách đất hiếm, không cần phải tiến hành bước xử lý hóa dung môi chiết bằng kiềm, và chỉ cần thực hiện các bước như hòa tan, rửa và chiết ngược nguyên liệu thô bằng cách tuần hoàn axit vô cơ.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến lĩnh vực phân tách đất hiếm, cụ thể là đề cập đến phương pháp phân tách đất hiếm bằng cách tuần hoàn nguyên liệu hai lần.

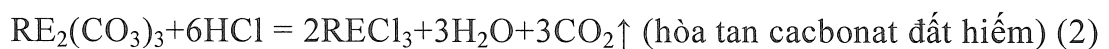
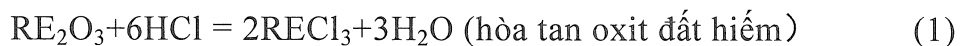
Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Đất hiếm là thuật ngữ chung đối với 15 nguyên tố lanthanit bao gồm scandi và ytri. Chúng cùng tồn tại với nhau trong các khoáng chất đối với các đặc tính hóa học rất gần nhau, nhưng nói chung, các đặc tính tự nhiên tuyệt vời như nhẹ, tính dẫn điện, từ tính và tính xúc tác của mỗi nguyên tố có thể được thể hiện đầy đủ với đất hiếm có độ tinh chế cao. Do đó, sự phân tách và tinh chế trở thành quy trình quan trọng của công nghiệp nguyên liệu đất hiếm.

Phương pháp chiết bằng dung môi thường được sử dụng để phân tách và tinh chế đất hiếm, phương pháp này có ưu điểm về dung lượng vận hành lớn, tỷ lệ phản ứng cao và hiệu quả phân tách tốt, và nó là phương pháp sản xuất chính để phân tách đất hiếm trong nước và quốc tế. Chất chiết được sử dụng để chiết và phân tách đất hiếm thường là chất chiết phosphinic có tính axit, như axit di(2-etyl hexyl phosphoric) (P204), 2-etyl hexyl phosphoric mono-2-etyl hexyl este (P507), axit di(2,4,4-trimetyl amyl) phosphoric (Cyanex 272) và axit di(2-etyl hexyl) phosphoric (P229), v.v..

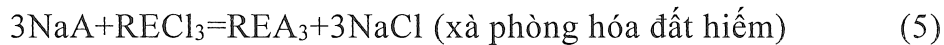
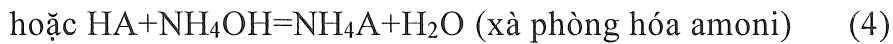
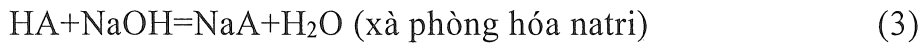
Quy trình phân tách và tinh chế đất hiếm bao gồm các bước độc lập gồm hòa tan nguyên liệu, chiết, phân tách và kết tủa, v.v..

Bước hòa tan nguyên liệu là bước hòa tan oxit hoặc cacbonat đất hiếm bằng axit. Bước này có thể được thể hiện bằng các phản ứng hóa học sau:

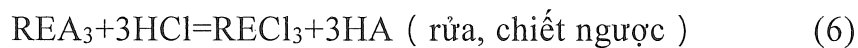


Để cải thiện hiệu quả phân tách, chất chiết phosphinic có tính axit nên được xà phòng hóa bằng chất kiềm như nước amoni, natri hydroxit và amoni bicacbonat. Pha hữu cơ sẽ là bột đất hiếm sau khi xà phòng hóa. Phản ứng xà phòng hóa có thể

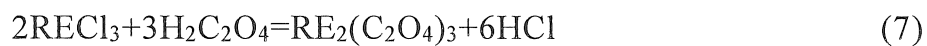
được thể hiện trong phản ứng hóa học sau (trong đó, HA là chất chiết có tính axit):



Thông thường, pha hữu cơ chứa các thành phần khó chiết, các thành phần dễ chiết trong dung dịch vật liệu ở phần chiết để thu được dung dịch nước tinh khiết chứa thành phần khó chiết, và pha hữu cơ chứa thành phần thành phần dễ chiết, sẽ được rửa bằng axit hoặc thành phần dễ chiết ở phần rửa bằng dòng ngược để thu được pha hữu cơ chứa thành phần tinh khiết dễ chiết, sẽ được chiết lại bằng axit để thu được dung dịch nước tinh khiết của thành phần dễ chiết, và pha hữu cơ sẽ được tái tạo và có thể tái chế ở cùng thời điểm.



Sau khi đất hiếm được kết tủa bằng axit oxalic, nó sẽ được đốt thành oxit của đất hiếm.



Quy trình hòa tan nguyên liệu sẽ sử dụng hết axit vô cơ để hòa tan oxit hoặc cacbonat của đất hiếm, và sự xà phòng hóa trong quy trình chiết và phân tách đất hiếm mà sử dụng hệ chất chiết phosphinic có tính axit sẽ tiêu thụ hết chất kiềm, điều này dẫn đến sự thải ra nước thải chứa muối của sự xà phòng hóa. Quy trình kết tủa sẽ thu được axit oxalic và tạo ra dung dịch lỏng gốc kết tủa với axit oxalic có độ axit cao và một số axit khoáng, chúng cần được trung hòa bằng lượng lớn kiềm và sau đó sẽ thải ra nước thải ở dạng muối. Nếu đo được là 120000 tấn oxit đất hiếm được phân tách mỗi năm, sự thải nước thải sẽ thêm tới trên 12000000 tấn và sự thải muối sẽ thêm tới trên 5000000 tấn. Việc sử dụng rộng rãi nguyên liệu hóa học không chỉ tăng chi phí sản xuất, mà còn đem lại rất nhiều áp lực cho việc bảo vệ môi trường. Do đó, một số công nghệ điều chế để làm sạch đất hiếm được phát triển bởi các nhà nghiên cứu về đất hiếm.

Chất chiết hữu cơ có tính axit bên cạnh axit khoáng có thể được sử dụng để hòa tan trực tiếp cacbonat trong quy trình hòa tan nguyên liệu, và ion hydro trong chất chiết sẽ được dùng bởi cacbonat, nó làm cho đất hiếm đi vào chất chiết hữu cơ. Trong phương pháp trong đơn sáng chế Trung Quốc là “quá trình tách và chiết

cacbonat đất hiếm bằng dung dịch” (số đơn: 200810155328.5, ngày nộp đơn: 27/10/2008, ngày công bố: 18/03/2009), “phương pháp sơ chế chất chiết hữu cơ và ứng dụng của chúng” (số đơn: 200710163930.9, ngày nộp đơn: 11/10/2007, ngày công bố: 10/09/2008) và “phương pháp xà phòng hóa chất chiết hữu cơ” (số đơn: 200610001858.5, ngày nộp đơn: 24/01/2006, ngày công bố: 16/08/2000), sự chiết bằng axit được sử dụng để hòa tan trực tiếp đất hiếm, và pha hữu cơ mang đất hiếm hỗn hợp được tạo ra và được nạp vào bể diễn ra trong pha nước, và trong đó axit hữu cơ có thể được sử dụng để giảm axit tiêu thụ trong quy trình hòa tan nguyên liệu, nhưng axit và kiềm cũng cần cho sự xà phòng hóa của pha hữu cơ trống và rửa hoặc chiết lại để tái tạo chất hữu cơ trong quy trình phân tách, và muối tương ứng được tạo ra sẽ được thải ra ở cùng thời điểm.

Lượng nước thải chứa muối sẽ được tạo ra trong quy trình xà phòng hóa và quy trình chiết, điều này sẽ làm tăng chi phí sản xuất và gây ra ô nhiễm nhiều hơn. Phản ứng xà phòng hóa trực tiếp đất hiếm sử dụng pha hữu cơ mà không cần sự xà phòng hóa bằng kiềm được thể hiện như sau:



Phương pháp trong đơn sáng chế Trung Quốc là “công nghệ tách toàn bộ dung dịch đất hiếm nồng độ cao bằng cách chiết xuất không xà phòng hóa” (số đơn: 200610076405.9, ngày nộp đơn: 25/04/2006, ngày công bố: 20/12/2006), “công nghệ chiết và tách nguyên tố đất hiếm với hệ thống không xà phòng hóa” (số đơn: 200610072668.2, ngày nộp đơn: 07/04/2006, ngày công bố: 10/10/2007), “công nghệ tách toàn bộ để chiết đất hiếm với pha hữu cơ không xà phòng hóa” (số đơn: 200610057908.1, ngày nộp đơn: 27/02/2006, ngày công bố: 30/08/2006) và “một công nghệ chiết xuất và phân tách nguyên tố đất hiếm bằng chất chiết xuất phosphinic không xà phòng hóa” (số đơn: 200510137231.8, ngày nộp đơn: 31/12/2005, ngày công bố: 19/07/2006) là tất cả các quy trình chiết và phân tách đất hiếm trong hệ không có sự xà phòng hóa. Để làm giảm axit của pha nước sau quy trình không có sự xà phòng hóa, một số chất kiềm như MgO hoặc CaO được bổ sung vào quy trình trung hòa để cải thiện khả năng chiết. Quy trình này có trong đơn sáng chế Trung Quốc là “công nghệ chiết, tách và tinh chế nguyên tố đất hiếm bằng dung môi” (số đơn: 200710100026.3, ngày nộp đơn: 04/06/2007,

ngày công bố: 10/12/2008) và “phương pháp xà phòng hóa chất chiết” (số đơn: 200610078830.1, ngày nộp đơn: 10/05/2006, ngày công bố: 06/12/2006). Axit được loại bỏ khỏi pha hữu cơ trong hệ thống không có sự xà phòng hóa, không được tái chế và tái sử dụng, và chúng cần được trung hòa sau cùng, và việc thải nước thải chứa muối bằng với công nghệ xà phòng hóa.

Nước thải của sự kết tủa sử dụng axit oxalic chứa axit oxalic và nhiều axit khoáng, và phương pháp trung hòa bằng vôi thường là cách để đối phó với chúng. Trong đơn sáng chế Trung Quốc “phương pháp rửa kết axit oxalic” (số đơn: 201110095141.2, ngày công bố: 15/04/2011, ngày ưu tiên: 26/10/2011), phương pháp chiết bằng dung môi hữu cơ được sử dụng để tạo ra sự tái sản xuất nước, và axit cần được trung hòa để không xem xét tới việc sử dụng lại axit oxalic và axit clohydric, gây ra sự thải nước thải chứa muối.

Các phương pháp trên chỉ nhằm mục đích ở các bước đơn nhất và có thể làm giảm sự tiêu thụ chất phản ứng hoặc sự thải nước thải của một số bước đơn. Chúng không xem xét quy trình tách ở dạng toàn bộ các phần và chúng không kết nối sự sản xuất và sử dụng chất phản ứng ở các bước khác nhau, dẫn đến việc tạo ra nhiều nước thải chứa muối. Chúng cũng không ước lượng được sự ô nhiễm từ sự phân tách đất hiếm.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Đề cập đến khuyết điểm tồn tại trong công nghệ hiện tại, mục đích của sáng chế là đề xuất hai phương pháp phân tách đất hiếm bằng cách tuần hoàn nguyên liệu hai lần. Phương pháp có thể tạo ra quy trình tổng thể của sự phân tách đất hiếm bao gồm hòa tan nguyên liệu, chiết, phân tách và kết tủa bằng axit oxalic hoạt động với tuần hoàn nguyên liệu hai lần, và có thể tránh sự xà phòng hóa bằng kiềm trong quy trình chiết, và có thể thực hiện quy trình bao gồm hòa tan, rửa và chiết lại nguyên liệu thô bằng cách chỉ sử dụng axit vô cơ tái chế được. Không có kiềm và axit vô cơ được tiêu thụ trong quy trình phân tách và tinh chế đất hiếm, và không có nước thải chứa muối được tạo ra, điều này dẫn đến chi phí sản xuất thấp và ít ô nhiễm.

Để đạt được hiệu quả nêu trên, phương án kỹ thuật của sáng chế là phương pháp để phân tách đất hiếm bằng tuần hoàn nguyên liệu hai lần, phương pháp này

bao gồm các bước sau:

(I) sử dụng dung dịch đất hiếm hỗn hợp được tạo ra bằng cách hòa tan cacbonat đất hiếm hoặc oxit đất hiếm trong dung dịch axit vô cơ, và hỗn hợp dung dịch nước ngâm chiết đất hiếm bằng axit sulfuric được tạo ra bằng cách nung nóng axit sulfuric với dung dịch nước ngâm đất hiếm hỗn hợp được tạo ra bằng cách thực hiện trao đổi ion nguyên liệu thô là quặng phía nam, để chiết;

(II) trộn nguyên liệu đất hiếm cần xà phòng hóa và dung môi chiết trồng A đã được pha loãng hoàn toàn bằng dung môi hữu cơ với tỷ lệ thể tích từ 0,1:1 đến 20:1 để tiến hành phản ứng xà phòng hóa trực tiếp, nhờ đó thu được pha hữu cơ chứa đất hiếm và dung dịch axit chứa đất hiếm;

(III) trộn thành phần để chiết thu được ở bước (I) và pha hữu cơ chứa đất hiếm thu được từ bước (II) trong bể chiết dạng tầng để tiến hành phản ứng tinh chế bằng cách trao đổi đất hiếm, và để thu được dung dịch chứa một loại đất hiếm và dung môi chiết trồng A tương ứng sau khi rửa và chiết lại pha hữu cơ nhiều lần, và chuyển dung môi chiết trồng A về lại bước (II) để được sử dụng lại;

(IV) trộn dung dịch chứa một loại đất hiếm thu được ở bước (III) và axit oxalic để kết tủa ion đất hiếm, tách và rửa phần kết tủa axit oxalic đất hiếm để thu được nước thải chứa axit oxalic và axit vô cơ;

(V) trộn nước thải từ việc rửa phần kết tủa axit oxalic thu được ở bước (IV) và dung môi chiết B được pha loãng hoàn toàn bằng dung môi hữu cơ với tỷ lệ thể tích từ 0,1:1 đến 20:1 để thu được pha hữu cơ mang axit oxalic và phần còn lại là pha nước chứa axit vô cơ, sử dụng axit oxalic thu hồi được trong pha hữu cơ để kết tủa lại ion đất hiếm;

(VI) chuyển phần còn lại là pha nước chứa axit vô cơ thu được từ bước (V) về lại bước (I) để hòa tan cacbonat đất hiếm hoặc oxit đất hiếm, hoặc về lại bước (III) để rửa và chiết lại pha hữu cơ;

(VII) thực hiện tương tự như ở bước (IV) để kết tủa ion đất hiếm với dung dịch axit chứa đất hiếm thu được bằng phản ứng xà phòng hóa đất hiếm ở bước (II), và thực hiện tương tự như ở các bước (V) và (VI) để xử lý nước thải từ việc rửa phần kết tủa axit oxalic

Mô tả văn tắt hình vẽ

Fig.1 là sơ đồ của phương pháp phân tách đất hiếm bằng cách tuần hoàn nguyên liệu hai lần của sáng chế.

Mô tả chi tiết sáng chế

Trong phương pháp của sáng chế, tỷ lệ thể tích của nguyên liệu đất hiếm cần xà phòng hóa và dung môi chiết trồng A được pha loãng bằng dung môi hữu cơ là 1-5:1 trong bước (II), và dung môi chiết A này làm một hoặc nhiều dung môi được chọn từ nhóm bao gồm axit di(2-etyl hexyl phosphoric) (P204), este mono-2-etyl hexyl của axit 2-etyl hexyl phosphoric (P507), axit di(2,4,4-tri mety amyl) phosphoric (Cyanex272) và di(2-etyl hexyl)phosphonat (P229), và dung môi hữu cơ này là một hoặc nhiều dung môi được chọn từ nhóm bao gồm dầu hòa công nghiệp, dầu hỏa đã được sulfonat hóa, dung môi naphta, rượu iso-octylic và rượu sec-octylic, và nồng độ của dung môi chiết A là 0,5-1,8mol/L.

Ngoài ra, nguyên liệu đất hiếm cần xà phòng hóa trong bước (II) là dung dịch chứa một loại đất hiếm hoặc dung dịch đất hiếm thu được bằng cách chiết và nhóm, trong đó thành phần đất hiếm là 0,1-2,5mol/L được đếm bằng REO. Ở đây, dung dịch đất hiếm thu được bằng cách chiết và nhóm là ưu tiên dung dịch chứa các thành phần đất hiếm khó để chiết thu được bằng cách chiết và nhóm.

Ngoài ra, khi nguyên liệu đất hiếm cần xà phòng hóa trong bước (II) là dung dịch chứa một loại đất hiếm, trong bước (VII) hợp nhất dung dịch axit chứa đất hiếm thu được bằng đất hiếm xà phòng hóa với dung dịch chứa một loại đất hiếm giống như vậy thu được trong bước (III), và sử dụng phương pháp của bước (IV) để kết tủa ion đất hiếm.

Ngoài ra, trong bước (V), tỷ lệ thể tích của nước thải axit oxalic và dung môi chiết B được pha loãng bằng dung môi hữu cơ là 0,5-5:1, và dung môi chiết B là tributyl phosphat(TPB) và/hoặc di(metyl heptyl)metyl phosphat (P350), và dung môi hữu cơ này là một hoặc nhiều dung môi được chọn từ nhóm bao gồm dầu hỏa công nghiệp, dầu hỏa đã được sulfonat hóa, dung môi naphta, rượu iso-octylic và rượu sec-octylic, và nồng độ của dung môi chiết B là 0,1-1,8mol/L.

Ngoài ra, trong khi lấy lại axit oxalic trong bước (V), sử dụng nước để chiết lại pha hữu cơ mang axit oxalic để thu được dung dịch axit oxalic, và chuyển axit oxalic lại bước (IV) để kết tủa ion đất hiếm; hoặc sử dụng dung dịch đất hiếm để

chiết lại pha hữu cơ mang axit oxalic để thu được phần kết tủa chứa axit oxalic đất hiếm; hoặc sử dụng nhôm hydroxit hoặc dung dịch natri hydrat để chiết lại pha hữu cơ mang axit oxalic để thu được sản phẩm phụ là nhôm oxalat hoặc natri oxalat.

Ngoài ra, trong bước (VI), trước khi chuyển pha nước cân bằng chứa axit vô cơ lại bước (I), trộn pha nước cân bằng chứa axit vô cơ với dung môi chiết C được pha loãng bằng dung môi hữu cơ với tỷ lệ thể tích 0,1-20:1 tăng để chiết và cô đặc, và chuyển axit vô cơ cô đặc lại bước (I) để sử dụng, và tái chế pha nước là nước ở đáy để hòa tan nguyên liệu, hoặc nước ở đáy để điều chế dung dịch axit oxalic hoặc nước rửa chất kết tủa đất hiếm chứa axit oxalic.

Ngoài ra, dung môi chiết C này là một hoặc nhiều dung môi được chọn từ nhóm bao gồm amin bậc 1 của cacbon bậc 2 (N1923), trialkyl amin, N-12 vinyl(trialkyl metyl) amin, di(1- isobutyl-3,5- dimetyl hexyl) amin, di(1-metyl heptyl) amin, N,N- di(1-metyl heptyl) axetamit, tri-n-octylamin, tri-iso-octylamin, amin tri(octyl alkyl) bậc ba (N235) và tridodexylamin và tri(2- etyl hexyl amin). Và dung môi hữu cơ là một hoặc nhiều dung môi được chọn từ nhóm bao gồm dầu hỏa công nghiệp, dầu hỏa đã được sulfonat hóa, dung môi naphta, rượu iso-octylic và rượu sec-octylic. Nồng độ của dung môi chiết C là 0,1-1,8mol/L.

Phương pháp khác của sáng chế để phân tách đất hiếm bằng cách tuần hoàn nguyên liệu hai lần bao gồm quy trình hòa tan nguyên liệu, chiết và tách, kết tủa bằng axit oxalic và rửa, và quy trình chiết và tách bao gồm các bước xà phòng hóa nguyên liệu mang đất hiếm và tinh chế bằng sự trao đổi đất hiếm, trong đó trộn dung dịch axit vô cơ được tạo ra từ quy trình chiết, phân tách và kết tủa bằng axit oxalic và rửa hoặc dung dịch axit chứa đất hiếm vô cơ bằng dung môi chiết C được pha loãng hoàn toàn bằng dung môi hữu cơ với tỷ lệ thể tích là 0,1-20:1 để chiết và cô đặc axit vô cơ, và chuyển axit vô cơ cô đặc trở lại quy trình hòa tan nguyên liệu để tái chế, và chuyển pha nước của axit thấp chứa đất hiếm lại bước xà phòng hóa nguyên liệu mang đất hiếm, và tái chế axit thấp không chứa đất hiếm là nước ở đáy để hòa tan nguyên liệu, hoặc nước ở đáy để điều chế axit oxalic, hoặc nước rửa chất kết tủa đất hiếm chứa axit oxalic.

“Dung dịch axit vô cơ hoặc dung dịch axit chứa đất hiếm vô cơ” được đề cập

đến bằng phương pháp có nghĩa là dung dịch chứa axit vô cơ hơn là axit oxalic. Axit vô cơ chính là axit clohydric và/hoặc axit nitric và/hoặc axit sulfuric.

“Dung dịch vô cơ hoặc dung dịch đất hiếm với dung dịch vô cơ” được đề cập trên đây bao gồm dung dịch axit chứa đất hiếm được tạo ra bằng cách xà phòng hóa đất hiếm trong bước xà phòng hóa đất hiếm, dung dịch axit chứa đất hiếm vô cơ được tạo ra trong điều kiện dư đất hiếm trong quy trình kết tủa axit và dung dịch axit vô cơ được tạo ra trong quy trình rửa khi axit nồng độ thấp được sử dụng, v.v.

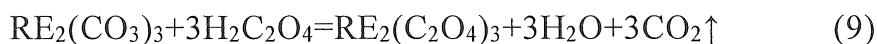
Ngoài ra, dung môi chiết C này là một trong các dung môi được chọn từ nhóm bao gồm amin bậc nhất của cacbon bậc hai (N1923), trialkyl amin, N-12 vinyl (tri alkyl metyl) amin, di(1- isobutyl-3,5- dimetyl hexyl) amin, di(1-metyl heptyl) amin, N,N-di(1-metyl heptyl) axetamit, tri-n-octylamin, tri-iso-octylamin, amin tri(octyl alkyl) bậc ba (N235) và tridodexylamin và tri(2-etyl hexyl amin), và nồng độ của dung môi chiết C là 0,1-1,8mol/L, và dung môi hữu cơ này là một trong các dung môi được chọn từ nhóm bao gồm dầu hỏa công nghiệp, dầu hỏa đã được sulfonat hóa, dung môi naphta, rượu iso-octylic và rượu sec-octylic.

Ngoài ra, trong bước xà phòng hóa nguyên liệu mang đất hiếm, trộn khối bột đất hiếm và dung môi chiết trống A được pha loãng hoàn toàn bằng dung môi hữu cơ với tỷ lệ thể tích là 1-20:1 tiến hành phản ứng xà phòng hóa trực tiếp đất hiếm, và dung môi chiết A là một hoặc nhiều dung môi được chọn từ nhóm bao gồm axit di(2-etyl hexyl phosphoric), este mono-2- etyl hexyl của axit 2-etyl hexyl phosphoric, axit di(2,4,4-trimetyl amyl) phosphoric và este của axit di(2-etyl hexyl) phosphoric. Và nồng độ của dung môi chiết A là 0,5-1,8mol/L.

Ngoài ra, khối bột đất hiếm là dung dịch chứa một loại đất hiếm hoặc dung dịch đất hiếm được tạo ra bằng cách chiết và nhóm, trong đó hàm lượng đất hiếm là 0,1-2,5mol/L được đếm bằng REO.

Phương pháp phân tách đất hiếm bằng cách tuần hoàn nguyên liệu hai lần của sáng chế làm cho mọi bước đơn thực hiện thống nhất và cân đối trong điều kiện mà tất cả chúng có thể đạt được mục tiêu đầy đủ. Có thể thấy được từ sự cân bằng phản ứng ở mỗi giai đoạn trong các bước riêng biệt là axit clohydric cần cho sự hòa tan nguyên liệu đất hiếm và axit clohydric được tạo ra bằng cách sự kết tủa

axit oxalic đất hiếm tương ứng. (Xem phản ứng (1), (2) và (7)); và các bước xà phòng hóa và chiết của phản ứng (3), (4), (5) được kết hợp vào phản ứng xà phòng hóa đất hiếm (8) trực tiếp; và axit clohydric được trao đổi bằng cách chiết đất hiếm sử dụng chất chiết axit và axit clohydric cần cho việc rửa và quy trình chiết lại thích hợp (xem phản ứng (6), (8)). Trong giả thiết về hiệu quả, nếu quy trình xà phòng hóa bằng kiềm (xem phản ứng (3) và (4)) được hủy bỏ và thay thế bằng quy trình xà phòng hóa đất hiếm (xem phản ứng (8)), và axit vô cơ được tạo ra được tái chế để sử dụng; và ngoài ra axit trong chất lỏng gốc chứa chất kết tủa axit oxalic cần được trung hòa và được thải ra trong tình trạng kỹ thuật (xem phản ứng (7)) được tái sử dụng sau khi xử lý, tất cả axit có thể đáp ứng yêu cầu về axit trong quy trình hòa tan nguyên liệu thô và quy trình chiết và tách, có thể thực hiện tuần hoàn nguyên liệu hai lần trung gian được tạo ra từ quy trình hòa tan nguyên liệu thô, chiết và tách, chất kết tủa đất hiếm rửa trong toàn bộ phạm vi quy trình. Và theo cách này, toàn bộ quy trình phân tách đất hiếm bằng phản ứng (9), chỉ tiêu dùng axit oxalic tương ứng:



Ví dụ thực hiện sáng chế

Sáng chế được minh họa bằng các ví dụ dưới đây.

Ví dụ 1

Lantan xeri cacbonat (tỷ lệ mol của La và Ce là 60:40) được hòa tan trong axit clohydric. Dung dịch đã hòa tan được sử dụng làm nguyên liệu thô để chiết, và P204 được sử dụng làm dung môi chiết để tách La và Ce trong bể chiết chính có 60 bậc và thể tích 30L. Lưu lượng pha hữu cơ là 6L/phút và nồng độ là 1,5mol/L (pha loãng bằng dung môi hữu cơ hỗn hợp chứa rượu sec-octylic 30% và dầu hỏa đã được sulfonat hóa 70%). Ngoài ra, bể chiết phụ có 10 bậc và có thể tích 30 L được thiết lập để chiết và tái chế axit, và trialkyl amin được sử dụng làm chất chiết với lưu lượng 5L/phút và nồng độ 1,0mol/L (pha loãng bằng dầu hỏa đã được sulfonat hóa). Pha hữu cơ sẽ chảy từ phần phía trước đến phần phía sau trong cả hai bể.

Nồng độ của chất lỏng được nạp (LaCe)Cl₃ trong bể chiết chính là 1mol/L, và chất lỏng được nạp được bổ sung từ bậc thứ 30 với lưu lượng 1,5L/phút, và

3,0mol/L axit rửa được bổ sung từ bậc 50 với lưu lượng 0,4L/phút, và 3,0mol/L axit chiết ngược được bổ sung từ bậc 60 với lưu lượng 0,7L/phút. Thành phần dễ chiết Ce đi vào pha hữu cơ, và sau khi chiết, rửa và tinh chế bằng axit rửa nhiều lần, và sau khi chiết ngược bằng axit chiết ngược, dung dịch xeri clorua với lưu lượng 0,7L/phút chảy ra từ bậc 51, trong đó nồng độ đất hiếm là 0,89mol/L, và axit của nó là 0,33mol/L; thành phần khó chiết trong pha nước, và sau khi chiết và tinh chế, dung dịch lantan clorua với lưu lượng 1,9L/phút chảy ra từ bậc thứ 11, trong đó thành phần đất hiếm có nồng độ là 0,9mol/L, và axit là 0,3mol/L; và pha nước chảy từ phần phía sau đến phần phía trước.

Dung dịch lantan clorua với lưu lượng 1,9L/phút chảy ra từ bậc thứ 11 của bể chiết chính, trong số đó dung dịch lantan clorua với lưu lượng 0,9L/phút sẽ được sử dụng làm dung dịch nguyên liệu đất hiếm cần xà phòng hóa để tiến hành phản ứng xà phòng hóa với pha hữu cơ trống (các bước của sự xà phòng hóa nguyên liệu mang đất hiếm được thể hiện trong Fig. 1, giống dưới đây). Tại cùng thời điểm, quy trình chiết và cô đặc axit vô cơ sau khi tiến hành sự xà phòng hóa ở phần này của dung dịch axit chứa đất hiếm, và hoạt động cụ thể là: ở bậc thứ 10 trước của bể chiết chính và bể chiết phụ, dung dịch lantan clorua với lưu lượng 0,9L/phút tiếp xúc với trialkyl amin ở bậc thứ 10 của bể chiết phụ để chiết lần thứ nhất và sau đó tiếp xúc với P204 để được chiết ở bậc thứ 10 của bể chiết chính, và dung dịch lantan clorua từ bậc thứ 10 của bể chiết chính tiếp xúc với trialkyl amin ở bậc thứ 9 của bể chiết phụ và P204 ở bậc thứ 9 của bể chiết chính lần lượt được chiết xuất, và tương tự vậy, cho đến khi bậc thứ nhất của bể chiết chính xuất ra dung dịch nước với lưu lượng 0,9L/phút mà không chứa đất hiếm nói chung và có độ pH xấp xỉ 4, và nó được tái chế. Trong quy trình xà phòng hóa ở trên, pha hữu cơ P204 mang La và pha hữu cơ trialkyl mang 0,54mol/L axit clohydric.

Dung dịch lantan clorua với lưu lượng 1,0L/phút khác (là phần khác của dung dịch axit chứa đất hiếm trong bước xà phòng hóa để nạp vào quy trình đất hiếm được thể hiện trong Fig. 1) từ bậc thứ 11 của bể chiết chính được kết tủa bằng cách sử dụng axit oxalic rắn, và nước thải của phần kết tủa axit oxalic được trộn với tributyl phosphat 1,5mol/L (được pha loãng bằng rượu sec-octylic) với tỷ lệ pha là 20:1 để chiết và tái chế phần nhỏ axit oxalic, và thu được dung dịch với lưu lượng 1,0L/phút

có độ axit 3,0mol/L, và dung dịch này với lưu lượng 0,4L/phút được chuyển lại bể chiết chính làm axit rửa và axit clohydric còn lại với lưu lượng 0,6L/phút được kết hợp lại với axit clohydric được chiết bằng trialkyl amin trong bể chiết phụ để hòa tan lantan xeri cacbonat, và thu được dung dịch lantan clorua để chiết và phân tách. Quy trình hoạt động cụ thể được thể hiện trong Fig. 1.

Dung dịch lantan clorua với lưu lượng tổng 0,7L/phút chảy ra từ bậc 51 của bể chiết chính, trong đó nồng độ của đất hiếm là 0,89mol/L, và độ axit của nó là 0,33mol/L. Sau khi được kết tủa bằng cách sử dụng axit oxalic rắn, nước thải của phần kết tủa axit oxalic được trộn với tributyl phosphat 0,5mol/L (được pha loãng bằng rượu sec-octylic) với tỷ lệ pha là 0,5:1 để chiết và tái chế phần nhỏ axit oxalic, và thu được dung dịch clohydric nồng độ 3,0mol/L với lưu lượng 0,7L/phút để sử dụng làm axit chiết ngược. Quy trình hoạt động cụ thể được thể hiện trong Fig. 1. Axit oxalic trong tributyl phosphat được rửa bằng nước để thu được dung dịch axit oxalic, và pha hữu cơ được tái tạo.

Ví dụ 2

Lantan xeri cacbonat (tỷ lệ mol của La và Ce là 60:40) được hòa tan trong axit clohydric. Dung dịch thu được được sử dụng làm nguyên liệu thô để chiết. P204 60% và P507 40% được sử dụng làm dung môi chiết để tách La/Ce trong trong bể chiết chính có 60 bậc và có thể tích 30L. Lưu lượng chất hữu cơ là 6L/phút và nồng độ của nó là 1,2mol/L (được pha loãng bằng dung môi naphta 200[#]). Ngoài ra, bể chiết phụ có 10 bậc và có thể tích 30L được thiết lập để chiết và tái chế axit, và N,N-Di (1-mety heptyl) axetamit được sử dụng làm dung môi chiết có lưu lượng 5L/phút và nồng độ là 0,8mol/L (được pha loãng bằng dung môi naphta 200[#]20% + rượu iso-octylic 40% + dầu hỏa công nghiệp 40%). Pha hữu cơ trong bể chiết chảy từ phần phía trước đến phần phía sau.

Quy trình bổ sung của chiết ngược axit và rửa axit, và sự đi ra của La và Ce, và quy trình xà phòng hóa đất hiếm giống với quy trình của phương án 1. Khối bột lantan clorua được xà phòng hóa bằng P204/P507 trống được trộn với dung môi chiết, và pha hữu cơ P204/P507 mang La, và pha hữu cơ N,N-2 (1-metyl heptyl) axetamit mang axit clohydric.

Sau khi chiết và tách, dung dịch đất hiếm được kết tủa bằng axit oxalic, và sau đó nước thải của phần kết tủa axit oxalic được trộn với di(metyl heptyl) methyl phosphonat 0,5mol/L (được pha loãng bằng rượu iso-octylic) với tỷ lệ pha 1:1 để chiết và tái chế một phần nhỏ axit oxalic, và sau đó axit clohydric pha nước và axit clohydric được chiết bằng pha hữu cơ N,N-2 (1-metyl heptyl) axetamit được xử lý bằng quy trình của phương án 1. Axit oxalic trong di(metyl heptyl) methyl phosphonat được chiết lại bằng cách bổ sung đất hiếm để thu được đất hiếm chứa axit oxalic, và pha hữu cơ được tái tạo.

Ví dụ 3

Lantan xeri oxit (tỷ lệ mol của La và Ce là 60:40) được hòa tan axit nitric, và dung dịch thu được được sử dụng làm nguyên liệu thô để chiết. P507 được sử dụng làm dung môi chiết có nồng độ 1,8mol/L (được pha loãng bằng dung môi dầu #200 20%, rượu iso-octylic 40% và 40% dầu hỏa công nghiệp) để tách La/Ce trong bể chiết chính có 60 bậc và có thể tích 30L. Lưu lượng pha hữu cơ là 6L/phút. Ngoài ra, bể chiết phụ có 10 bậc và có thể tích 30L được thiết lập để chiết và tái chế axit, và tridodexylamin được sử dụng làm dung môi chiết có lưu lượng 5L/phút và nồng độ là 1,5mol/L (được pha loãng bằng dung môi naphtha 200#20% và dầu hỏa đã được sulfonat hóa 80%). Pha hữu cơ của hai bể chiết sẽ chảy từ phần phía trước đến phần phía sau.

Nồng độ chất lỏng được nạp (LaCe)(NO₃)₃ trong bể chiết chính là 1mol/L, và chất lỏng nạp được rót vào bậc 30 với lưu lượng 1,5L/phút, và nước rửa 3,0mol/L được bổ sung từ bậc 50 với lưu lượng 0,4L/phút, và axit chiết ngược 3,0mol/L được bổ sung từ bậc 60 với lưu lượng 0,7L/phút. Thành phần để chiết Ce đi vào pha hữu cơ, và sau khi chiết, rửa và tinh chế bằng axit rửa nhiều lần, và sau khi chiết ngược bằng axit chiết ngược, toàn bộ dung dịch xeri nitrat với lưu lượng 0,7L/phút chảy ra từ bậc 51, có nồng độ đất hiếm là 0,89mol/L và nồng độ axit là 0,33mol/L; và thành phần khó chiết ở trong pha nước, và sau khi chiết và tinh chế, dung dịch xeri nitrat với lưu lượng 1,9L/phút chảy ra từ bậc thứ 11 có nồng độ đất hiếm là khoảng 0,9mol/L và nồng độ axit là 0,3mol/L; và pha nước chảy từ phần phía sau đến phần phía trước.

Dung dịch lantan nitrat với lưu lượng 1,9L/phút từ bậc thứ 11 của bể chiết chính, và lưu lượng 1,5L/phút của nó được sử dụng là khối bột đất hiếm để tiến hành phản

ứng xạ phòng hóa với pha hữu cơ trống. Tại cùng thời điểm, quy trình chiết và tinh chế axit vô cơ sau khi xạ phòng hóa được tiến hành với phần dung dịch axit chứa đất hiếm, và hoạt động cụ thể là: trong bậc thứ 10 trước của bể chiết chính và bể chiết phụ, axit còn lại trong dung dịch lantan nitrat với lưu lượng 1,5L/phút được chiết bằng tridodexylamin ở bậc thứ 10 của bể chiết phụ, và sau đó tiếp xúc với P507 ở bậc thứ 10 của bể chiết chính để được chiết, và sau đó dung dịch lantan nitrat từ bậc thứ 10 của bể chiết chính tiếp xúc với pha hữu cơ ở bậc 9 của bể chiết chính và bể chiết phụ lần lượt được chiết, và tương tự, và cuối cùng pha hữu cơ P507 mang lantan 0,135mol/L và pha hữu cơ tridodexylamin mang axit nitric 0,53mol/L. Dung dịch đất hiếm được xạ phòng hóa với lưu lượng 1,5L/phút chứa axit chảy ra từ bậc 1 của bể chiết chính, trong đó nồng độ lantan nitrat là 0,36mol/L và nồng độ axit là 0,15mol/L.

Sau khi dung dịch đất hiếm đã xạ phòng hóa chứa axit được tạo kết tủa bằng axit oxalic và axit oxalic trong nước thải được tái chế bằng tributyl phosphat, pha nước là axit nitric với lưu lượng 1,5L/phút, và nồng độ của nó là 1,23mol/L. Axit nitric này được tích tụ với axit nitric được chiết khỏi tributyl phosphat để hòa tan lantan oxit xeri, và thu được dung dịch lantan oxit xeri để chiết.

Dung dịch lantan nitrat với lưu lượng 0,4L/phút được tạo ra từ bậc thứ 11 của bể chiết chính được kết tủa bằng axit oxalic rắn, và nước thải của phần kết tủa axit oxalic được trộn với tributyl phosphat 1,0mol/L với tỷ lệ pha là 10:1 để chiết và tái chế phần nhỏ axit oxalic, và thu được dung dịch nước với lưu lượng 0,4L/phút có nồng độ axit là 3,0mol/L, được đưa trở lại bể chiết chính làm axit rửa.

Dung dịch xeri nitrat tổng số với lưu lượng 0,7L/phút chảy ra từ bậc 51 của bể chiết chính có nồng độ đất hiếm là 0,89mol/L và nồng độ axit là 0,33mol/L. Sau khi dung dịch này được kết tủa bằng axit oxalic rắn, nước thải axit oxalic được trộn với tributyl phosphat 1,0mol/L với tỷ lệ pha 0,2:1 để chiết và tái chế phần nhỏ axit oxalic, và sau đó thu được axit clohydric 3,0mol/L với lưu lượng 0,7L/phút để sử dụng làm axit chiết ngược. Axit oxalic trong tributyl phosphat được rửa bằng cách bổ sung nước để thu được dung dịch axit oxalic, và pha hữu cơ được tái tạo.

Ví dụ 4

Khối bột đất hiếm là thành phần khó chiết mà thu được sau khi dung dịch lọc đất hiếm sulfat được chiết và tách, thu được bằng làm cho quặng đất hiếm Baotou hỗn hợp

được nung với axit sulfuric và được ngâm trong nước để loại bỏ tạp chất. Ngoài ra, hàm lượng của REO là 15g/L. Độ pH của nó bằng 3, và thành phần chính của nó là dung dịch đất hiếm chứa La và Ce.

Khối bột đất hiếm được trộn với pha hữu cơ P204 trống để tiến hành phản ứng xà phòng hóa đất hiếm, và nồng độ của P204 là 1,2mol/L (được pha loãng bằng dung môi naphta 200[#]). Phương thức chiết ngược được chấp nhận trong quy trình xà phòng hóa đất hiếm trong bể chiết có 8 tầng, và tỷ lệ thể tích của pha nước và pha dầu là 2:1. Trong quy trình này, ion hydro trong pha hữu cơ được trao đổi bằng đất hiếm và đi vào pha nước, và hầu hết đất hiếm trong nước đi vào pha hữu cơ. Cuối cùng, dung dịch axit chứa đất hiếm sau khi xà phòng hóa đất hiếm chứa H^+ với nồng độ 0,27mol/L và REO với nồng độ 0,5g/L. Pha hữu cơ thoát ra là pha hữu cơ được nạp đất hiếm, đi vào bể chiết và phân tách để tiến hành sự chiết và tách sau đó.

Dung dịch axit oxalic được bổ sung vào dung dịch axit chứa đất hiếm thu được sau khi xà phòng hóa đất hiếm, và bằng cách điều chỉnh số lượng axit oxalic dư ở thời điểm kết thúc kết tủa, nước thải của phần kết tủa axit oxalic chứa H^+ với nồng độ 0,08mol/L và axit oxalic với nồng độ 0,01mol/L thu được sau khi lọc và rửa.

Nước thải axit oxalic được trộn với di(metyl heptyl)metyl phosphonat với tỷ lệ thể tích là 10:1 để chiết axit oxalic, và nồng độ của di(metyl heptyl)metyl phosphonat là 0,5mol/L (được pha loãng bằng dung môi naphta 260[#]). Sau khi chiết ngược qua 5 bậc và tách, pha hữu cơ cân bằng mang axit oxalic được chiết lại bằng dung dịch NaOH nồng độ 1mol/L để thu được natri oxalat, và pha nước cân bằng là dung dịch axit sulphuric loãng.

Dung dịch axit sulphuric loãng đã phân tách ở trên được trộn với amin bậc 1 N1923 nồng độ 1,8mol/L (được pha loãng bằng dầu hỏa đã được sulfonat hóa) với tỷ lệ thể tích là 20:1, và sau khi chiết ngược qua 2 bậc, axit sulfuric được chiết bằng chất chiết amin và đi vào pha hữu cơ, và nước được tái tạo và tái chế làm nước của axit sulfuric nung nóng quặng. Axit sulfuric đã chiết và cô đặc được sử dụng để hòa tan hỗn hợp đất hiếm cacbonat 40wt% của quặng Baotou, và thu được dung dịch đất hiếm trong axit sulfuric 30g/L.

Ví dụ 5

Dung dịch SmCl_3 1,5mol/L được trộn với pha hữu cơ trống với P507 làm dung môi chiết để tiến hành phản ứng xà phòng hóa đất hiếm, và nồng độ của P507 là 0,5mol/L (được pha loãng bằng rượu iso-octylic 10% và dung môi hữu cơ được trộn với dầu hỏa đã được sulfonat hóa 90%). Phương thức chiết ngược được chấp nhận trong quy trình xà phòng hóa đất hiếm với bể chiết 4 tầng bậc, và tỷ lệ thể tích của pha nước và pha dầu là 20:1. Trong quy trình này, ion hydro trong pha hữu cơ được trao đổi bằng đất hiếm và đi vào pha nước, và pha nước đi ra là dung dịch đất hiếm có nồng độ 0,01mol/L chứa axit bao gồm H^+ , và pha hữu cơ đi ra là pha hữu cơ mang, nó đi vào bể chiết và phân tách đất hiếm để tiến hành quy trình chiết và phân tách sau.

Dung dịch đất hiếm thu được chứa axit sau khi xà phòng hóa đất hiếm được trộn với dung môi chiết amin trialkyl bậc 3 1,8mol/L (được pha loãng bằng dầu hỏa đã được sulfonat hóa) với tỷ lệ thể tích là 20:1, và sau khi chiết ngược qua 2 tầng, axit sulfuric được chiết bằng chất chiết amin và đi vào pha hữu cơ, và pha nước là dung dịch SmCl_3 có độ pH bằng 4 và được tái chế làm khối bột đất hiếm để điều chế bột đất hiếm.

Axit clohydric được chiết và cô đặc bằng dung môi chiết amin trialkyl bậc 3 được sử dụng để hòa tan oxit đất hiếm hỗn hợp của quặng nam (hàm lượng REO là 92%), và chất lỏng nạp đất hiếm hỗn hợp 64g/L thu được sau khi đất hiếm được hòa tan.

Ví dụ 6

Axit oxalic được bổ sung vào dung dịch chứa một loại đất hiếm $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$ để kết tủa ion đất hiếm thu được bằng cách chiết và phân tách, và bằng cách điều chỉnh lượng đất hiếm dư ở thời điểm kết thúc kết tủa, nước thải của phần kết tủa axit oxalic thu được chứa HNO_3 0,5mol/L và $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$ 0,1mol/L.

Nước thải của phần kết tủa axit oxalic được trộn với dung môi chiết di(1-isobutyl-3,5-dimetyl hexyl) amin 0,3mol/L (được pha loãng bằng rượu sec-octylic) với tỷ lệ thể tích là 0,5:1, và sau khi chiết ngược qua 2 bậc, nitrat được chiết bằng dung môi chiết amin và đi vào pha hữu cơ, và pha nước là dung dịch $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$ có độ pH bằng 4 và được tái chế vào bước kết tủa axit oxalic. Axit

nitric được chiết và cô đặc bằng dung môi chiết di(1-isobutyl-3,5-dimetyl hexyl) amin được sử dụng để hòa tan cacbonat đất hiếm hỗn hợp của quặng nam (hàm lượng của REO là 30%), và thu được chất nồng nạp đất hiếm hỗn hợp 20g/L sau khi đất hiếm được hòa tan.

Ví dụ 7

Nước thải axit chứa HCl 1mol/L và CaCl_2 0,1mol/L thu được từ bể chiết canxi rửa bằng rođi ytri (chiết lại canxi trong pha hữu cơ mang rođi ytri sử dụng axit clohydric với nồng độ thấp) được trộn với dung môi chiết di(1-metyl heptyl) amin 1,5mol/L (được pha loãng bằng dung môi naphta 200[#]) với tỷ lệ thể tích là 1:1, và axit clohydric được chiết bằng chất chiết amin và đi vào pha hữu cơ, và axit clohydric được chiết và cô đặc được sử dụng để hòa tan oxit đất hiếm hỗn hợp của quặng nam (hàm lượng REO là 92%).

Các phương án ở trên chỉ là ví dụ của sáng chế, và có cũng có thể được thực hiện bằng cách sử dụng các phương thức hoặc dạng cụ thể mà không lệch khỏi bản chất chính hoặc các đặc điểm nội dung của sáng chế. Do đó, các phương án đã mô tả để minh họa hơn là hạn chế phạm vi của các khía cạnh. Phạm vi của sáng chế được minh họa trong các yêu cầu bảo hộ đính kèm, và bất kỳ sự thay đổi nào bằng các ý định và phạm vi của yêu cầu bảo hộ sẽ nằm trong phạm vi của sáng chế này.

Hiệu quả đạt được của sáng chế

Phương pháp của sáng chế có lợi ích sau khi so với kỹ thuật trước đây:

1) Phương pháp phân tách bằng cách tuần hoàn nguyên liệu hai lần sử dụng trong sáng chế này làm cho chất phản ứng hóa học được sử dụng trong toàn bộ quy trình phân tách đất hiếm bao gồm quy trình hòa tan nguyên liệu thô, chiết và tách và kết tủa axit oxalic chỉ là axit oxalic, và tạo ra ion hydro của nó được sử dụng để hòa tan nguyên liệu thô và tạo ra axit oxalic của nó được sử dụng để kết tủa ion đất hiếm bằng cách điều chế pha hữu cơ được nạp đất hiếm trực tiếp và tạo ra axit được tách từ sự xà phòng hóa và kết tủa chất lỏng gốc được tái chế để sử dụng trong quy trình tách đất hiếm trong toàn bộ quy trình tuần hoàn nguyên liệu hai lần.

2) Axit thải được tạo ra trong quy trình xà phòng hóa đất hiếm, kết tủa axit oxalic và rửa và v.v. được tái chế để sử dụng, và axit thải tái chế được sử dụng

trong giai đoạn sản xuất sau chiết, nó tạo ra quy trình phân tách đất hiếm tổng thể từ quy trình hòa tan khoáng chất, quy trình chiết để chiết ngược mà không cần bổ sung thêm axit vô cơ, và còn tiết kiệm kiềm để trung hòa nước thải chứa axit. Chi phí chất phản ứng sẽ giảm lớn trong sản xuất.

3) Điều chế pha hữu cơ mang đất hiếm trực tiếp và tái chế pha nước chứa axit sau khi phân tách có giải quyết vấn đề về khả năng chiết thấp của việc chiết không xà phòng hóa trực tiếp trong các công nghệ đã có, và cũng không tạo ra nước thải của quy trình xà phòng hóa chứa muối.

4) Tái chế nước thải của phần kết tủa axit oxalic và thu hồi lại axit clohydric và axit oxalic tương ứng và không cần bước trung hòa nước thải của sự kết tủa bằng cách dùng kiềm, do đó có thể tránh khỏi sự thải nước thải chứa muối.

5) Nước thải của phần kết tủa axit oxalic, nước thải của sự xà phòng hóa và nước rửa sản phẩm chiết được tái chế sau khi chiết axit oxalic và/hoặc axit vô cơ, điều này cải thiện tỷ lệ sử dụng nước và giảm thể tích nước cần cung cấp trong quy trình sản xuất.

6) Không có nước thải của sự xà phòng hóa và nước thải do sự kết tủa tạo ra, và không thải ra muối như NaCl , NH_4Cl , CaCl_2 , MgCl_2 và oxalat v.v. được tạo ra theo đó. Công nghệ không cần bất kỳ sự kiểm soát ô nhiễm và có thể đạt được sự ngăn ngừa ô nhiễm từ khi bắt đầu, nó có lợi ích nổi bật để bảo vệ môi trường.

Công nghệ có thể đạt được tối ưu về mặt kinh tế trong khi bảo vệ môi trường, và nó là công nghệ sáng tạo và công nghệ môi trường của sự phân tách và sản xuất đất hiếm.

Yêu cầu bảo hộ

1. Phương pháp phân tách đất hiếm bằng cách tuần hoàn nguyên liệu hai lần bao gồm các bước sau:

(I) sử dụng dung dịch đất hiếm hỗn hợp được tạo ra bằng cách hòa tan cacbonat đất hiếm hoặc oxit đất hiếm trong dung dịch axit vô cơ, và hỗn hợp dung dịch nước ngâm chiết đất hiếm bằng axit sulfuric được tạo ra bằng cách nung nóng axit sulfuric và dung dịch nước ngâm đất hiếm hỗn hợp được tạo ra bằng cách thực hiện trao đổi ion nguyên liệu thô là quặng phía nam, để chiết;

(II) trộn nguyên liệu đất hiếm cần xà phòng hóa và dung môi chiết trọng A đã được pha loãng hoàn toàn bằng dung môi hữu cơ với tỷ lệ thể tích từ 0,1:1 đến 20:1 để tiến hành phản ứng xà phòng hóa trực tiếp, nhờ đó thu được pha hữu cơ chứa đất hiếm và dung dịch axit chứa đất hiếm;

(III) trộn thành phần để chiết thu được ở bước (I) và pha hữu cơ chứa đất hiếm thu được từ bước (II) trong bể chiết dạng tầng để tiến hành phản ứng tinh chế bằng cách trao đổi đất hiếm, và để thu được dung dịch chứa một loại đất hiếm và dung môi chiết trọng A tương ứng sau khi rửa và chiết lại pha hữu cơ nhiều lần, và chuyển dung môi chiết trọng A về lại bước (II) để được sử dụng lại;

(IV) trộn dung dịch chứa một loại đất hiếm thu được ở bước (III) và axit oxalic để kết tủa ion đất hiếm, tách và rửa phần kết tủa axit oxalic đất hiếm để thu được nước thải chứa axit oxalic và axit vô cơ;

(V) trộn nước thải từ việc rửa phần kết tủa axit oxalic thu được ở bước (IV) và dung môi chiết B được pha loãng hoàn toàn bằng dung môi hữu cơ với tỷ lệ thể tích từ 0,1:1 đến 20:1 để thu được pha hữu cơ mang axit oxalic và phần còn lại là pha nước chứa axit vô cơ, sử dụng axit oxalic thu hồi được trong pha hữu cơ để kết tủa lại ion đất hiếm;

(VI) chuyển phần còn lại là pha nước chứa axit vô cơ thu được từ bước (V) về lại bước (I) để hòa tan cacbonat đất hiếm hoặc oxit đất hiếm, hoặc về lại bước (III) để rửa và chiết lại pha hữu cơ; và

(VII) thực hiện tương tự như ở bước (IV) để kết tủa ion đất hiếm với dung dịch axit chứa đất hiếm thu được bằng phản ứng xà phòng hóa đất hiếm ở bước (II), và thực hiện tương tự như ở các bước (V) và (VI) để xử lý nước thải từ việc

rửa phân kết tủa axit oxalic;

trong đó ở bước (VI), trước khi chuyển phần còn lại là pha nước chứa axit vô cơ về lại bước (I) để sử dụng, tiến hành trộn pha nước chứa axit vô cơ này với dung môi chiết C được pha loãng bằng dung môi hữu cơ với tỷ lệ thể tích là từ 0,1:1 đến 20:1 để chiết và cô đặc tăng cường, và chuyển axit vô cơ đậm đặc về lại bước (I) để sử dụng;

trong đó dung môi chiết C là một hoặc nhiều dung môi được chọn từ nhóm bao gồm hợp chất chứa amin bậc một và cacbon bậc hai, trialkyl amin, N-12 vinyl (trialkyl metyl) amin, di(1-isobutyl-3,5-dimetyl hexyl) amin, di(1-metyl heptyl) amin, N,N-di(1-metyl heptyl) axetamit, tri-n-octylamin, tri-iso-octylamin, trilaurylamin và tridodexylamin và tri(2-etyl hexyl amin), và dung môi hữu cơ là một hoặc nhiều dung môi được chọn từ nhóm bao gồm dầu hỏa công nghiệp, dầu hỏa đã được sulfonat hóa, dung môi naphta, rượu iso-octylic và rượu sec-octylic.

2. Phương pháp phân tách đất hiếm bằng cách tuần hoàn nguyên liệu hai lần theo điểm 1, trong đó ở bước (II), tỷ lệ thể tích của nguyên liệu đất hiếm cần xử phòng hóa và dung môi chiết trống A được pha loãng bằng dung môi hữu cơ là từ 1:1 đến 5:1, và dung môi chiết trống A là một hoặc nhiều dung môi được chọn từ nhóm bao gồm di(2-etyl hexyl phosphoric axit), este mono-2-etyl hexyl của axit 2-etyl hexyl phosphoric, axit di(2,4,4-trimetyl amyl) phosphoric và di (2- etyl hexyl) phosphonat, và dung môi hữu cơ là một hoặc nhiều dung môi được chọn từ nhóm bao gồm dầu hỏa công nghiệp, dầu hỏa đã được sulfonat hóa, dung môi naphta, rượu iso-octylic và rượu sec-octylic, và nồng độ của dung môi chiết trống A là từ 0,5 mol/L đến 1,8 mol/L.

3. Phương pháp phân tách đất hiếm bằng cách tuần hoàn nguyên liệu hai lần theo điểm 1 hoặc 2, trong đó nguyên liệu đất hiếm cần xử phòng hóa ở bước (II) là dung dịch chứa một loại đất hiếm hoặc dung dịch đất hiếm thu được bằng cách chiết và kết hợp, trong đó hàm lượng đất hiếm là từ 0,1 mol/L đến 2,5 mol/L tính theo lượng oxit đất hiếm (REO, rare earth oxide).

4. Phương pháp phân tách đất hiếm bằng cách tuần hoàn nguyên liệu hai lần theo điểm 3, trong đó khi nguyên liệu đất hiếm cần xử phòng hóa ở bước (II) là dung dịch chứa một loại đất hiếm, ở bước (VII) trộn dung dịch axit chứa đất hiếm thu

được bằng cách xà phòng hóa đất hiếm với dung dịch chứa một loại đất hiếm thu được ở bước (III), và thực hiện tương tự như ở bước (IV) để kết tủa ion đất hiếm.

5. Phương pháp phân tách đất hiếm bằng cách tuần hoàn nguyên liệu hai lần theo điểm 1 hoặc 2, trong đó ở bước (V), tỷ lệ thể tích của nước thải của phần kết tủa axit oxalic và dung môi chiết B được pha loãng bằng dung môi hữu cơ là từ 0,5:1 đến 5:1, và dung môi chiết B là tributyl phosphat (TPB) và/hoặc di(metyl heptyl) methyl phosphat, và dung môi hữu cơ này là một hoặc nhiều dung môi được chọn từ nhóm bao gồm dầu hỏa công nghiệp, dầu hỏa đã được sulfonat hóa, dung môi naphta, rượu iso-octylic và rượu sec-octylic, và nồng độ của dung môi chiết B là từ 0,1 mol/L đến 1,8mol/L.

6. Phương pháp phân tách đất hiếm bằng cách tuần hoàn nguyên liệu hai lần theo điểm 1 hoặc 2, trong đó trong khi thu lại axit oxalic ở bước (V), sử dụng nước để chiết lại pha hữu cơ mang axit oxalic để thu được dung dịch axit oxalic, và chuyển axit oxalic về lại bước (IV) để kết tủa ion đất hiếm; hoặc sử dụng dung dịch đất hiếm chiết lại pha hữu cơ mang axit oxalic để thu được phần kết tủa chứa axit oxalic đất hiếm; hoặc sử dụng nhôm hydroxit và dung dịch natri hydrat để chiết lại pha hữu cơ mang axit oxalic để thu được sản phẩm phụ là nhôm oxalat hoặc natri oxalat.

7. Phương pháp phân tách đất hiếm bằng cách tuần hoàn nguyên liệu hai lần theo điểm 1 hoặc 2, trong đó ở bước (VI), chuyển pha nước chứa axit vô cơ đậm đặc về lại bước (I) để sử dụng, và tái chế pha nước là nước ở đáy để hòa tan nguyên liệu, hoặc tái chế nước ở đáy để điều chế dung dịch axit oxalic, hoặc tái chế nước rửa phần kết tủa chứa axit oxalic đất hiếm.

8. Phương pháp phân tách đất hiếm bằng cách tuần hoàn nguyên liệu hai lần theo điểm 7, trong đó nồng độ của dung môi chiết C là từ 0,1 mol/L đến 1,8 mol/L.

9. Phương pháp phân tách đất hiếm bằng cách tuần hoàn nguyên liệu hai lần bao gồm các công đoạn: hòa tan nguyên liệu, chiết và phân tách, kết tủa bằng axit oxalic và rửa, và công đoạn chiết và phân tách bao gồm các bước: xà phòng hóa nguyên liệu mang đất hiếm và tinh chế bằng cách trao đổi đất hiếm, trong đó việc trộn dung dịch axit vô cơ được tạo ra từ các công đoạn chiết và phân tách, kết tủa bằng axit oxalic và rửa hoặc việc trộn dung dịch axit chứa đất hiếm với dung môi

chiết C được pha loãng hoàn toàn bằng dung môi hữu cơ với tỷ lệ thể tích là từ 0,1:1 đến 20:1 để chiết và cô đặc axit vô cơ, và chuyển axit vô cơ đậm đặc về lại công đoạn hòa tan nguyên liệu để tái chế, và chuyển pha nước có nồng độ axit thấp chứa đất hiếm về lại bước xà phòng hóa nguyên liệu mang đất hiếm, và tái chế pha nước có nồng độ axit thấp không chứa đất hiếm là nước ở đáy để hòa tan nguyên liệu, hoặc tái chế nước ở đáy để điều chế axit oxalic, hoặc tái chế nước rửa phân kết tủa chứa axit oxalic đất hiếm;

trong đó dung môi chiết C là một hoặc nhiều dung môi được chọn từ nhóm bao gồm hợp chất chứa amin bậc một và cacbon bậc hai, trialkyl amin, N-12 vinyl(trialkyl metyl) amin, di(1-isobutyl-3,5-dimetyl hexyl) amin, di(1-metyl heptyl) amin, N,N-di(1-metyl heptyl) axetamid, tri-n-octylamin, tri-iso-octylamin, tri(octyl alkyl) amin bậc ba, tridodexylamin và tri(2-etyl hexyl amin), và nồng độ dung môi chiết C là từ 0,1 mol/L đến 1,8 mol/L, và dung môi hữu cơ là một hoặc nhiều dung môi được chọn từ nhóm bao gồm dầu hỏa công nghiệp, dầu hỏa đã được sulfonat hóa, dung môi naphta, rượu iso-octylic và rượu sec-octylic.

10. Phương pháp phân tách đất hiếm bằng cách tuần hoàn nguyên liệu hai lần theo điểm 9, trong đó ở bước xà phòng hóa nguyên liệu mang đất hiếm, tiến hành trộn nguyên liệu đất hiếm cần xà phòng hóa và duy nhất dung môi chiết trống A đã được pha loãng hoàn toàn bằng dung môi hữu cơ với tỷ lệ thể tích là từ 1:1 đến 20:1 để tiến hành phản ứng xà phòng hóa trực tiếp đất hiếm, và dung môi chiết trống A là một hoặc nhiều dung môi được chọn từ nhóm bao gồm axit di(2-etyl hexyl phosphoric), este mono-2-etyl hexyl của axit 2-etyl hexyl phosphoric, axit di(2,4,4-trimetyl amyl) phosphoric và este của axit di(2-etyl hexyl) phosphoric, và nồng độ của dung môi chiết trống A là từ 0,5 mol/L đến 1,8 mol/L.

11. Phương pháp phân tách đất hiếm bằng cách tuần hoàn nguyên liệu hai lần theo điểm 10, trong đó nguyên liệu đất hiếm cần xà phòng hóa là dung dịch chứa một loại đất hiếm hoặc dung dịch đất hiếm được tạo ra bằng cách chiết và kết hợp, trong đó hàm lượng đất hiếm là từ 0,1 mol/L đến 2,5 mol/L được tính theo lượng REO.

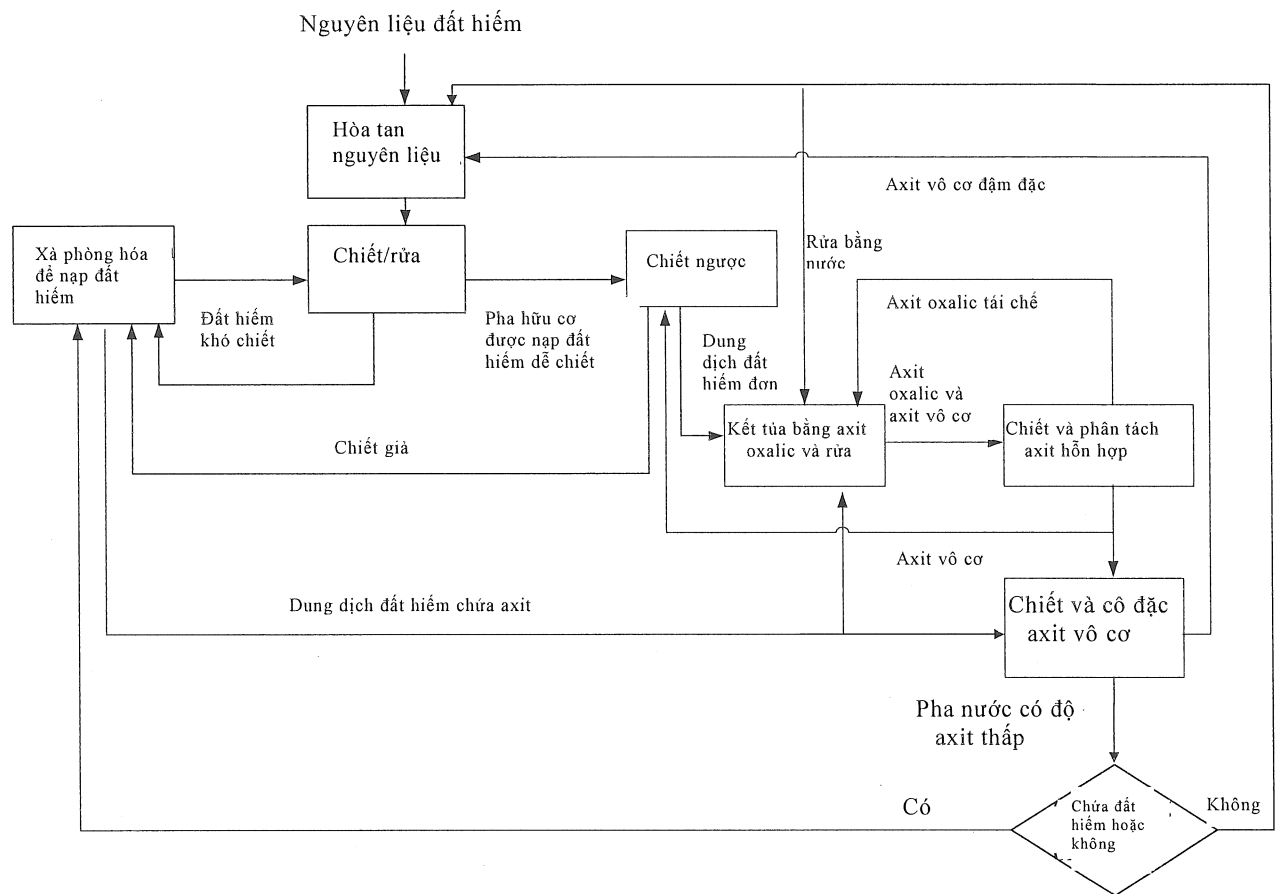


Fig.1