



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẢNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0037776

(51)^{2020.01} C22B 59/00; C22B 3/08; C01F 17/00; (13) B
C22B 3/04

(21) 1-2020-06252

(22) 02/05/2019

(86) PCT/AU2019/050403 02/05/2019

(87) WO 2019/210367 07/11/2019

(30) 2018901510 03/05/2018 AU

(45) 25/12/2023 429

(43) 25/03/2021 396

(73) ARAFURA RESOURCES LIMITED (AU)

Level 6, 432 Murray Street, Perth, Western Australia 6000, Australia

(72) ELLIOT, Alexander, Dean (AU).

(74) Công ty TNHH Tầm nhìn và Liên danh (VISION & ASSOCIATES CO.LTD.)

(54) PHƯƠNG PHÁP XỬ LÝ DUNG DỊCH SULPHAT ĐẤT HIẾM

(57) Phương pháp xử lý dung dịch sulphat đất hiếm tinh khiết, phương pháp này bao gồm các bước: cho dung dịch sulphat đất hiếm tinh khiết tiếp xúc với natri hydroxit để kết tủa các đất hiếm dưới dạng hydroxit đất hiếm, bao gồm việc bổ sung chất oxy hóa để oxy hóa xeri chứa trong chất kết tủa hydroxit đất hiếm; và ngâm chiết có chọn lọc chất kết tủa hydroxit đất hiếm bằng axit hydrocloric để tạo thành dung dịch clorua đất hiếm và cặn.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế nhìn chung đề cập đến việc thu hồi các nguyên tố đất hiếm từ các quặng đất hiếm hoặc các chất cô chứa các nguyên tố này. Cụ thể hơn, sáng chế đề cập đến việc thu hồi xeri riêng rẽ và các sản phẩm đất hiếm không chứa xeri từ dung dịch sulphat đất hiếm, như dung dịch sulphat đất hiếm tinh khiết.

Dung dịch sulphat đất hiếm tinh khiết có thể, ví dụ là dung dịch được tạo thành từ sulphat đất hiếm thô thu được từ quá trình sulphat hóa (nung axit) và tiếp theo ngâm chiết qua nước quặng monazit, chất cô, hoặc cặn ngâm chiết sơ bộ liên quan, dung dịch tinh khiết này có thể, ví dụ thu được từ dung dịch thô bằng cách tạo thành chất kết tủa sulphat đất hiếm sau đó ngâm chiết qua nước chất kết tủa.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Các nguyên tố đất hiếm bao gồm tất cả các nguyên tố lantanit (lantan, xeri, praseodym, neodim, prometi, samari, europi, gadolin, tecbi, dysprosi, holmi, ecbi, tuli, yttecbi, và luteti), cũng như các kim loại hiếm là scandi và ytri. Để dễ thảo luận và vì các tính chất phong phú và tương tự của chúng, Các nguyên tố đất hiếm tổng số (Total Rare Earth Elements- TREE) thường được chia thành ba nhóm; Đất hiếm nhẹ (Light Rare Earths - LRE) mà là lantan, xeri, praseodym, và neodim; Đất hiếm trung bình (Middle Rare Earths - MRE) mà là samari, europi và gadolin (prometi không tồn tại ở dạng nguyên tố ổn định); và Đất hiếm nặng (Heavy Rare Earths - HRE) mà là tecbi, dysprosi, holmi, ecbi, tuli, yttecbi, và luteti. Ytri và scandi thường được bổ sung vào danh sách này mặc dù chúng không phải các nguyên tố đất hiếm nặng lắm.

Trong suốt hai mươi năm qua, đã bùng nổ nhu cầu đối với nhiều vật phẩm và cần nguyên tố đất hiếm, mà hiện nay bao gồm nhiều vật phẩm mà con người sử dụng hàng ngày, như bộ nhớ máy tính, đĩa DVD, pin sạc được, điện thoại di động, bộ chuyển đổi xúc tác, động cơ điện nhỏ, nam châm, và đèn huỳnh quang.

Các nguyên tố đất hiếm cũng đóng vai trò thiết yếu trong việc phát điện từ năng lượng gió, xe điện thế hệ mới, và các ứng dụng quân sự. Theo khía cạnh này, sử dụng

trong quân sự bao gồm thiết bị nhìn ban đêm, vũ khí dẫn hướng chính xác, trang thiết bị liên lạc, thiết bị GPS và pin.

Việc tăng sử dụng các nguyên tố đất hiếm trong thiết bị công nghệ mới đã dẫn đến tăng nhu cầu, và cần thiết đối với sự đa dạng hóa chuỗi cung ứng đã bị Trung Quốc thống trị từ đầu những năm 1990. Thật vậy, sự phát triển các nguồn tài nguyên ngoài Trung Quốc để khai thác và chế biến đất hiếm đã mở rộng trong những năm gần đây, cụ thể là từ khi Trung Quốc tuyên bố vào năm 2010 rằng họ sẽ hạn chế nghiêm ngặt xuất khẩu các nguyên tố đất hiếm để đảm bảo nguồn cung cho sản xuất trong nước.

Các khoáng chất chứa đất hiếm xuất hiện trong tự nhiên mà đủ giàu các nguyên tố đất hiếm để có lợi ích thương mại hiện tại hoặc tiềm năng trong tương lai bao gồm flo-cacbonat (như libenäsit), florua, oxit, phosphat (như monazit, xenotim và apatit), và silicat (như đất sét ion và allanit). Các nguồn tài nguyên của thế giới chủ yếu được chứa trong bastnäsit và monazit. Trữ lượng bastnäsit ở Trung Quốc và Hoa Kỳ chiếm tỉ lệ phần trăm lớn nhất trong số các nguồn tài nguyên kinh tế đất hiếm trên thế giới, trong khi trữ lượng monazit tại Úc, Brazil, Trung Quốc, Ấn Độ, Malaysia, Nam Phi, Sri Lanka, Thái Lan, và Hoa Kỳ chiếm phân khúc lớn thứ hai.

Các phương pháp thông thường để chiết nguyên tố đất hiếm từ quặng hoặc chất cô của chúng được mô tả trong ấn phẩm “*Extractive Metallurgy of Rare Earths*” bởi C.K. Gupta và N. Krishnamurthy, CRC Press, 2005.

Như được trình bày trong tài liệu *Gupta and Krishnamurthy (2005)*, các nguyên tố đất hiếm thường được chiết từ quặng monazit và các chất cô bằng các quy trình sulphat hóa. Trong quá trình sulphat hóa (còn được gọi là “nung axit”), quặng hoặc chất cô được trộn với axit sulphuric đặc và được nung tại nhiệt độ cao (như từ 200 đến 500°C) để phá vỡ mạng lưới khoáng chất và chuyển hóa các nguyên tố đất hiếm thành muối sulphat mà sau đó có thể đưa thành dạng dung dịch bằng cách hòa tan trong sự ngâm chiết qua nước của các chất rắn được nung. Khi các nguyên tố đất hiếm ở dạng dung dịch, là các dung dịch sulphat đất hiếm không tinh khiết mà ở đây được gọi là “dung dịch sulphat đất hiếm thô”, các nguyên tố đất hiếm này thường được thu hồi bằng nhiều kỹ thuật khác nhau đã biết.

Gupta and Krishnamurthy (2005) cũng mô tả các quy trình chiết các nguyên tố đất hiếm từ quặng bastnäsit và chất cò (bastnäsit là floccarbonat đất hiếm). Ở Trung Quốc, chất cò bastnäsit được xử lý bằng cách gia nhiệt axit sulphuric đặc đến 500°C trong lò sấy quay. Cặn sau đó được xử lý bằng nước để hòa tan các sulphat đất hiếm hòa tan, một lần nữa tạo thành dung dịch sulphat đất hiếm thô.

Một chiến lược xử lý kỹ thuật đã biết mà đã được áp dụng để thu hồi các nguyên tố đất hiếm chứa trong các dung dịch sulphat đất hiếm thô này là trung hòa axit và kết tủa các tạp chất có vấn đề, nhờ đó tạo thành các dung dịch sulphat đất hiếm “tinh khiết”, sau đó thu hồi các nguyên tố đất hiếm bằng cách sử dụng một trong số các quy trình xen kẽ như chiết dung môi, kết tủa carbonat đất hiếm, kết tủa oxalat đất hiếm, kết tủa hydroxit đất hiếm hoặc trao đổi ion. Chiến lược khác là thu hồi trực tiếp các nguyên tố đất hiếm từ dung dịch sulphat đất hiếm thô, trong đó một tùy chọn quy trình có sẵn trong tình trạng kỹ thuật, cụ thể là quy trình kết tủa sulphat kép.

Nhiều chiến lược quy trình này có thể sản xuất hydroxit đất hiếm trực tiếp, như trong quy trình kết tủa hydroxit, hoặc gián tiếp qua sự chuyển hóa kiềm ăn da của các chất trung gian, như sulphat kép, carbonat hoặc oxalat. Xeri được chứa trong các hydroxit đất hiếm tạo thành có thể được oxy hóa bằng chất tạo oxy hóa mạnh, hoặc bằng cách làm khô trong sự có mặt của oxy tại 120 đến 150°C. các hydroxit đất hiếm hỗn hợp này sau đó có thể được ngâm chiết trong axit hydrocloric đến độ pH 3 đến 4 để tạo ra dung dịch clorua đất hiếm và cặn. Vấn đề của các quy trình hiện có, như được mô tả bởi *Morais et al* trong tài liệu “*Recovery of xeri by Oxidation/Hydrolysis With KMNO₄-NA₂CO₃*”, Hydrometallurgy 2003 – Hội nghị Quốc tế lần thứ 5 – Tập 2: Điện luyện kim và thủy luyện kim môi trường là quá trình hòa tan có chọn lọc rất thấp và khoảng 1% số lượng xeri được ngâm chiết thành dung dịch clorua đất hiếm.

Mục đích của sáng chế là đề xuất quy trình hữu hiệu và hiệu quả để thu hồi có chọn lọc các nguyên tố đất hiếm từ dung dịch sulphat đất hiếm tinh khiết, và do đó tối ưu là quy trình tổng thể kinh tế hơn để sản xuất các sản phẩm đất hiếm tách biệt từ quặng chứa đất hiếm.

Thảo luận về tình trạng kỹ thuật trên đây được bao gồm để giải thích ngữ cảnh của sáng chế. Đây không phải là sự thừa nhận rằng tài liệu bất kỳ được đề cập đến đã được

công bố, đã biết hoặc một phần của các kiến thức chung (ở bất kỳ quốc gia nào) vào ngày ưu tiên của điểm bất kỳ trong số các điểm yêu cầu bảo hộ.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Như được đề cập trên đây, nói chung khi xử lý đất hiếm, quá trình sulphat hóa là quá trình quặng hoặc chất cô được trộn với axit sulphuric đặc và được nung tại nhiệt độ cao để phá vỡ các mạng lưới khoáng chất và chuyển hóa các nguyên tố đất hiếm thành muối sulphat mà sau đó có thể đưa thành dung dịch bằng cách hòa tan trong sự ngâm chiết qua nước các chất rắn được nung. Khi các nguyên tố đất hiếm ở trong dung dịch, còn được gọi là dung dịch sulphat đất hiếm “thô”, các nguyên tố đất hiếm này sau đó cần được thu hồi.

Ví dụ, trong đơn yêu cầu cấp patent Quốc tế cũng đang được thẩm định của chủ đơn được nộp cùng ngày với đơn này, đã mô tả phương pháp để kết tủa sulphat đất hiếm, mà bao gồm bước cho dung dịch sulphat đất hiếm thô qua quá trình kết tủa trong sự có mặt của hợp chất hữu cơ, hòa tan trong nước, dễ bay hơi để sản xuất chất kết tủa sulphat đất hiếm và dịch nổi có tính axit. Chất kết tủa sulphat đất hiếm này sau đó được rửa và được làm khô, và sau đó được ngâm chiết trong nước để hòa tan sulphat đất hiếm hòa tan và tạo thành dung dịch ngâm chiết giàu sulphat đất hiếm và cặn ngâm chiết chứa tạp chất ở dạng các phosphat không hòa tan. Dung dịch ngâm chiết sulphat đất hiếm này sau đó được đưa qua quy trình kết tủa tạp chất để tạo thành “dung dịch sulphat đất hiếm tinh khiết” và cặn tinh chế. Đây là dung dịch sulphat đất hiếm “tinh khiết” mà sáng chế được áp dụng cho. Sáng chế cũng có thể được áp dụng tương tự cho sulphat đất hiếm tinh khiết được điều chế bằng quá trình trung hòa hóa sulphat đất hiếm thô như được mô tả trong phần tình trạng kỹ thuật.

Do đó, sáng chế đề xuất phương pháp xử lý dung dịch sulphat đất hiếm tinh khiết, phương pháp này bao gồm các bước:

a) cho dung dịch sulphat đất hiếm tinh khiết tiếp xúc với natri hydroxit để kết tủa các đất hiếm ở dạng hydroxit đất hiếm, bao gồm việc bổ sung chất oxy hóa để oxy hóa xeri chứa trong chất kết tủa hydroxit đất hiếm; và

b) ngâm chiết có chọn lọc chất kết tủa hydroxit đất hiếm bằng axit hydrocloric để tạo thành dung dịch clorua đất hiếm và cặn.

Ở một dạng, trong quá trình điều chế dung dịch sulphat đất hiếm tinh khiết, việc rửa chất kết tủa sulphat đất hiếm được tạo thành từ dung dịch sulphat đất hiếm thô được thực hiện với hợp chất hữu cơ, hòa tan trong nước, dễ bay hơi, như metanol, với chất kết tủa sulphat sau đó là được làm khô (lý tưởng là với chất hữu cơ bay hơi được thu hồi và được tái sử dụng) trước khi ngâm chiết qua nước chất kết tủa sulphat. Việc ngâm chiết qua nước này tốt hơn là xảy ra tại khoảng 40°C trong thời gian lên đến 180 phút để hòa tan sulphat đất hiếm hòa tan, trong khi để lại hầu hết các tạp chất phía sau dưới dạng các phosphat không tan (như thori) mà có thể được tái chế hoặc loại bỏ. Các lượng vi lượng của các tạp chất hòa tan cũng được hòa tan trong quy trình này.

Sau đó, sau quy trình tách pha rắn-lỏng, cặn ngâm chiết có thể được loại bỏ trong khi dung dịch ngâm chiết thu được giàu sulphat đất hiếm lý tưởng sau đó trải qua giai đoạn tinh chế sulphat đất hiếm để tạo thành dung dịch sulphat đất hiếm tinh khiết theo sáng chế và cặn tinh chế.

Đối với giai đoạn tinh chế này, magie oxit tốt hơn là được bổ sung vào dung dịch ngâm chiết sulphat đất hiếm để tinh chế dung dịch đó bằng cách kết tủa tạp chất, để lại dung dịch sulphat đất hiếm tinh khiết mong muốn và cặn tinh chế. Quá trình tinh chế lý tưởng là được thực hiện để tối đa hóa sự kết tủa của các tạp chất trong khi giảm thiểu sự đồng kết tủa của các nguyên tố đất hiếm. Như vậy, magie oxit tốt hơn là được trộn lẫn qua nhiều bể tại nhiệt độ lên đến khoảng 55°C, với thời gian lưu từ 30 đến 120 phút trong mỗi bể, đến đích độ pH điểm cuối là từ 4,5 đến 6,0. Sau đó, sau quy trình tách pha rắn lỏng, chất kết tủa tinh chế có thể được tái chế hoặc loại bỏ, và dung dịch sulphat đất hiếm tinh khiết được thu hồi cho xử lý tiếp theo.

Quay trở lại phần mô tả phương pháp xử lý theo sáng chế, natri hydroxit được bổ sung vào dung dịch sulphat đất hiếm tinh khiết để kết tủa các đất hiếm dưới dạng hydroxit đất hiếm, bằng việc bổ sung chất oxy hóa giúp oxy hóa xeri chứa trong chất kết tủa. Do đó, bước kết tủa a) được thực hiện một cách lý tưởng để tối đa hóa quá trình kết tủa các nguyên tố đất hiếm và tối đa hóa sự chuyển hóa xeri (III) thành xeri (IV), trong khi giảm thiểu độ dư tỉ lượng của việc dùng liều chất phản ứng, và giảm thiểu nồng độ của sulphat trong chất kết tủa hydroxit đất hiếm.

Bước kết tủa a) tốt hơn là xảy ra trong quy trình dòng ngược hai giai đoạn, bao gồm giai đoạn kết tủa và giai đoạn tinh luyện, trong đó dung dịch sulphat đất hiếm cấp vào trong giai đoạn kết tủa với việc sử dụng dung dịch từ giai đoạn tinh luyện, để kết tủa hydroxit đất hiếm chứa sulphat. Hydroxit đất hiếm chứa sulphat sau đó có thể được chuyển hóa thành hydroxit đất hiếm sạch ở giai đoạn tinh luyện bằng việc bổ sung natri hydroxit mới.

Ở dạng được ưu tiên, cả giai đoạn kết tủa và tinh luyện đều vận hành tại nhiệt độ từ 40 đến 80°C, và trong thời gian từ khoảng 30 đến 60 phút, với hệ số tỉ lượng của việc bổ sung natri hydroxit là nằm trong khoảng từ 100 đến 110%, và với liều dùng tỉ lượng của chất oxy hóa là từ 100 đến 130%.

Tốt hơn là, chất oxy hóa là hydro peroxit và/hoặc natri hypoclorit, mà được bổ sung vào giai đoạn kết tủa và/hoặc tinh luyện sau khi bổ sung natri hydroxit. Đối với trường hợp trong đó hydro peroxit là chất oxy hóa, được ưu tiên là nhiệt độ vận hành là nằm trong khoảng từ 50 đến 60°C tại (các) điểm bổ sung.

Ở bước ngâm chiết b), việc ngâm chiết chọn lọc chất kết tủa hydroxit đất hiếm tốt hơn là được thực hiện trong hai giai đoạn, mỗi giai đoạn có nhiều bể và mỗi giai đoạn sử dụng axit hydrocloric được pha loãng đến xung quanh 10% khối lượng bằng cách sử dụng dung dịch ngâm chiết từ giai đoạn ngâm chiết thứ nhất. Dung dịch ngâm chiết từ giai đoạn ngâm chiết thứ hai tốt hơn là được sử dụng để làm nhão lại chất kết tủa hydroxit đất hiếm ngâm chiết, và để kết tủa xeri (IV) mà đã được hòa tan trong giai đoạn thứ hai, trước giai đoạn ngâm chiết thứ nhất.

Việc ngâm chiết có chọn lọc lý tưởng là xảy ra tại nhiệt độ bằng từ 60 đến 80 °C, với giai đoạn ngâm chiết thứ nhất được thực hiện để tối đa hóa sự hòa tan đất hiếm trong khi giảm thiểu sự hòa tan xeri (IV), mà đạt được bằng pH cuối cùng là khoảng pH 3 đến 4, và giai đoạn ngâm chiết thứ hai được thực hiện để giảm thiểu nồng độ của các nguyên tố đất hiếm không phải xeri trong cặn. Theo khía cạnh này, được ưu tiên đối với dung dịch clorua đất hiếm chứa xeri không đáng kể, và đối với cặn gồm chủ yếu là xeri (IV) hydroxit.

Cặn xeri (IV) hydroxit có thể được bao gói dưới dạng sản phẩm xeri thô hoặc còn được xử lý thêm để tạo ra sản phẩm xeri có độ tinh khiết cao hơn. Ngoài ra, bari clorua

sau đó có thể được bổ sung vào dung dịch clorua đất hiếm, với axit sulphuric khi các mức sulphat thấp, để loại bỏ radi qua quá trình đồng kết tủa với bari sulphat để tạo thành dung dịch clorua đất hiếm tinh khiết. Dung dịch clorua đất hiếm tinh khiết này sau đó có thể được cô bằng cách cho bay hơi.

Clorua đất hiếm tinh khiết loãng và/hoặc đặc sau đó có thể được tách thành hai hoặc nhiều sản phẩm đất hiếm khác nhau bằng cách chiết dung môi với mỗi sản phẩm đất hiếm chứa một hoặc nhiều nguyên tố đất hiếm riêng rẽ.

Phương pháp theo sáng chế cũng có thể bao gồm một số bước liên quan đến quá trình sản xuất dung dịch sulphat đất hiếm thô thích hợp từ chất cô canxi phosphat giàu đất hiếm, có khả năng nhất là chất cô canxi phosphat giàu đất hiếm này là sản phẩm của quá trình tuyển quặng của đất hiếm chứa quặng giàu canxi phosphat bằng quá trình tuyển nổi quặng toàn phần. Ở dạng được ưu tiên, quặng chứa monazit được chứa trong apatit, và chất cô chứa cấp độ cao hơn của monazit được chứa trong apatit so với quặng.

Nói chung, các bước xử lý sơ bộ này tốt hơn là bao gồm bước ngâm chiết sơ bộ chất cô canxi phosphat giàu đất hiếm với axit phosphoric để tạo thành cặn được ngâm chiết sơ bộ được làm giàu trong các đất hiếm, trộn cặn được ngâm chiết sơ bộ này với axit sulphuric với sự gia nhiệt sau đó hỗn hợp để chuyển hóa các đất hiếm trong cặn được ngâm chiết sơ bộ thành thành các sulphat đất hiếm hòa tan trong nước, và cuối cùng là ngâm chiết qua nước hỗn hợp đã gia nhiệt để đặt các sulphat đất hiếm trong dung dịch và so đó tạo thành dung dịch sulphat đất hiếm thô thích hợp cho bước kết tủa được mô tả trên đây.

Dung dịch sulphat đất hiếm thô sau đó có thể được cho qua quá trình kết tủa trong sự có mặt của hợp chất hữu cơ hòa tan trong nước, dễ bay hơi để tạo ra chất kết tủa sulphat đất hiếm và dịch nổi có tính axit.

Lý tưởng là, bước kết tủa sulphat đất hiếm này được thực hiện để tối đa hóa quy mô kết tủa đất hiếm từ dung dịch trong khi giảm thiểu sự kết tủa đất hiếm ở dạng các phosphat và florua, và giảm thiểu sự đồng kết tủa của các tạp chất. Chất kết tủa sulphat đất hiếm được kỳ vọng là chứa $> 35\%$ TREE, $> 12\%$ S, $< 2\%$ P, $< 0,3\%$ Al, và $< 0,5\%$ Fe, trong khi tất cả các chất hữu cơ được bổ sung vào quá trình kết tủa, ít bay hơi hơn, sẽ được chứa trong dịch nổi axit. Thực vậy, hầu như tất cả nước, axit sulphuric, axit

phosphoric, Mg, Al, Fe, và U chứa trong dung dịch sulphat đất hiếm thô nên được chứa trong dịch nổi có tính axit.

Trong khi chất kết tủa sulphat đất hiếm sau đó trải qua các bước quy trình khác để tạo thành dung dịch sulphat đất hiếm tinh khiết theo sáng chế, dịch nổi có tính axit được tạo ra cũng có thể trải qua các bước quy trình khác nhằm mục đích thu hồi các hợp chất hữu cơ và tái tạo axit phosphoric. Điều này có thể bao gồm bước thu hồi hợp chất hữu cơ từ dịch nổi có tính axit bằng cách chưng cất, dẫn đến tạo thành hợp chất hữu cơ được thu hồi và dung dịch axit hỗn hợp loãng, với hợp chất hữu cơ được thu hồi tốt hơn là được tái chế để sử dụng trong bước kết tủa, và dung dịch axit hỗn hợp loãng được cho qua trực tiếp và/hoặc sau quá trình cô bỏ sung bằng cách bay hơi để sử dụng trong giai đoạn tái sinh axit phosphoric mà cũng sẽ được mô tả thêm dưới đây.

Sau khi ngâm chiết sơ bộ axit phosphoric của các giai đoạn xử lý sơ bộ, có thể gia nhiệt cho dung dịch được ngâm chiết sơ bộ axit phosphoric, để kết tủa khỏi dung dịch lượng nhỏ bất kỳ của các đất hiếm dưới dạng các phosphat đất hiếm, để lại dung dịch thu hồi. Các phosphat đất hiếm này sau đó có thể được quay trở lại các bước sulphat hóa và nung axit như được mô tả trên đây.

Dung dịch thu hồi này sau đó có thể được trộn lẫn với axit sulphuric và/hoặc dung dịch axit hỗn hợp loãng và/hoặc đặc của giai đoạn cất metanol để chuyển hóa mono canxi phosphat thành axit phosphoric và tạo thành chất kết tủa canxi sulphat mà có thể được loại bỏ. Mục đích là sự cân bằng giữa việc tối đa hóa khả năng phản ứng của axit phosphoric và giảm thiểu lượng chất kết tủa canxi sulphat tạo thành trong bước ngâm chiết sơ bộ được đề cập trên đây.

Axit phosphoric được tạo thành từ dung dịch thu hồi sau đó có thể được sử dụng theo yêu cầu bởi sự ngâm chiết sơ bộ trong các bước xử lý sơ bộ được mô tả trên đây, và axit phosphoric dư có thể được cho chảy ra khỏi hệ thống và được chuyển tiếp đến quá trình tinh chế axit phosphoric.

Trong quá trình tinh chế axit phosphoric này, các tạp chất (chủ yếu là urani và thori) trong dòng axit phosphoric loãng có thể được thu hồi bằng quá trình trao đổi ion, chiết dung môi hoặc quy trình thương mại bất kỳ khác cùng với một số nguyên tố đất hiếm. Ngoài ra, nồng độ của canxi và lưu huỳnh trong axit loãng có thể được điều chỉnh

qua việc bổ sung axit sulphuric khi cần để đáp ứng các tiêu chuẩn kỹ thuật của người tiêu dùng. Axit phosphoric loãng và tinh khiết này sau đó có thể được cô để tạo ra phụ phẩm axit phosphoric, mà có thể được bảo quản trước khi vận chuyển đến tay người tiêu dùng.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ kèm theo

Fig. 1 là biểu đồ dạng sơ đồ biểu diễn quá trình kết tủa sulphat đất hiếm, mà cũng minh họa giai đoạn xử lý sơ bộ được ưu tiên cho các canxi phosphat giàu đất hiếm, và giai đoạn tái sinh axit phosphoric liên quan được ưu tiên; và

Fig. 2 là biểu đồ dạng sơ đồ biểu diễn phương án được ưu tiên về phương pháp xử lý dung dịch sulphat đất hiếm tinh khiết theo sáng chế.

Mô tả chi tiết sáng chế

Trước khi mô tả chi tiết phương án được ưu tiên của sáng chế tham chiếu đến số liệu thí nghiệm, sẽ hữu dụng khi đưa ra sự giải thích nào đó về biểu đồ của các Fig. 1 và Fig. 2.

Fig. 1 chỉ ra quá trình kết tủa sulphat đất hiếm (phần A), cùng với quá trình xử lý sơ bộ các canxi phosphat giàu đất hiếm (phần B) và giai đoạn tái sinh axit phosphoric liên quan (phần C). Trên Fig. 2, thể hiện một loạt các giai đoạn xử lý đất hiếm (phần D). Rõ ràng là sự tập trung của sáng chế là vào các giai đoạn xử lý đất hiếm ở phần D.

Đầu tiên là tham chiếu đến Fig. 1, và ở thứ tự luồng quy trình bắt đầu từ phần B, các bước khác nhau được quan sát thấy liên quan đến quá trình sản xuất dung dịch sulphat đất hiếm thô thích hợp 10 từ chất cô canxi phosphat giàu đất hiếm 12, là sản phẩm của quá trình tuyển quặng của quặng giàu canxi phosphat chứa đất hiếm bằng quy trình tuyển nổi toàn bộ quặng (không được thể hiện).

Các bước xử lý sơ bộ này bao gồm sự ngâm chiết sơ bộ chất cô với axit phosphoric trong cơ cấu dòng ngược nhiều giai đoạn 14,16 để loại bỏ canxi phosphat và tạo thành cặn ngâm chiết sơ bộ 18 được làm giàu trong đất hiếm và dung dịch ngâm chiết sơ bộ 19 chứa monocanxi phosphat, các tạp chất và lượng nhỏ đất hiếm. Theo phương án này, sự ngâm chiết 14,16 được thực hiện ở nhiệt độ thấp (thường là từ 30 đến 45 °C), với thời gian lưu được giữ trong khoảng từ 30 đến 90 phút cho mỗi giai đoạn, và với tỉ lệ tổng

lượng axit cấp so với khối lượng chất cô cấp được giữ trong khoảng từ 2 đến 12 gam P trong axit trên mỗi gam Ca trong chất cô.

Cặn ngâm chiết sơ bộ 18 sau đó được kết hợp và được phá vỡ bằng cách sử dụng axit sulphuric đặc ở giai đoạn sulphat hóa, được trộn 20 với axit sulphuric 22 tại hoặc dưới nhiệt độ nung axit trong thời gian lên đến khoảng 30 phút để đảm bảo hỗn hợp tạo thành được đồng nhất hóa hoàn toàn trước các bước tiếp theo. Bước gia nhiệt sau đó 24 của hỗn hợp chuyển hóa đất hiếm trong cặn ngâm chiết sơ bộ 8 thành các sulphat đất hiếm hòa tan trong nước 26.

Các sulphat đất hiếm hòa tan trong nước 26 sau đó được làm nguội đến nhiệt độ thấp hơn khoảng 50°C trong khoảng thời gian lên đến khoảng 300 phút để loại bỏ càng nhiều nhiệt ra khỏi nguyên liệu được sulphat hóa 26 thải ra nung axit 24 như trong thực tế trước khi sử dụng ở bước ngâm chiết qua nước tiếp theo 28.

Các sulphat đất hiếm hòa tan trong nước được làm nguội 27 sau đó được cho qua sự ngâm chiết qua nước 28 để đặt trong dung dịch là sulphat đất hiếm, axit phosphoric và axit sulphuric bất kỳ còn lại, và do đó tạo thành dung dịch sulphat đất hiếm “thô” 10 được đề cập trên đây và cặn ngâm chiết qua nước 30 chứa quặng mạch không tan để loại bỏ.

Bây giờ tới lượt phần tiếp theo, phần A, là quá trình kết tủa các sulphat đất hiếm, Fig. 1 thể hiện giai đoạn kết tủa sulphat 32 trong đó dung dịch sulphat đất hiếm thô 10 được cho qua quá trình kết tủa trong sự có mặt của hợp chất hữu cơ dễ bay hơi, hòa tan trong nước (như metanol) 34 để sản xuất chất kết tủa sulphat đất hiếm 36 và dịch nổi có tính axit 38. Quá trình kết tủa sulphat 32 lý tưởng là xảy ra tại nhiệt độ nằm trong khoảng từ 60 đến 65°C với thời gian lưu nằm trong khoảng từ 20 đến 40 phút.

Trong khi chất kết tủa sulphat đất hiếm 36 sau đó trải qua các bước quy trình khác theo sáng chế, mà sẽ được mô tả dưới đây liên quan đến Fig. 2, dịch nổi có tính axit 38 được sản xuất trong bước kết tủa sulphat 32 cũng trải qua các bước quy trình khác (phần C) nhằm mục đích thu hồi hợp chất hữu cơ và tái sinh axit phosphoric.

Do đó, phần C của Fig. 1 thể hiện bước thu hồi hợp chất hữu cơ từ dịch nổi có tính axit 38 bằng cách chưng cất 40, dẫn đến tạo thành hợp chất hữu cơ được thu hồi 34 và dung dịch axit hỗn hợp loãng 42, với hợp chất hữu cơ được thu hồi 34 được tái chế để sử

dụng trong bước kết tủa sulphat 32 như metanol 34, và dung dịch axit hỗn hợp loãng 42 được cho qua quá trình cô bổ sung 44 bằng cách cho bay hơi để tạo thành dung dịch axit hỗn hợp đặc 45 để sử dụng trong giai đoạn tái sinh axit phosphoric 46.

Sau khi ngâm chiết sơ bộ axit phosphoric 14,16 được đề cập trên đây, nhiệt được sử dụng 48 cho dung dịch dung dịch ngâm chiết sơ bộ axit phosphoric 19 để kết tủa khỏi dung dịch lượng nhỏ bất kỳ các đất hiếm dưới dạng các phosphat đất hiếm 50, để lại dung dịch thu hồi 52. Như có thể nhìn thấy, các phosphat đất hiếm 50 sau đó được quay trở lại bước trộn axit 20 và nung axit 24 được mô tả trên đây. Bước gia nhiệt 48 dung dịch ngâm chiết sơ bộ axit phosphoric 19 xảy ra ở một số giai đoạn nhiệt độ tăng dần, tất cả các nhiệt độ đều nằm trong khoảng từ 60°C đến 110°C, với các thời gian lưu ở mỗi giai đoạn nằm trong khoảng từ 60 đến 180 phút.

Dung dịch thu hồi 52 sau đó được trộn lẫn với axit sulphuric 54 ở giai đoạn tái sinh axit 46 và, theo phương án này, cũng với dung dịch axit hỗn hợp đặc 45, để chuyển hóa mono canxi phosphat thành axit phosphoric thu hồi được 56 và tạo thành chất kết tủa canxi sulphat 57 mà có thể được loại bỏ. Việc bổ sung axit này 46 được thực hiện ở các giai đoạn tại nhiệt độ là khoảng 40°C và thời gian lưu là nằm trong khoảng từ 30 đến 60 phút trên mỗi giai đoạn. Một phần axit phosphoric được tạo thành từ dung dịch thu hồi 58 cũng được sử dụng bởi quá trình ngâm chiết sơ bộ 14,16, trong khi axit phosphoric dư 59 được chảy khỏi hệ thống.

Bây giờ đến lượt Fig. 2, và phần sáng tạo, cuối cùng (phần D) của sơ đồ này, mà thể hiện các giai đoạn xử lý đất hiếm, việc xử lý tiếp theo này bao gồm bước rửa và làm khô chất kết tủa sulphat đất hiếm (thực tế được thể hiện trên Fig. 1 là giai đoạn 60), và bước ngâm chiết sau đó 62 trong nước chất kết tủa sulphat đất hiếm đã được rửa và được làm khô 36 để hòa tan sulphat đất hiếm hòa tan và tạo thành dung dịch ngâm chiết 64 giàu sulphat đất hiếm và cặn ngâm chiết 66 chứa tạp chất ở dạng các phosphat không hòa tan.

Sau đó, các tạp chất được kết tủa 68, với việc bổ sung magie oxit 63, từ dung dịch ngâm chiết sulphat đất hiếm 64 để tạo thành dung dịch sulphat đất hiếm “tinh khiết” 70 và cặn tinh chế 72, sau đó là quá trình kết tủa 74 các đất hiếm trong dung dịch sulphat đất hiếm tinh khiết 70 dưới dạng chất kết tủa hydroxit đất hiếm 76.

Natri hydroxit 77 được bổ sung vào vào dung dịch sulphat đất hiếm tinh khiết 70 để kết tủa các đất hiếm dưới dạng hydroxit đất hiếm 76, với việc bổ sung hydro peroxit 78 để oxy hóa xeri được chứa trong chất kết tủa. Quá trình sản xuất hydroxit đất hiếm 76 xảy ra trong quy trình dòng ngược hai giai đoạn, với dung dịch sulphat đất hiếm tinh khiết 70 cấp vào trong giai đoạn kết tủa (giai đoạn một) 74 để kết tủa hydroxit đất hiếm thô 75 chứa lượng sulphat nào đó sử dụng dung dịch được dùng 71 từ giai đoạn tinh luyện (giai đoạn hai) 73, với sự chuyển hóa các hợp chất sulphat đất hiếm thành các hợp chất hydroxit đất hiếm xảy ra với việc bổ sung natri hydroxit mới 77 trong bước tinh luyện hydroxit đất hiếm (giai đoạn hai) 73.

Chất kết tủa hydroxit đất hiếm 76 sau đó trải qua việc ngâm chiết có chọn lọc 79,80,82 với axit hydrocloric để tạo thành dung dịch clorua đất hiếm 86 và cặn 88 với dung dịch đất hiếm 86 chứa xeri không đáng kể, và cặn 88 gồm chủ yếu xeri (IV) hydroxit.

Việc ngâm chiết có chọn lọc 79,80,82 chất kết tủa hydroxit đất hiếm 76 được thực hiện trong cơ cấu nhiều giai đoạn, với axit hydrocloric được pha loãng thành 10% khối lượng sử dụng dung dịch ngâm chiết giai đoạn một được đánh bóng 80 trước khi bổ sung nó vào các bể ngâm chiết giai đoạn một 80 và giai đoạn hai 82, qua nhiều bể trong mỗi giai đoạn, và dung dịch giai đoạn hai 82 được sử dụng để làm nhão lại và ngâm chiết bánh hydroxit đất hiếm trước khi ngâm chiết giai đoạn một 80.

Cặn xeri (IV) hydroxit 88 sau đó được đóng gói dưới dạng sản phẩm xeri thô, trong khi dung dịch clorua đất hiếm 86 được trộn lẫn với bari clorua 90 để loại bỏ radi qua quá trình đồng kết tủa với bari sulphat và tạo thành dung dịch clorua đất hiếm tinh khiết 92. Dung dịch clorua đất hiếm tinh khiết 92 sau đó được cô bằng quá trình bay hơi 94.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sáng chế bây giờ tập trung mô tả các số liệu thực nghiệm qua toàn bộ sơ đồ sản xuất, được thực hiện để minh họa phương án được ưu tiên của sáng chế.

Quá trình kết tủa sulphat đất hiếm

Các thử nghiệm kết tủa sulphat đất hiếm được thực hiện bằng việc cho lượng đã định của dung dịch ngâm chiết qua nước được làm nóng sơ bộ tiếp xúc với lượng đã định của metanol nhiệt độ môi trường xung quanh trong bình có vách ngăn được khuấy kỹ

được làm khít với bộ ngưng hồi lưu để giảm thiểu sự mất chất do bay hơi. Hỗn hợp thu được được giữ ở nhiệt độ xác định trước trong thời gian cụ thể, sau đó được lọc trong chân không. Bánh lọc sau đó được rửa kỹ bằng metanol để loại bỏ dung dịch được cuốn theo trước khi làm khô.

Ảnh hưởng của nhiệt độ (Thử nghiệm 1 và 2)

Hai thử nghiệm kết tủa sulphat đất hiếm được thực hiện để đánh giá ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng đối với hiệu suất. Một thử nghiệm được thực hiện tại nhiệt độ từ 60 đến 65°C (Thử nghiệm 1) trong khi thử nghiệm còn lại được thực hiện tại nhiệt độ từ 40 đến 45°C. Cả hai thử nghiệm được thực hiện trên cùng dung dịch ngâm chiết qua nước (Bảng 1) và được cho tiếp xúc với 1 gam metanol trên mỗi gam dung dịch ngâm chiết qua nước trong 30 phút. Các kết quả được tổng hợp trong các Bảng từ 2 đến 4. Các kết quả chỉ ra rằng sự vận hành tại các nhiệt độ thấp hơn dẫn đến sự đồng kết tủa Al, P, Fe, Th, và U với sulphat đất hiếm giảm.

Bảng 1: Thành phần dung dịch cấp

Thử nghiệm	LRE	MRE	HRE	Y	TRE	Al	P	S	Ca	Fe	Th	U
	g/L	mg/dL	mg/dL	mg/dL	g/L	g/L	g/L	g/L	mg/dL	g/L	g/L	mg/dL
1 & 2	15,0	710	90	130	15,9	2,69	33,2	76,5	339	3,32	1,59	156

Bảng 2: Thành phần dung dịch cuối cùng

Thử nghiệm	LRE	MRE	HRE	Y	TRE	Al	P	S	Ca	Fe	Th	U
	mg/dL	mg/dL	mg/dL	mg/dL	mg/dL	g/L	g/L	g/L	mg/dL	g/L	g/L	mg/dL
1	427	92	28	64	610	1,46	19,2	39,6	73	1,80	660	77
2	474	95	28	63	659	1,39	18,6	39,6	56	1,77	710	77

Bảng 3: Thành phần chất kết tủa sulphat đất hiếm (% khối lượng hoặc g/t)

Thử nghiệm	LRE	MRE	HRE	Y	TRE	Al	P	S	Ca	Fe	Th	U
	%	%	g/t	g/t	%	g/t	%	%	%	g/t	%	g/t
1	40,3	1,21	611	757	41,6	476	0,23	14,1	0,41	629	0,76	1,6
2	40,7	1,17	514	637	42,0	424	0,18	14,1	0,46	559	0,47	1,2

Bảng 4: Quy mô kết tủa (%)

Thử nghiệm	LRE	MRE	HRE	Y	TRE	Al	P	S	Ca	Fe	Th	U
1	94,8	71,7	29,9	18,7	92,9	0,6	0,2	6,4	52,3	0,7	18,1	0,0
2	94,0	69,1	25,1	15,6	92,1	0,6	0,2	6,1	59,7	0,6	10,7	0,0

Ảnh hưởng của tỉ lệ tiếp xúc và thời gian lưu (Thử nghiệm 3 đến 9)

Hai tập hợp thử nghiệm kết tủa sulphat đất hiếm được thực hiện để đánh giá ảnh hưởng của tỉ lệ tiếp xúc giữa chất hữu cơ với nước và thời gian lưu đến hiệu suất. Bốn tỉ lệ tiếp xúc (0,25, 0,5, 0,75, và 1) được thử nghiệm ở tập hợp thử nghiệm thứ nhất (Thử nghiệm 3 đến 6 tương ứng). Các mẫu con được thu thập tại 30, 60, và 120 phút (các mẫu con A, B, và C) trong mỗi thử nghiệm trong số các thử nghiệm từ 3 đến 6. Tập hợp thử nghiệm thứ hai (Thử nghiệm 7 đến 9) đánh giá thời gian lưu ngắn hơn (10, 20, và 30 phút tương ứng) với tỉ lệ tiếp xúc là 1 sử dụng dung dịch cấp khác với tập hợp thử nghiệm thứ nhất (xem Bảng 5). Tất cả các thử nghiệm (Thử nghiệm 3 đến 9) sử dụng metanol làm pha hữu cơ, và được thực hiện với đích nhiệt độ là từ 60 đến 65°C trong khi các nhiệt độ thực nghiệm là nằm trong khoảng từ 55 đến 70°C. Các kết quả được tổng hợp trong các Bảng từ 6 đến 8.

Các kết quả chỉ ra rằng vận hành tại tỉ lệ tiếp xúc chất hữu cơ so với nước thấp hơn làm giảm quy mô kết tủa nguyên tố đất hiếm. Các kết quả này chỉ ra là quá trình kết tủa sulphat đất hiếm hoàn thành một cách hiệu quả trong thời gian lưu ngắn nhất được thử nghiệm (10 phút trong Thử nghiệm 7), trong khi quá trình kết tủa các tạp chất như thori hoàn thành một cách hiệu quả trong 20 phút, với sự kết tủa bổ sung không đáng kể được quan sát thấy với các thời gian tiếp xúc kéo dài.

Bảng 5: Thành phần dung dịch cấp

Thử nghiệm	LRE	MRE	HRE	Y	TRE	Al	P	S	Ca	Fe	Th	U
	g/L	mg/dL	mg/dL	mg/dL	g/L	g/L	g/L	g/L	mg/dL	g/L	g/L	mg/dL
3-6	29,2	1048	162	241	30,7	3,3	14,4	53,4	950	3,0	2,33	235
7-9	24,6	890	115	205	25,8	4,0	14,1	40,4	1220	2,4	1,90	168

Bảng 6: Thành phần dung dịch cuối cùng

Thử nghiệm	LRE	MRE	HRE	Y	TRE	Al	P	S	Ca	Fe	Th	U
	mg/d L	mg/d L	mg/d L	mg/d L	mg/d L	g/L	g/L	g/L	mg/d L	g/L	g/L	mg/d L
3A	274	89	39	86	488	1,5	6,0 ₁	19,3	130	1,3	0,9 ₁	106
3B	291	90	40	87	508	1,5	6,0 ₄	19,1	140	1,4	0,9 ₃	107
3C	264	90	40	91	485	1,6	6,1 ₈	18,7	140	1,5	0,9 ₇	113
4A	674	106	43	96	919	1,7	7,0 ₈	23,3	170	1,6	1,0 ₁	121
4B	782	107	45	98	1032	1,7	7,2 ₃	24,2	180	1,6	1,0 ₅	126
4C	588	97	42	94	821	1,7	6,7 ₉	22,0	170	1,6	0,9 ₆	121
5A	1721	211	65	133	2130	2,1	8,2 ₃	25,8	250	1,9	1,2 ₉	147
5B	1839	222	67	141	2269	2,2	8,7 ₈	29,8	260	1,9	1,3 ₈	154
5C	2544	248	73	151	3016	2,3	9,4 ₃	32,2	300	2,1	1,5 ₀	162
6A	5721	457	100	176	6453	2,6	10,4	37,0	520	2,4	1,8 ₀	184
6B	5287	448	100	186	6021	2,7	10,4	35,2	530	2,4	1,8 ₆	186
6C	7265	498	106	193	8062	2,8	11,0	36,4	570	2,6	1,9 ₈	191
7	389	56	24	58	527	1,7	6,0 ₅	14,2	80	1,1	0,3 ₉	75
8	443	58	23	57	580	1,7	6,2 ₀	16,3	< 50	1,0	0,2 ₈	75
9	394	52	22	54	523	1,8	6,2 ₉	16,8	< 50	1,0	0,2 ₇	78

Bảng 7: Thành phần chất kết tủa sulphat đất hiếm (% khối lượng hoặc g/t)

Thử nghiệm	LRE	MRE	HRE	Y	TRE	Al	P	S	Ca	Fe	Th	U
	%	%	g/t	g/t	%	g/t	%	%	%	g/t	%	g/t
3A	40,7	1,19	695	1030	42,1	106	0,37	14,8	0,74	769	1,06	5,1
3B	40,5	1,18	682	1000	41,8	106	0,37	14,9	0,77	769	1,01	4,7
3C	40,6	1,17	698	1020	41,9	106	0,38	14,9	0,80	769	1,06	5,5
4A	40,4	1,21	801	1260	41,9	212	0,41	14,9	0,77	839	1,16	7,5
4B	39,2	1,16	755	1140	40,5	212	0,39	14,7	0,76	839	1,08	6,0
4C	39,5	1,18	758	1140	40,9	159	0,41	14,8	0,80	839	1,16	5,4
5A	40,3	1,06	576	826	41,5	106	0,40	14,9	0,76	769	0,94	6,0

Thử nghiệm	LRE	MRE	HRE	Y	TRE	Al	P	S	Ca	Fe	Th	U
5B	39,5	1,09	567	801	40,7	53	0,39	14,8	0,73	769	0,93	4,5
5C	39,8	1,08	570	800	41,0	53	0,40	14,8	0,77	699	0,94	5,3
6A	41,0	0,90	369	473	42,0	< 53	0,35	14,7	0,49	490	0,62	2,0
6B	40,3	0,88	355	453	41,2	< 53	0,34	14,7	0,47	560	0,60	2,1
6C	40,8	0,87	355	461	41,7	< 53	0,38	14,7	0,55	525	0,58	2,5
7	38,9	1,21	881	1350	40,3	1641	1,21	14,1	1,52	2238	2,12	30
8	37,9	1,20	939	1440	39,3	2487	1,89	13,6	1,65	3567	2,65	53
9	38,1	1,26	997	1590	39,6	2540	1,89	13,7	1,67	3357	2,74	52

Bảng 8: Quy mô kết tủa (%)

Thử nghiệm	LRE	MRE	HRE	Y	TRE	Al	P	S	Ca	Fe	Th	U
3A	97,8	80,3	35,3	26,8	96,3	0,2	1,9	18,9	63,6	1,8	26,2	0,1
3B	97,8	80,4	35,1	26,4	96,3	0,2	1,9	19,6	63,3	1,7	25,3	0,1
3C	98,1	81,4	36,6	27,2	96,7	0,2	2,0	21,0	65,7	1,7	26,9	0,2
4A	95,5	80,0	39,4	31,5	94,1	0,4	2,0	18,3	61,4	1,8	28,7	0,2
4B	94,7	79,6	37,8	29,5	93,4	0,4	1,9	18,0	60,2	1,9	27,0	0,2
4C	96,3	82,3	41,1	31,7	95,0	0,4	2,3	20,4	64,3	2,0	31,7	0,2
5A	90,3	66,7	26,1	19,8	88,6	0,2	1,9	18,7	54,6	1,6	22,4	0,2
5B	89,7	66,4	25,3	18,6	87,9	0,1	1,8	16,7	53,1	1,6	21,4	0,1
5C	87,0	65,0	25,0	18,5	85,3	0,1	1,8	16,5	52,2	1,4	21,1	0,1
6A	72,9	42,4	12,2	9,2	71,0	-	1,2	13,0	26,3	0,8	11,5	0,0
6B	76,7	46,0	13,4	9,5	74,8	-	1,4	15,3	27,8	1,0	12,2	0,0
6C	69,3	41,3	11,9	8,7	67,5	-	1,4	14,0	27,8	0,8	10,5	0,1
7	96,7	86,1	52,0	40,3	95,7	2,7	5,5	22,4	84,6	5,6	61,3	1,2
8	96,2	86,1	54,8	43,2	95,3	4,2	8,3	19,9	-	9,6	73,9	2,1
9	96,7	88,1	57,7	47,4	95,9	4,1	8,4	20,0	-	9,3	75,5	2,0

Ảnh hưởng của thành phần cấp (Thử nghiệm 10 đến 24)

Mười lăm thử nghiệm kết tủa sulphat đất hiếm được thực hiện để đánh giá ảnh hưởng của sự thay đổi thành phần cấp đến hiệu suất kết tủa. Mỗi thử nghiệm sử dụng dung dịch cấp sulphat đất hiếm thô khác nhau (Bảng 9), được cho tiếp xúc với metanol với tỉ lệ tiếp xúc là 1:1 theo khối lượng trong 30 phút, với nhiệt độ đích là từ 60 đến 65°C trong khi các nhiệt độ thực nghiệm nằm trong khoảng từ 55 đến 70°C. Các kết quả được tổng hợp trong Bảng 10 đến 12, từ đó có thể quan sát thấy hầu hết các thử nghiệm đều thu được chất kết tủa sulphat đất hiếm tương đối sạch với sự thay đổi nào đó ở sự đồng kết tủa sắt nhôm và phosphat.

Để hiểu về sự đồng kết tủa tạp chất này, các kết quả đã được cô đọng lại và được sắp xếp theo hàm lượng axit sulphuric tự do của dung dịch cấp sulphat đất hiếm thô cho mỗi thử nghiệm (Bảng 13). Giá trị axit tự do này là giá trị được tính để thuận tiện và có thể không phản ánh quá trình tách thực tế mà diễn ra trong dung dịch cấp. Hàm lượng axit tự do được xác định bằng cách tính tổng tất cả các cation và anion được đo và được suy ra từ kết quả phân tích dung dịch với nồng độ proton được tính để cân bằng các cation và anion. Sau đó giả định rằng tất cả phosphat có mặt là ở dạng axit phosphoric với các proton còn lại được cho là axit sulphuric.

Đối với Thử nghiệm 13, điều này dẫn đến hàm lượng âm của axit sulphuric mà gợi ý rằng phosphat không được proton hóa hoàn toàn hoặc thử nghiệm không chắc chắn đã có các cation bị lệch quá anion. Dù bằng cách nào, Thử nghiệm 13 là thấp trên axit tự do, và một phần đáng kể các nguyên tố đất hiếm kết tủa đã kết tủa dưới dạng phosphat. Tổng quát là, các kết quả gợi ý rằng để giảm thiểu sự kết tủa các nguyên tố đất hiếm dưới dạng phosphat, dung dịch sulphat đất hiếm thô chứa phosphat nên chứa 5% khối lượng H_2SO_4 tự do hoặc nhiều hơn như đã được xác định ở đây.

Bảng 9: Thành phần dung dịch cấp

Thử nghiệm	LRE	MRE	HRE	Y	TRE	Al	P	S	Ca	Fe	Th	U
	g/L	mg/dL	mg/dL	mg/dL	g/L	g/L	g/L	g/L	mg/dL	g/L	g/L	mg/dL
10	13,4	508	73	122	14,1	0,9	6,25	24,8	1180	0,80	0,78	110
11	11,8	449	64	108	12,4	1,7	11,2	51,3	1043	1,28	0,69	97
12	20,7	625	79	155	21,6	7,6	31,3	50,4	810	4,90	2,24	193
13	20,8	684	85	163	21,7	12,1	40,1	25,4	3320	3,30	1,17	167
14	27,7	985	131	233	29,1	8,0	29,5	47,9	850	3,80	2,47	222
15	27,6	1073	153	232	29,0	5,39	37,9	112	420	4,71	2,35	228
16	34,1	1424	167	288	35,9	3,83	26,6	99,7	818	3,41	3,48	307
17	32,8	1323	158	267	34,5	3,23	23,8	91,6	573	2,37	3,29	285
18	34,2	1534	170	332	36,3	2,65	24,8	106	575	3,96	3,73	338
19	22,5	802	116	204	23,6	1,58	31,4	95,0	720	0,59	2,24	197
20	24,6	907	130	233	25,9	1,71	33,2	106	525	0,91	2,51	225
21	15,5	574	109	224	16,4	2,21	39,4	129	306	1,40	2,86	265
22	9,62	345	85	186	10,2	2,84	44,4	157	147	2,30	3,35	319
23	8,69	245	65	149	9,14	3,52	51,2	184	94	3,29	3,76	367
24	15,4	493	64	123	16,1	6,89	48,0	89,5	464	5,25	1,81	169

Bảng 10: Thành phần dung dịch cuối cùng

Thử nghiệm	LRE	MRE	HRE	Y	TRE	Al	P	S	Ca	Fe	Th	U
	mg/dL	mg/dL	mg/dL	mg/dL	mg/dL	g/L	g/L	g/L	mg/dL	g/L	mg/dL	mg/dL
10	189	21	11	28	250	0,3	2,01	8,51	80	0,3	68	49,8
11	269	49	17	35	371	0,7	4,52	20,1	230	0,5	353	43,5
12	590	52	17	45	704	3,5	12,4	16,5	100	1,9	617	83,4
13	104	15	6	19	144	3,7	13,3	8,87	110	0,6	20	53,3
14	413	37	16	42	509	2,4	10,8	15,0	< 50	1,5	414	80,6
15	280	87	36	67	468	2,5	17,5	45,3	125	2,17	817	99,0
16	392	71	30	69	563	1,58	10,7	36,0	190	1,38	923	125
17	290	35	22	55	401	1,29	9,97	34,5	100	0,97	816	130
18	393	82	39	83	597	1,03	11,1	44,1	120	1,63	1165	159
19	354	59	24	56	494	0,63	13,8	39,7	108	0,25	629	81,6
20	320	68	27	62	478	0,72	15,0	45,6	87	0,39	692	86,6
21	366	68	28	65	526	0,88	17,4	5,24	64	0,56	896	102
22	345	52	22	54	472	0,93	18,4	5,06	28	0,75	937	102
23	477	49	20	50	596	1,37	24,6	7,16	10	1,26	1275	134
24	441	60	17	40	557	3,09	23,8	3,52	55	2,21	732	71,9

Bảng 11: Thành phần chất kết tủa sulphat đất hiếm (% khối lượng hoặc g/t)

Thử nghiệm	LRE	MRE	HRE	Y	TRE	Al	P	S	Ca	Fe	Th	U
	%	%	g/t	g/t	%	%	%	%	%	%	%	g/t
10	35,8	1,22	1172	1890	37,3	0,11	1,62	14,2	2,12	0,21	2,24	45
11	38,1	1,08	670	932	39,4	0,005	0,29	15,3	1,44	0,05	0,79	2,6
12	38,8	1,01	706	1190	39,9	0,15	1,66	13,6	1,33	0,16	1,90	29
13	24,3	0,77	799	1410	25,3	3,38	11,4	7,21	3,58	2,20	3,35	410
14	36,5	1,24	964	1510	38,0	0,12	1,73	12,4	0,97	0,17	2,42	19
15	40,0	1,18	712	1050	41,4	<0,005	0,22	14,7	0,32	0,06	0,61	1,4
16	40,1	1,23	910	1470	41,6	0,005	0,23	14,6	0,49	0,06	1,24	3,6
17	40,1	1,28	1225	2200	41,7	0,005	0,24	14,6	0,44	0,06	1,70	4,5
18	39,7	1,38	1056	1670	41,4	<0,005	0,21	14,5	0,40	0,07	1,53	5,4
19	40,1	1,22	865	1360	41,6	<0,005	0,28	14,9	0,73	0,04	1,17	2,9
20	41,7	1,29	926	1430	43,2	<0,005	0,25	14,8	0,41	0,04	1,15	2,2
21	41,8	1,17	979	1550	43,3	<0,005	0,23	14,7	0,29	0,04	1,44	2,4
22	41,2	0,97	898	1520	42,4	<0,005	0,23	14,7	0,18	0,05	1,88	2,4
23	40,9	0,68	596	1040	41,7	<0,005	0,25	15,0	0,30	0,05	1,66	7,0
24	39,7	0,88	498	787	40,7	0,02	0,73	14,7	0,93	0,06	0,51	5,5

Bảng 12: Quy mô kết tủa (%)

Thử nghiệm	LRE	MRE	HRE	Y	TRE	Al	P	S	Ca	Fe	Th	U
10	96,3	88,8	60,3	48,2	95,4	4,9	10,0	18,8	78,6	8,8	82,0	1,2

11	94,6	73,3	32,4	24,7	93,0	0,1	0,8	8,7	43,7	1,2	21,7	0,1
12	93,3	80,5	46,8	36,1	92,4	0,9	2,8	15,0	73,9	1,8	39,7	0,7
13	98,8	94,6	81,3	72,1	98,4	23,8	22,7	21,8	91,8	55,7	98,3	20,9
14	95,8	89,5	60,4	48,0	95,1	1,3	4,0	17,7	-	2,9	60,2	0,6
15	97,5	78,4	34,8	29,5	95,9	-	0,3	8,0	40,7	0,7	16,5	0,0
16	96,5	82,3	44,9	36,4	95,2	0,1	0,6	9,8	41,1	1,1	26,5	0,1
17	97,6	91,6	62,2	54,0	96,8	0,1	0,7	11,1	56,6	1,7	38,0	0,1
18	96,5	82,3	43,1	35,7	95,0	-	0,5	8,4	48,0	1,2	26,7	0,1
19	96,1	81,7	43,7	34,7	94,8	-	0,4	7,6	59,5	3,5	28,8	0,1
20	96,8	81,2	43,8	34,5	95,4	-	0,4	6,9	51,8	2,4	27,6	0,1
21	94,0	70,2	32,1	24,6	91,8	-	0,2	3,7	37,9	0,8	18,0	0,0
22	89,1	56,1	21,7	16,2	86,0	-	0,1	1,9	30,3	0,4	12,0	0,0
23	85,6	49,2	17,0	12,7	82,9	-	0,1	1,4	67,6	0,3	8,3	0,0
24	92,9	68,3	30,0	22,5	91,4	0,1	0,4	5,7	71,1	0,4	9,2	0,1

Bảng 13: Thành phần sulphat đất hiếm và quy mô kết tủa là theo axit tự do

Thử nghiệm	Axit tự do được cấp	Thành phần chất kết tủa (% khối lượng)				Quy mô kết tủa (%)			
		TREE	P	Al	Fe	TREE	P	Al	Fe
13	-2,5	25,3	11,4	3,38	2,20	98,4	22,7	23,8	55,7
10	4,3	37,3	1,62	0,11	0,21	95,4	10,0	4,9	8,8
14	4,5	38,0	1,73	0,12	0,17	95,1	4,0	1,3	2,9
12	5,7	39,9	1,66	0,15	0,16	92,4	2,8	0,9	1,8
11	9,9	39,4	0,29	0,005	0,05	93,0	0,8	0,1	1,2
24	13,7	40,7	0,73	0,02	0,06	91,4	0,4	0,1	0,4
17	14,8	41,7	0,24	0,005	0,06	96,8	0,7	0,1	1,7
16	15,9	41,6	0,23	0,005	0,06	95,2	0,6	0,1	1,1
19	16,1	41,6	0,28	<0,005	0,04	94,8	0,4	-	3,5
18	16,9	41,4	0,21	<0,005	0,07	95,0	0,5	-	1,2
15	17,7	41,4	0,22	<0,005	0,06	95,9	0,3	-	0,7
20	17,7	43,2	0,25	<0,005	0,04	95,4	0,4	-	2,4
21	21,3	43,3	0,23	<0,005	0,04	91,8	0,2	-	0,8
22	25,2	42,4	0,23	<0,005	0,05	86,0	0,1	-	0,4
23	28,1	41,7	0,25	<0,005	0,05	82,9	0,1	-	0,3

Sự ngâm chiết sơ bộ axit phosphoric

Các thử nghiệm ngâm chiết sơ bộ được thực hiện bằng cách cho lượng đã định của dung dịch axit phosphoric được kiểm soát nhiệt độ tiếp xúc với lượng đã định của chất cô trong bình có vách ngăn được khuấy kỹ thích hợp. Hỗn hợp thu được được giữ ở nhiệt độ

xác định trước trong thời gian cụ thể, sau đó được lọc trong chân không. Bánh lọc sau đó được rửa kỹ bằng nước khử ion để loại bỏ dung dịch được cuốn theo trước khi làm khô.

Ảnh hưởng của độ biến đổi chất cấp cô đặc

Năm thử nghiệm ngâm chiết sơ bộ được thực hiện để đánh giá ảnh hưởng của độ biến đổi ở thành phần chất cô cấp (Bảng 14) đối với hiệu suất ngâm chiết sơ bộ. Mỗi thử nghiệm được thực hiện bằng cách sử dụng cùng axit cấp (Bảng 15), với tỉ lệ tiếp xúc của axit so với chất cô là 8,4 gam P trong axit trên mỗi gam Ca trong chất cô, tại 30°C trong hai giờ. Các kết quả được tổng hợp trong Bảng 16.

Bảng 14: Thành phần chất cô cấp (% khối lượng hoặc g/t)

Thử nghiệm	LRE	MRE	HRE	TRE	Mg	Al	P	S	Ca	Fe	Th	U
	%	%	g/t	%	%	%	%	%	%	%	%	g/t
24	5,30	0,21	365	5,62	0,25	1,47	12,8	0,24	29,3	1,24	0,48	355
25	5,19	0,20	356	5,50	0,07	1,37	13,0	0,19	29,3	2,11	0,49	395
26	3,71	0,14	227	3,92	0,37	1,01	11,2	0,13	31,7	0,67	0,44	217
27	5,50	0,21	387	5,83	0,04	4,18	11,7	0,07	22,4	0,44	0,57	415
28	5,87	0,22	348	6,19	0,01	0,08	16,0	0,24	34,6	0,25	0,90	373

Bảng 15: Thành phần axit cấp (g/L hoặc mg/L)

Thử nghiệm	LRE	MRE	HRE	TRE	Mg	Al	P	S	Ca	Fe	Th	U
	mg/dL	mg/dL	mg/t	mg/dL	g/L	g/L	g/L	mg/dL	g/L	g/L	mg/dL	mg/dL
24 đến 28	0,3	-	-	0,4	6,7	6,6	207	< 10	4,3	6,2	0,4	<0,001

Bảng 16: Quy mô hòa tan (%)

Thử nghiệm	LRE	MRE	HRE	TRE	Mg	Al	P	S	Ca	Fe	Th	U
24	36,6	42,9	47,2	37,1	76,5	9,0	83,2	22,8	87,1	11,6	38,0	31,0
25	34,8	45,4	52,1	35,5	44,3	2,8	83,7	85,8	84,0	1,6	32,7	38,4
26	72,4	74,4	75,1	72,5	17,0	9,7	87,5	87,3	86,8	11,7	74,1	76,0
27	18,4	27,1	34,8	19,1	46,8	16,6	63,1	59,3	72,0	3,8	46,3	26,1
28	38,5	43,1	49,9	38,8	41,4	17,0	83,1	89,1	87,5	0,7	27,7	34,5

Ảnh hưởng của thành phần axit cấp

Năm thử nghiệm ngâm chiết sơ bộ được thực hiện để đánh giá ảnh hưởng của độ biến đổi ở thành phần axit cấp (Bảng 17) đối với hiệu suất ngâm chiết sơ bộ. Mỗi thử nghiệm được thực hiện bằng cách sử dụng cùng chất cô cấp (Bảng 18), với tỉ lệ tiếp xúc của axit so với chất cô là 13 gam axit trên mỗi gam chất cô cấp, tại 30°C trong hai giờ. Các kết quả được tổng hợp trong Bảng 19.

Bảng 17: Thành phần axit cấp (% khối lượng hoặc g/t)

Thử nghiệm	LRE	MRE	HRE	TRE	Mg	Al	P	S	Ca	Fe	Th	U
	mg/d L	mg/d L	mg/d L	mg/d L	g/L	g/L	g/L	mg/d L	g/L	g/L	mg/d L	mg/d L
29	50,3	-	-	50,4	3,7	3,6	$\frac{17}{6}$	< 10	4,7	3,4	< 0,1	< 0,1
30	47,1	-	-	47,3	7,4	7,2	$\frac{18}{1}$	< 10	4,9	6,9	1,2	< 0,1
31	40,3	-	-	40,6	$\frac{13}{3}$	7,0	$\frac{17}{4}$	< 10	4,9	6,3	< 0,1	< 0,1
32	30,0	-	-	30,2	7,2	$\frac{10}{9}$	$\frac{18}{2}$	510	5,0	6,8	< 0,1	< 0,1
33	36,0	-	-	36,2	7,2	7,3	$\frac{17}{7}$	< 10	4,9	3,3	< 0,1	< 0,1

Bảng 18: Thành phần chất cô cấp (% khối lượng hoặc g/t)

Thử nghiệm	LRE	MRE	HRE	TRE	Mg	Al	P	S	Ca	Fe	Th	U
	%	%	g/t	%	%	%	%	%	%	%	%	g/t
29 đến 33	5,57	0,22	392	5,90	0,23	1,32	13,1	0,23	30,1	1,16	0,51	377

Bảng 19: Quy mô hòa tan (%)

Thử nghiệm	LRE	MRE	HRE	TRE	Mg	Al	P	S	Ca	Fe	Th	U
29	31,2	36,7	46,3	31,7	80,4	0	85,2	90,5	90,1	6,9	31,2	25,7
30	30,1	35,3	41,9	30,5	81,0	3,3	74,5	82,9	79,4	8,4	31,6	26,2
31	25,2	27,6	32,9	25,5	79,5	0,3	63,0	72,7	68,1	6,2	26,9	19,9
32	29,4	31,9	37,9	29,7	80,8	2,0	69,1	77,2	74,0	7,8	32,2	23,5
33	31,6	32,1	38,4	31,8	80,9	1,6	76,3	84,3	81,2	7,9	33,5	25,0

Sự ngâm chiết dòng ngược hai giai đoạn liên tục

Thử nghiệm mạch ngâm chiết sơ bộ hai giai đoạn liên tục được thực hiện (Thử nghiệm 34). Đối với thử nghiệm này, chất làm đặc được sử dụng cho quá trình tách pha rắn lỏng, trong khi làm đặc bằng cách lọc dòng chất làm đặc được sử dụng để tách pha rắn lỏng trong giai đoạn thứ hai. Giai đoạn thứ nhất có một bể duy nhất với thời gian lưu là 30 phút được hoạt động ở 40 đến 45°C, trong khi giai đoạn thứ hai có hai bể chứa với thời gian lưu là 30 phút được hoạt động ở 30°C. Dòng chất làm đặc giai đoạn một được cấp vào bể ngâm chiết giai đoạn hai đầu tiên cùng với axit phosphoric (Bảng 20). Dòng chất làm đặc giai đoạn hai được kết hợp với chất lọc sơ bộ và đi qua dung dịch rửa, sau đó được cấp vào trong bể ngâm chiết giai đoạn một cùng với chất cô ẩm (độ ẩm 9%) (Bảng 21). Dòng chất làm đặc giai đoạn một liên tục được rút ra khỏi hệ thống dưới dạng bánh cặn ngâm chiết đã rửa từ giai đoạn hai. Đối với mỗi kg chất cô (cơ bản khô) cấp vào trong bể ngâm chiết giai đoạn một, 10,6 kg axit phosphoric được cấp vào trong bể ngâm chiết giai đoạn hai thứ nhất. Hiệu suất mạch được tổng hợp trong Bảng 22.

Bảng 20: Thành phần axit cấp (g/L hoặc mg/L)

Thử nghiệm	LRE	MRE	HRE	Y	TRE	Al	P	S	Ca	Fe	Th	U
	g/L	mg/dL	mg/dL	mg/dL	g/L	g/L	g/L	g/L	g/L	g/L	g/L	g/L
34	-	-	-	-	-	5,7	212	2	6,3	7,2	-	-

Bảng 21: Thành phần chất cô cấp (% khối lượng hoặc g/t)

Thử nghiệm	LRE	MRE	HRE	Y	TRE	Al	P	S	Ca	Fe	Th	U
	%	%	g/t	g/t	%	%	%	%	%	%	%	g/t
34	5,6	0,24	413	835	5,9	1,5	12,4	0,2	29,6	1,3	0,46	422

Bảng 22: Thành phần cặn ngâm chiết sơ bộ (% khối lượng hoặc g/t)

Thử nghiệm	LRE	MRE	HRE	Y	TRE	Al	P	S	Ca	Fe	Th	U
	%	%	g/t	g/t	%	g/t	%	%	%	g/t	%	g/t
34	11,2	0,42	663	1280	11,7	3,8	6,5	1,9	12,5	3,0	0,97	852

Thu hồi đất hiếm

Các thử nghiệm thu hồi đất hiếm được thực hiện bằng cách gia nhiệt lượng đã định của dung dịch ngâm chiết sơ bộ (dung dịch cấp thu hồi đất hiếm) đến khi sôi trong bình

có vách ngăn được khuấy trộn kỹ thích hợp được làm khít với bộ ngưng hồi lưu. Hỗn hợp thu được được giữ ở trạng thái liên tục sôi trong 120 phút, sau đó được lọc trong chân không. Bánh lọc sau đó được rửa kỹ bằng nước khử ion để loại bỏ dung dịch được cuốn theo trước khi làm khô.

Năm thử nghiệm thu hồi đất hiếm được thực hiện để đánh giá ảnh hưởng của độ biến đổi thành phần dung dịch cấp (Bảng 23) đến hiệu suất thu hồi đất hiếm. Các kết quả được tổng hợp trong Bảng 24 và 25.

Bảng 23: Thành phần dung dịch cấp (% khối lượng hoặc g/t)

Thử nghiệm	LRE	MRE	HRE	Y	TRE	Mg	Al	P	Ca	Fe	Th	U
	g/L	mg/dL	mg/dL	mg/dL	g/L	g/L	g/L	g/L	g/L	g/L	mg/dL	mg/dL
35	2,11	112	23	42	2,28	3,83	3,58	192	36,5	3,44	139	14
36	1,95	103	21	38	2,11	7,45	7,16	196	33,2	6,73	138	14
37	1,74	88	18	33	1,88	14,1	7,20	182	29,5	6,70	114	12
38	1,84	95	20	36	1,99	7,40	10,9	186	31,5	6,90	129	12
39	1,91	105	22	38	2,07	7,09	7,00	182	32,8	3,30	141	14

Bảng 24: Thành phần chất kết tủa (% khối lượng hoặc g/t)

Thử nghiệm	LRE	MRE	HRE	Y	TRE	Mg	Al	P	Ca	Fe	Th	U
	%	%	g/t	g/t	%	g/t	%	%	%	%	%	g/t
35	31,2	1,05	703	645	32,4	< 60	0,13	11,7	4,56	0,34	2,97	24
36	25,6	0,74	499	469	26,4	< 60	0,17	9,16	3,42	0,48	2,44	8,0
37	25,3	0,77	562	532	26,2	< 60	0,16	9,21	3,37	0,70	2,33	8,9
38	24,1	0,66	455	411	24,8	< 60	0,19	8,82	3,22	0,56	2,29	11
39	25,7	0,75	530	500	26,5	< 60	0,19	9,08	3,47	0,27	2,52	8,8

Bảng 25: Quy mô kết tủa (%)

Thử nghiệm	LRE	MRE	HRE	Y	TRE	Mg	Al	P	Ca	Fe	Th	U
35	80,1	52,1	22,6	7,6	76,9	-	0,18	0,30	0,61	0,49	91,8	0,82
36	71,2	42,2	16,9	6,4	68,1	-	0,12	0,24	0,52	0,37	80,0	0,30
37	81,1	47,1	17,8	8,0	77,5	-	0,11	0,25	0,56	0,51	85,4	0,38
38	68,6	35,2	11,5	5,6	65,2	-	0,08	0,23	0,50	0,39	76,0	0,43
39	73,6	42,6	17,1	6,8	70,1	-	0,14	0,26	0,54	0,41	83,1	0,33

Sự tái sinh axit phosphoric

Thử nghiệm mạch tái sinh axit phosphoric liên tục được thực hiện (Thử nghiệm 40). Mạch này có một bể kết tủa đơn thời gian lưu 55 phút (Bể 1) được vận hành tại 44°C, sau đó là bể ổn định hóa 78 phút (Bảng 2) và lọc trong chân không theo mẻ, mà được hỗ trợ bởi các bể cấp liệu lọc dự phòng và được vận hành với việc rửa dòng ngược. Dung dịch thu hồi được cấp vào trong bể kết tủa cùng với axit được trộn (Bảng 26). Hiệu suất tái sinh được tổng hợp trong các Bảng 27 và 29.

Bảng 26: Thành phần dung dịch cấp (g/L hoặc mg/L)

Dung dịch, thuốc nước	LRE	MRE	HRE	Y	TRE	Al	P	S	Ca	Fe	Th	U
	mg/dL	mg/dL	mg/dL	mg/dL	mg/dL	g/L	g/L	g/L	g/L	g/L	mg/dL	mg/dL
Thu hồi	570	94	40	116	704	4,87	184	0,82	27,0	5,42	26	53
Trộn	-	-	-	-	-	3,2	84	379	-	3,2	-	-

Bảng 27: Thành phần chất kết tủa (% khối lượng hoặc g/t)

Bể	LRE	MRE	HRE	Y	TRE	Al	P	S	Ca	Fe	Th	U
	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	%	%	%	g/t	g/t	g/t
1	1134	85	24	52	1244	1852	1,79	19,2	25,4	420	31	2,2
2	1082	86	24	54	1192	1799	1,68	19,2	25,3	420	31	1,9

Bảng 28: Thành phần dung dịch được tái sinh (g/L hoặc mg/L)

Bể	LRE	MRE	HRE	Y	TRE	Al	P	S	Ca	Fe	Th	U
	mg/dL	mg/dL	mg/dL	mg/dL	mg/dL	g/L	g/L	g/L	g/L	g/L	mg/dL	mg/dL
1	436	83	38	105	558	4,75	19,4	2,22	3,91	5,88	26,5	53,1
2	461	86	39	114	586	4,63	19,3	1,66	3,82	5,91	27,2	53,8

Bảng 29: Quy mô kết tủa tổng quát (%)

Bể	LRE	MRE	HRE	Y	TRE	Al	P	S	Ca	Fe	Th	U
1	21,0	9,5	6,0	4,8	18,5	3,8	0,9	89,8	86,9	0,7	10,8	0,4
2	18,0	8,5	5,5	4,2	16,0	3,5	0,8	91,5	86,1	0,7	9,5	0,3

Nung axit và ngâm chiết qua nước

Các thử nghiệm ngâm chiết qua nước nung axit được thực hiện bằng cách cho lượng đã định của axit sulphuric tiếp xúc với lượng đã định của cặn ngâm chiết sơ bộ với

việc trộn kỹ trong đĩa thích hợp. Hỗn hợp thu được được đặt trong lò nung và nâng nhiệt độ đến 250°C trong khoảng thời gian lên đến 50 phút, sau đó được giữ tại 250°C trong khoảng thời gian 30 phút, được lấy khỏi lò nung và cho pháp để nguội. Nguyên liệu được sulphat hóa đã nguội sau đó được bổ sung vào lượng đã định của nước khử ion ở 5°C, được khuấy trong 10 phút, sau đó được lọc trong chân không. Bánh lọc sau đó được rửa kỹ bằng nước khử ion để loại bỏ dung dịch được cuốn theo trước khi làm khô.

Sáu thử nghiệm ngâm chiết qua nước nung axit (Thử nghiệm 41 đến 46) được thực hiện để đánh giá độ biến đổi của thành phần cặn ngâm chiết sơ bộ cấp (Bảng 30) đối với hiệu suất ngâm chiết qua nước nung axit. Mỗi thử nghiệm được thực hiện bằng cách sử dụng tỉ lệ tiếp xúc axit so với cặn là 1600 kg H₂SO₄ trên mỗi tấn cặn ngâm chiết, và 2,5 g DI trên mỗi gam cặn ngâm chiết sơ bộ. Các kết quả được tổng hợp trong các Bảng từ 31 đến 33.

Bảng 30: Thành phần cặn ngâm chiết sơ bộ cấp (% khối lượng hoặc g/t)

Thử nghiệm	LRE	MRE	HRE	Y	TRE	Al	P	S	Ca	Fe	Th	U
	%	%	g/t	%	%	%	%	%	%	%	%	g/t
41	11,2	0,40	642	0,13	11,7	4,45	7,16	0,64	12,5	3,64	0,98	814
42	10,1	0,33	510	0,10	10,6	3,99	6,33	0,08	14,0	6,20	0,99	729
43	4,15	0,15	229	0,05	4,36	3,69	5,67	0,07	17,0	2,40	0,46	211
44	8,44	0,29	475	0,09	8,86	6,56	8,07	0,05	11,8	0,80	0,58	577
45	18,5	0,65	891	0,19	19,4	0,36	13,9	0,13	22,2	1,28	3,33	1250
46	12,5	0,44	706	0,14	13,1	9,66	6,46	0,02	2,29	1,85	1,42	839

Bảng 31: Thành phần dung dịch ngâm chiết qua nước (g/L hoặc mg/L)

Thử nghiệm	LRE	MRE	HRE	Y	TRE	Al	P	S	Ca	Fe	Th	U
	g/L	g/L	mg/dL	mg/dL	g/L	g/L	g/L	g/L	g/L	g/L	g/L	mg/dL
41	34,9	1,24	170	308	36,7	1,79	22,7	104	0,58	3,08	2,79	280
42	28,0	0,86	108	193	29,2	1,56	18,7	108	0,86	7,35	2,50	219
43	10,0	0,32	34	65	10,4	0,53	16,7	98,6	1,30	0,20	1,06	66
44	25,3	0,81	97	183	26,4	0,87	23,3	92,9	1,46	0,16	1,56	198
45	52,1	1,71	207	372	52,1	0,95	38,7	86,0	0,61	3,48	4,68	374
46	42,5	1,49	220	382	42,5	0,58	17,9	96,4	1,37	0,27	4,35	315

Bảng 32: Thành phần cặn ngâm chiết qua nước (% khối lượng hoặc g/t)

Thử nghiệm	LRE	MRE	HRE	Y	TRE	Al	P	S	Ca	Fe	Th	U
	%	g/t	g/t	g/t	%	%	%	%	%	%	g/t	g/t
41	0,26	264	118	200	0,32	3,93	0,54	13,8	10,6	2,44	251	16,5
42	0,29	193	83	153	0,34	4,07	0,36	8,89	12,2	3,63	141	21,6
43	0,18	152	62	116	0,21	3,55	0,23	9,45	12,4	2,10	480	12,4
44	0,10	139	62	109	0,13	5,56	0,92	14,3	5,34	0,66	267	8,6
45	0,68	897	261	433	0,84	0,35	0,34	21,3	25,9	0,26	4660	24,9
46	0,12	73	56	110	0,14	7,47	1,15	14,7	4,15	1,35	609	14,6

Bảng 33: Quy mô hòa tan (%)

Thử nghiệm	LRE	MRE	HRE	Y	TRE	Al	P	S ^[1]	Ca	Fe	Th	U
41	98,0	94,5	84,1	85,0	97,7	1,4	93,9	25,5	1,5	31,7	97,6	98,4
42	97,9	95,5	86,3	85,8	97,7	15,5	96,2	14,5	2,2	49,3	98,8	98,0
43	95,5	89,0	68,1	68,3	94,9	5,4	96,5	19,9	2,8	3,5	89,4	95,3
44	98,5	94,0	80,9	82,0	98,2	4,1	87,4	36,0	3,8	6,2	94,1	98,4
45	97,4	90,3	79,4	80,7	96,9	56,9	98,2	33,5	1,0	86,7	83,0	98,6
46	98,8	97,8	89,7	88,5	98,6	1,7	77,4	40,8	16,8	4,2	94,0	97,9

[1] phản ứng hóa học từ axit sulphuric thành cặn ngậm chiết qua nước đối với S

Hòa tan sulphat đất hiếm

Các thử nghiệm hòa tan sulphat đất hiếm thường được thực hiện bằng cách cho lượng đã định của chất kết tủa sulphat đất hiếm khô tiếp xúc với lượng đã định của nước khử ion có trộn kỹ trong bình có vách ngăn được khuấy kỹ thích hợp, tại 40°C trong khoảng thời gian 120 phút, sau đó được lọc trong chân không. Bánh lọc sau đó được rửa kỹ bằng nước khử ion để loại bỏ dung dịch được cuốn theo trước khi làm khô.

Năm thử nghiệm hòa tan sulphat đất hiếm (Thử nghiệm 47 đến 51) được thực hiện để đánh giá ảnh hưởng của độ biến đổi thành phần cấp (Bảng 34) đối với hiệu suất hòa tan. Mỗi thử nghiệm được thực hiện bằng cách sử dụng tỉ lệ tiếp xúc nước so với chất rắn cấp là 13 gam nước khử ion trên mỗi gam chất rắn cấp. Thử nghiệm 47 được thực hiện với sự hòa tan 60 phút tại 22°C, trong khi các thử nghiệm 48 đến 51 được thực hiện với sự hòa tan 120 phút tại 40°C. Các kết quả được tổng hợp trong Bảng 35 đến 37.

Bảng 34: Thành phần sulphat đất hiếm cấp (% khối lượng hoặc g/t)

Thử nghiệm	LRE	MRE	HRE	Y	TRE	Al	P	S	Ca	Fe	Th	U
	%	%	g/t	g/t	%	g/t	%	%	%	g/t	%	g/t
47	35,2	1,05	833	1363	36,5	9185	3,88	12,2	1,97	6902	2,51	123
48	40,0	1,18	712	1050	41,4	< 53	0,22	14,7	0,32	560	0,61	1,4
49	43,4	1,28	999	1680	44,9	212	0,24	14,9	0,51	769	1,47	3,7
50	41,2	0,97	898	1520	42,4	< 53	0,23	14,7	0,17	490	1,88	2,4
51	40,3	1,21	611	757	41,6	476	0,23	14,1	0,41	629	0,76	1,6

Bảng 35: Thành phần dung dịch hòa tan (g/L hoặc mg/L)

Thử nghiệm	LRE	MRE	HRE	Y	TRE	Al	P	S	Ca	Fe	Th	U
	g/L	mg/dL	mg/dL	mg/dL	g/L	mg/dL	mg/dL	g/L	mg/dL	mg/dL	mg/dL	mg/dL
47	11,4	401	43	68	11,9	500	2950	6,28	690	400	4,8	3,3
48	34,5	1120	92	78	35,8	190	5	14,3	223	10	103	0,15
49	29,6	1084	94	119	30,9	20	< 3	12,1	293	20	286	0,38
50	34,6	843	91	122	35,6	< 10	4	12,8	239	< 10	345	0,17
51	27,2	875	70	72	28,2	< 10	< 3	10,1	166	10	110	0,19

Bảng 36: Thành phần cặn hòa tan (% khối lượng hoặc g/t)

Thử nghiệm	LRE	MRE	HRE	Y	TRE	Al	P	S	Ca	Fe	Th	U
	%	%	g/t	g/t	%	g/t	%	%	g/t	g/t	%	g/t
47	35,2	0,91	471	536	36,2	5716	8,03	7,53	19900	14618	4,97	145
48	36,9	0,86	180	117	37,8	1799	10,2	0,35	< 72	5735	23,3	3,8
49	22,5	0,53	168	142	23,1	265	7,77	8,01	1001	5106	39,1	3,7
50	5,01	0,12	51	41	5,13	< 53	8,25	2,82	< 71	5456	51,0	4,1
51	30,8	0,64	105	46	31,4	318	8,65	4,13	786	5664	21,8	3,7

Bảng 37: Quy mô hòa tan (%)

Thử nghiệm	LRE	MRE	HRE	Y	TRE	Al	P	S	Ca	Fe	Th	U
47	53,5	59,5	73,7	81,7	53,8	71,0	3,5	71,3	53,0	1,3	7,6	45,0
48	97,8	98,2	99,4	99,7	97,8	-	2,7	99,9	82,2	21,2	6,2	93,2
49	98,7	99,0	99,6	99,8	98,7	96,9	-	98,7	99,5	32,3	34,1	97,5
50	99,9	99,9	99,9	100	99,9	-	2,0	99,8	-	-	73,1	98,3
51	98,2	98,8	99,6	99,9	98,2	98,4	-	99,3	99,6	20,9	32,6	94,5

Tinh chế đất hiếm

Các thử nghiệm tinh chế đất hiếm (Thử nghiệm 52 và 53) được thực hiện bằng cách trộn với magie oxit, đến đích cuối cùng là độ pH 5, với lượng đã định của dung dịch sulphat đất hiếm không tinh khiết tại 40°C trong bình có vách ngăn được khuấy kỹ thích hợp với phép đo độ pH trực tuyến. Hỗn hợp thu được được trộn trong khoảng thời gian là 30 phút sau khi bổ sung magie oxit để cho phép nó ổn định hóa, sau đó được lọc trong chân không. Bánh lọc sau đó được rửa kỹ bằng nước khử ion để loại bỏ dung dịch được cuốn theo trước khi làm khô.

Hai thử nghiệm tinh chế đất hiếm được thực hiện để đánh giá sự ảnh hưởng của độ biến đổi magie oxit nguồn (Bảng 38) đối với hiệu suất tinh chế đất hiếm từ dung dịch cấp thông thường (Bảng 39). Các kết quả được tổng hợp trong các Bảng từ 40 đến 42. Ở cả hai thử nghiệm (52 và 53), 0,16 kg MgO được trộn lẫn trên mỗi tấn dung dịch cấp. Có sử dụng 97,3% magie oxit trong Thử nghiệm 52, và sử dụng 91,1% magie oxit trong Thử nghiệm 53.

Bảng 38: Thành phần magie oxit (% khối lượng hoặc g/t)

Thử nghiệm	LRE	MRE	HRE	TRE	Mg	Al	P	S	Ca	Fe	Th	U
	g/t	g/t	g/t	g/t	%	%	g/t	g/t	%	%	g/t	g/t
52	28	9,8	3,7	49	39,9	0,09	22	80	2,42	0,18	< 1	0,15
53	26	8,6	3,8	46	38,3	0,05	< 4	40	0,51	0,06	5	0,09

Bảng 39: Thành phần dung dịch cấp (g/L hoặc mg/L)

Thử nghiệm	LRE	MRE	HRE	TRE	Mg	Al	P	S	Ca	Fe	Th	U
	g/L	mg/dL	mg/dL	g/L	mg/dL	mg/dL	mg/dL	g/L	mg/dL	mg/dL	mg/dL	mg/dL
52 & 53	20,2	725	48	21,1	< 2	< 10	14	7,64	88	< 1	113	0,76

Bảng 40: Thành phần chất kết tủa (% khối lượng hoặc g/t)

Thử nghiệm	LRE	MRE	HRE	TRE	Mg	Al	P	S	Ca	Fe	Th	U
	%	%	g/t	%	%	%	g/t	%	%	%	%	g/t
52	30,1	2,38	1533	32,7	0,61	1,36	882	7,33	0,21	2,06	18,5	17,2
53	24,5	1,74	1030	26,4	2,85	1,83	1157	6,05	0,10	2,67	22,7	17,2

Bảng 41: Thành phần dung dịch sulphat đất hiếm tinh khiết (g/L hoặc mg/L)

Thử nghiệm	LRE	MRE	HRE	TRE	Mg	Al	P	S	Ca	Fe	Th	U
	g/L	mg/dL	mg/dL	g/L	mg/dL	mg/dL	mg/dL	g/L	mg/dL	mg/dL	mg/dL	mg/dL
52	20,1	704	45	20,9	79	< 10	11	8,48	92	< 1	0,56	0,45
53	19,8	722	45	20,7	65	< 10	< 3	8,29	89	< 1	1,74	0,13

Bảng 42: Quy mô kết tủa (%)

Thử nghiệm	LRE	MRE	HRE	TRE	Mg	Al	P	S	Ca	Fe	Th	U
52	0,44	0,97	0,95	0,46	-	-	1,9	0,28	0,67	-	99,5	41,2
53	0,23	0,46	0,42	0,24	-	-	1,6	0,15	0,22	-	98,5	82,9

Kết tủa RE hydroxit

Ảnh hưởng của chất phản ứng

Thử nghiệm kết tủa hydroxit đất hiếm (Thử nghiệm 54 đến 56) được thực hiện bằng cách cho lượng đã định của magie oxit hoặc natri hydroxit tiếp xúc với lượng đã định của dung dịch sulphat đất hiếm tinh khiết tại 55°C trong bình có vách ngăn được khuấy kỹ thích hợp. Hỗn hợp thu được được trộn trong khoảng thời gian là 30 phút sau khi mỗi liều bổ sung chất phản ứng để cho phép nó ổn định hóa, sau đó mẫu con được thu thập, và được lọc trong chân không. Bánh lọc mẫu con sau đó được rửa kỹ bằng nước khử ion để loại bỏ dung dịch cuốn theo trước khi làm khô. Đối với mỗi thử nghiệm, một loạt các mẫu con được thu thập để bao phủ một loạt các liều chất phản ứng. Sau khi mẫu con kết tủa cuối cùng, lượng đã định của hydro peroxit được bổ sung vào bùn cặn còn lại. Hỗn hợp thu được được trộn trong 30 phút để cho phép nó ổn định hóa, sau đó được lọc trong chân không.

Hai thử nghiệm kết tủa hydroxit đất hiếm (Thử nghiệm 54 và 55) được thực hiện để đánh giá ảnh hưởng của độ biến đổi nguồn magie oxit (Bảng 43) đối với hiệu suất kết tủa hydroxit đất hiếm, trong khi thử nghiệm thứ ba (Thử nghiệm 56) đánh giá việc sử dụng natri hydroxit. Cả ba thử nghiệm này đều dựa trên dung dịch cấp thông thường (Bảng 44). Liều dùng chất phản ứng được tổng hợp trong Bảng 45. Các kết quả được tổng hợp trong Bảng 46 và 47. Từ các kết quả này, có thể nhận thấy rằng việc sử dụng magie oxit dẫn đến làm tăng đáng kể các tạp chất trong chất kết tủa thu được so với việc kết tủa sử

dụng natri hydroxit. Ngoài ra, các tỉ lệ liều tăng dần đến phản ứng hóa học tổng thể của sulphat thành chất kết tủa hydroxit đất hiếm giảm.

Bảng 43: Thành phần magie oxit (% khối lượng hoặc g/t)

Thử nghiệm	LRE	MRE	HRE	TRE	Mg	Al	P	S	Ca	Fe	Th	U
	g/t	g/t	g/t	g/t	%	%	g/t	g/t	%	%	g/t	g/t
54	28	9,8	3,7	49	39,9	0,09	22	80	2,42	0,18	< 1	0,15
55	26	8,6	3,8	46	38,3	0,05	< 4	40	0,51	0,06	5	0,09

Bảng 44: Thành phần dung dịch cấp (g/L hoặc mg/L)

Thử nghiệm	LRE	MRE	HRE	TRE	Mg	Al	P	S	Ca	Fe	Th	U
	g/L	mg/dL	mg/dL	g/L	mg/dL	mg/dL	mg/dL	g/L	mg/dL	mg/dL	mg/dL	mg/dL
54 đến 56	20,5	760	48	21,4	72	< 10	< 3	7,49	90	< 1	0,73	0,21

Bảng 45: Sự bổ sung chất phản ứng ^[1]

Mẫu	A	B	C	D	E
54	8,6	9,1	9,6	10,2	125
55	8,6	9,0	9,6	10,1	126
56	16,9	17,9	19,0	20,1	126

[1] Các mẫu con từ A đến D tương ứng với các thời điểm bổ sung magie oxit (Thử nghiệm 54 và 55) hoặc natri hydroxit (Thử nghiệm 56), trong đó định liều theo các đơn vị kg magie oxit hoặc NaOH trên mỗi t nguyên liệu cấp. Mẫu con E tương ứng với thời điểm dùng liều hydro peroxit với sự bổ sung chất phản ứng được thể hiện dưới dạng phần trăm theo tỉ lượng.

Bảng 46: Thành phần chất kết tủa (% khối lượng hoặc g/t)

Thử nghiệm	LRE	MRE	HRE	TRE	Mg	Al	P	S	Ca	Fe	Th	U
	%	%	g/t	%	%	g/t	g/t	%	%	g/t	g/t	g/t
54A	51,9	1,52	713	53,6	2,80	318	109	6,57	0,17	769	109	1,25
54B	53,9	1,60	744	55,7	2,98	318	92	5,73	0,16	839	78	1,48
54C	57,0	1,67	783	58,9	2,46	265	92	4,25	0,21	909	82	1,33
54D	56,6	1,65	777	58,4	2,76	265	83	3,45	0,14	909	84	1,34

Thử nghiệm	LRE	MRE	HRE	TRE	Mg	Al	P	S	Ca	Fe	Th	U
54E	58,6	1,75	826	60,5	2,48	529	92	3,04	0,17	1049	87	1,44
55A	51,4	1,54	733	53,1	2,35	212	92	6,77	0,06	489	74	1,16
55B	50,7	1,51	715	52,4	2,36	159	87	5,81	0,15	489	75	1,17
55C	50,6	1,50	717	52,3	2,40	159	87	5,17	0,20	489	74	1,21
55D	50,1	1,50	710	51,7	2,81	159	83	4,85	0,21	559	73	1,19
55E	52,7	1,57	762	54,4	2,53	212	92	4,41	0,20	629	79	1,21
56A	58,8	1,73	844	60,8	0,23	< 53	83	3,10	0,34	489	86	1,33
56B	63,8	1,89	934	65,9	0,23	< 53	96	2,60	0,41	489	97	1,48
56C	63,1	1,88	886	65,2	0,22	< 53	92	1,60	0,46	489	93	1,48
56D	63,9	1,90	907	66,0	0,22	< 53	74	1,17	0,44	420	96	1,55
56E	67,8	2,04	968	70,1	0,23	< 53	87	0,46	0,51	489	97	2,20

Bảng 47: Quy mô kết tủa (%)

Thử nghiệm	LRE	MRE	HRE	TRE	Mg	Al	P	S	Ca	Fe	Th	U
54A	99,4	99,3	99,2	99,4	-	-	-	38,4	22,5	-	90,3	97
54B	99,9	99,9	99,8	99,9	-	-	-	33,0	20,7	-	90,3	> 97
54C	100	99,9	100	100	-	-	-	23,3	22,3	-	92,2	> 97
54D	99,9	99,9	99,9	99,9	-	-	-	17,9	15,2	-	93,8	> 97
54E	99,9	99,9	100	99,9	-	-	-	14,6	17,4	-	94,1	> 97
55A	99,5	100	100	99,5	-	-	-	36,5	15,4	-	93,5	> 97
55B	99,9	99,9	99,9	99,9	-	-	-	30,1	36,8	-	94,9	> 97
55C	100	99,8	99,5	99,9	-	-	-	31,8	48,1	-	90,5	> 97
55D	99,9	99,9	99,9	99,9	-	-	-	24,9	47,6	-	87,9	> 97
55E	99,9	99,9	99,9	99,9	-	-	-	22,4	48,0	-	92,8	> 97
56A	99,8	99,8	99,7	99,8	-	-	-	13,5	86,5	-	93,3	> 96
56B	99,9	99,9	99,9	99,9	-	-	-	11,3	93,7	-	94,4	> 96
56C	99,9	99,8	99,9	99,9	-	-	-	6,6	> 97	-	95,1	> 95
56D	99,8	99,8	99,8	99,8	-	-	-	4,6	> 97	-	95,3	> 95
56E	99,9	99,9	99,9	99,9	-	-	-	1,7	> 97	-	95,8	> 95

Sản xuất hydroxit đất hiếm hai giai đoạn

Thử nghiệm kết tủa hydroxit đất hiếm (Thử nghiệm 57) được thực hiện bằng cách cho lượng đã định của natri hydroxit (97% tỉ lượng) tiếp xúc với lượng đã định của dung dịch sulphat đất hiếm tinh khiết (Bảng 48) tại 55°C trong bình có vách ngăn được khuấy

kỹ thích hợp. Hỗn hợp thu được được trộn trong khoảng thời gian 30 phút để cho phép nó ổn định hóa, sau đó lượng đã định của hydro peroxit (117% tỉ lượng) được bổ sung. Hỗn hợp thu được được trộn trong 30 phút để cho phép nó ổn định hóa, sau đó được lọc trong chân không.

Trong giai đoạn thứ hai, bánh không được rửa từ giai đoạn thứ nhất được tái làm nhão trong nước khử ion cùng với lượng đã định của natri hydroxit (cùng khối lượng như giai đoạn thứ nhất). Hỗn hợp này được khuấy trong 60 phút tại 55°C sau đó được lọc trong chân không. Bánh thu được được rửa.

Các kết quả được tổng hợp trong các Bảng từ 49 đến 50.

Bảng 48: Thành phần dung dịch cấp (g/L hoặc mg/L)

Thử nghiệm	LRE	MRE	HRE	TRE	Mg	Al	P	S	Ca	Fe	Th	U
	g/L	mg/dL	mg/dL	g/L	mg/dL	mg/dL	mg/dL	g/L	mg/dL	mg/dL	mg/dL	mg/dL
57	20,5	632	39	21,2	80	< 10	< 3	8,12	283	< 10	1,2	0,05

Bảng 49: Thành phần chất kết tủa (% khối lượng hoặc g/t)

Giai đoạn	LRE	MRE	HRE	TRE	Mg	Al	P	S	Ca	Fe	Th	U
	%	%	g/t	%	%	g/t	g/t	%	%	g/t	g/t	g/t
1	64,6	1,57	748	66,4	0,29	< 53	175	2,38	0,33	350	69	2,09
2	66,9	1,69	802	68,8	0,34	< 53	87	0,30	0,46	280	73	2,36

Bảng 50: Quy mô kết tủa (Giai đoạn 1) hoặc hòa tan (Giai đoạn 2) (%)

Giai đoạn	LRE	MRE	HRE	TRE	Mg	Al	P	S	Ca	Fe	Th	U
1	99,9	99,8	99,9	99,9	97,0	-	-	10,0	75,6	-	97,9	>80
2	0	0	0	0	0	0	0	93	0	0	5	21

Hòa tan có chọn lọc

Ảnh hưởng của nồng độ đất hiếm

Một loạt bốn thử nghiệm hòa tan hydroxit đất hiếm hai giai đoạn (Thử nghiệm 58 đến 61) được thực hiện tại 70°C trong bình có vách ngăn được khuấy kỹ thích hợp với phép đo pH trực tuyến. Mỗi thử nghiệm bắt đầu bằng cách mô phỏng giai đoạn thứ hai bằng cách trộn phần đã định của axit hydrocloric 10% khối lượng vào phần đã định của bánh hydroxit đất hiếm (Bảng 51) mà đã được làm nhão lại trong nước khử ion (Thử nghiệm 58) hoặc dung dịch clorua đất hiếm (Thử nghiệm 59 đến 61), sau đó là thời gian 30 phút ổn định hóa. Thông thường, điều này tạo thành bùn cặn có độ pH xung quanh 1,2 đến 2,2. Sau đó, mỗi thử nghiệm kết thúc với giai đoạn thứ hai bằng cách bổ sung lượng đã định của bánh hydroxit đất hiếm (thường là 1,5 lần mà được sử dụng để bắt đầu thử nghiệm), quan sát thời gian 30 phút ổn định, sau đó trộn vào phần đã định của axit hydrocloric 10%, sau đó là thời gian 30 phút ổn định. Thông thường, điều này tạo thành bùn cặn có độ pH xung quanh 3 đến 4. Sau đó, thử nghiệm này được kết thúc với quá trình lọc trong chân không, sau đó là rửa bánh.

Thử nghiệm 59 đến 61 được bắt đầu bằng việc sử dụng dung dịch clorua đất hiếm từ thử nghiệm 58, với 2,8, 5,3, và 8,4 g dung dịch clorua đất hiếm được bổ sung lần lượt vào các thử nghiệm 59 đến 61 trên mỗi gam hydroxit đất hiếm được tiêu thụ bởi mỗi thử nghiệm. Các kết quả được tổng hợp trong các Bảng từ 52 đến 53.

Bảng 51: Thành phần chất rắn cấp (% khối lượng hoặc g/t)

Thử nghiệm	LRE	MRE	HRE	TRE	Mg	Al	P	S	Ca	Fe	Th	U
	%	%	g/t	%	%	g/t	g/t	%	%	g/t	g/t	g/t
58 đến 61	66,9	1,69	802	68,8	0,34	< 53	87	0,30	0,46	280	73	2,36

Bảng 52: Thành phần dung dịch hòa tan cuối cùng (g/L hoặc mg/L)

Thử nghiệm	LRE	MRE	HRE	Ce	Mg	Al	P	S	Ca	Fe	Th	U
	g/L	g/L	mg/dL	mg/dL	mg/dL	mg/dL	mg/dL	mg/dL	mg/dL	mg/dL	mg/dL	mg/dL
58	51,2	2,16	110	< 1	482	30	< 3	< 1	1330	< 10	0,14	< 0,01
59	137	5,14	261	< 1	1220	60	< 3	< 1	3620	< 10	0,05	< 0,01
60	259	10,0	501	< 1	2180	110	< 3	< 1	6820	< 10	0,04	< 0,01
61	366	14,0	704	< 1	2970	150	< 3	40	9400	< 10	0,03	< 0,01

Bảng 53: Quy mô hòa tan tổng quát (%)

Thử nghiệm	La	Ce	Pr	Nd	MRE	HRE	Y	Mg	Al	Ca	Th
58	94,8	< 0,0021	82,0	78,3	69,1	60,6	67,6	94,2	-	98,7	0,9
59	92,5	< 0,0015	73,1	67,1	49,0	39,9	39,0	90,6	-	97,3	0
60	94,8	< 0,0013	79,2	74,6	58,6	46,6	45,3	89,9	-	98,5	0
61	95,2	< 0,0012	80,4	75,1	57,4	43,4	43,7	87,6	-	98,5	0

Sự hòa tan có chọn lọc hai giai đoạn

Thử nghiệm hòa tan hydroxit đất hiếm hai giai đoạn (Thử nghiệm 62) được thực hiện tại 70°C trong bình có vách ngăn được khuấy kỹ thích hợp với phép đo pH trực tuyến. Thử nghiệm này được bắt đầu bằng cách tái làm nhão 60% bánh hydroxit đất hiếm (Bảng 54) trong nước khử ion sau đó là liều có kiểm soát của axit hydrocloric 10% khối lượng và đích pH trực tuyến là pH 2 (mẫu 1), sau đó là pH 1 (mẫu 2). Tại độ pH 1, toàn bộ chất kết tủa hydroxit đất hiếm đã được hòa tan. 40% bánh hydroxit đất hiếm còn lại sau đó được bổ sung và hỗn hợp này được để ổn định hóa trong điều kiện khuấy trong 30 phút (mẫu 3). Sự bổ sung axit có kiểm soát sau đó được khôi phục lại đến pH 3 (mẫu 4), pH 2 (mẫu 5), và pH 1 (mẫu 6). Lần này bánh hydroxit đất hiếm không hòa tan hoàn toàn. Bùn cặn cuối cùng được phép khuấy trong thêm 50 phút nữa trước khi thu thập mẫu cuối cùng (mẫu 7). Sau mỗi thời gian trộn axit và đạt đến đích pH trực tuyến, hỗn hợp thu được được cho phép trộn trong ít nhất 15 phút trước khi thu thập mẫu. Các mẫu con được lọc trong chân không, sau đó rửa bánh.

Các kết quả được tổng hợp trong các Bảng từ 55 đến 57. Từ các kết quả này, thay vì hòa tan hoàn toàn tất cả xeri trong hydroxit đất hiếm bằng mẫu 2, việc bổ sung hydroxit đất hiếm bổ sung dẫn đến tái kết tủa sao cho bằng 4 (hướng đích pH 3, đạt đến pH 3,2 sau đó ổn định) nồng độ của xeri trong dung dịch dưới giới hạn phát hiện được. Điều này gợi ý rằng xeri được hòa tan dưới dạng xeri IV trong thử nghiệm này.

Bảng 54: Thành phần chất rắn cấp (% khối lượng hoặc g/t)

Thử nghiệm	LRE	MRE	HRE	Y	Mg	Al	P	S	Ca	Fe	Th	U
	%	%	g/t	g/t	%	g/t	g/t	%	%	g/t	g/t	g/t
62	68,3	1,81	2163	5290	0,18	159	148	0,32	0,49	420	3,5	1,9

Bảng 55: Thành phần dung dịch hòa tan mẫu con (g/L hoặc mg/L)

Mẫu	La	Ce	Pr	Nd	MRE	HRE	Y	Mg	Al	S	Ca
	g/L	mg/dL	g/L	g/L	g/L	mg/dL	mg/dL	mg/dL	mg/dL	g/L	mg/dL
1	13,8	142	2,58	8,84	1,21	149	364	56	< 20	2	978
2	17,4	32400	3,51	12,1	1,80	228	500	206	< 20	242	1206
3	18,2	20	1,83	5,51	0,28	15	32	78	< 20	< 2	1494
4	22,6	< 2	4,16	14,3	1,86	201	552	90	< 20	10	1592
5	20,8	20	4,20	14,5	1,96	224	538	80	< 20	4	1426
6	26,2	2900	5,51	19,1	2,60	303	760	122	20	24	1784
7	31,2	4940	6,44	22,2	3,17	372	900	130	20	20	2140

Bảng 56: Thành phần chất rắn mẫu con (% khối lượng hoặc g/t)

Mẫu	La	Ce	Pr	Nd	MRE	HRE	Y	Mg	Al	S	Ca	Fe
	%	%	%	%	%	g/t	g/t	%	g/t	%	g/t	g/t
1	1,12	63,1	0,89	3,29	0,55	894	1530	0,18	265	0,61	286	699
2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3	3,14	47,7	3,05	11,5	2,23	3021	7090	0,15	265	0,46	572	560
4	0,92	63,2	1,03	3,61	0,69	1194	1560	0,11	423	0,60	214	699
5	0,64	65,0	0,68	2,43	0,46	735	1020	0,10	212	0,61	214	629
6	0,54	66,0	0,54	1,85	0,35	552	752	0,10	1006	0,63	214	1189
7	0,61	68,2	0,56	2,01	0,36	567	842	0,10	265	0,64	214	909

Bảng 57: Quy mô hòa tan tổng quát (%)

Mẫu	La	Ce	Pr	Nd	MRE	HRE	Y	Mg	Al	Ca	Th
1	97,2	0,6	88,9	88,2	86,0	82,3	86,9	59,0	-	99,0	16,7
2	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
3	88,0	0,053	43,1	37,6	13,8	5,8	5,4	39,5	-	97,1	14,3
4	97,6	< 0,005	87,0	86,7	81,6	73,6	85,4	56,5	-	99,2	11,3
5	98,4	0,057	92,0	91,7	88,9	85,0	90,7	59,2	-	99,2	11,9
6	99,4	13,9	97,4	97,4	96,5	95,3	97,4	81,4	42,3	99,7	41,5
7	99,4	19,6	97,5	97,4	96,7	95,7	97,3	81,0	71,7	99,7	39,7

Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật sẽ hiểu rằng có thể có các biến đổi và cải biến khác các phương án được mô tả cụ thể. Cần phải hiểu rằng sáng chế bao gồm tất cả các thay đổi và cải biến này. Sáng chế cũng bao gồm tất cả các bước, dấu hiệu, thành phần và hợp chất được nhắc đến hoặc được chỉ ra trong bản mô tả này, ở dạng riêng lẻ hoặc ở dạng tổ hợp và bất kỳ và tất cả của hai hoặc nhiều bước hoặc dấu hiệu bất kỳ.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp xử lý dung dịch sulphat đất hiếm tinh khiết, phương pháp này bao gồm các bước:

a) cho dung dịch sulphat đất hiếm tinh khiết tiếp xúc với natri hydroxit để kết tủa các đất hiếm ở dạng hydroxit đất hiếm, bao gồm việc bổ sung chất oxy hóa để oxy hóa xeri chứa trong chất kết tủa hydroxit đất hiếm; và

b) ngâm chiết có chọn lọc chất kết tủa hydroxit đất hiếm với axit hydrocloric để tạo thành dung dịch clorua đất hiếm mà chứa xeri không đáng kể và cặn mà gồm chủ yếu là xeri (IV) hydroxit.

2. Phương pháp xử lý theo điểm 1, trong đó quá trình kết tủa xảy ra trong quy trình dòng ngược hai giai đoạn, bao gồm giai đoạn kết tủa và giai đoạn tinh luyện, trong đó dung dịch sulphat đất hiếm tinh khiết cấp vào trong giai đoạn kết tủa với việc sử dụng dung dịch từ giai đoạn tinh luyện, để kết tủa hydroxit đất hiếm chứa sulphat.

3. Phương pháp xử lý theo điểm 2, trong đó hydroxit đất hiếm chứa sulphat sau đó được chuyển hóa thành hydroxit đất hiếm sạch trong giai đoạn tinh luyện với việc bổ sung natri hydroxit mới.

4. Phương pháp xử lý theo điểm 2 hoặc điểm 3, trong đó chất oxy hóa là hydro peroxit và/hoặc natri hypoclorit, mà được bổ sung vào giai đoạn kết tủa và/hoặc tinh luyện sau khi bổ sung natri hydroxit.

5. Phương pháp xử lý theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 2 đến 4, trong đó cả giai đoạn kết tủa và tinh luyện đều vận hành tại nhiệt độ từ 40 đến 80°C, và trong thời gian từ khoảng 30 đến 60 phút, với hệ số tỉ lượng của việc bổ sung natri hydroxit là nằm trong khoảng từ 100 đến 110%, và với liều dùng tỉ lượng của chất oxy hóa là từ 100 đến 130%.

6. Phương pháp xử lý theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, trong đó việc ngâm chiết có chọn lọc chất kết tủa hydroxit đất hiếm được thực hiện trong hai giai đoạn, mỗi giai đoạn có nhiều bể và mỗi giai đoạn sử dụng axit hydrocloric được pha loãng đến từ 5 đến 15% khối lượng với dung dịch ngâm chiết từ giai đoạn ngâm chiết thứ nhất.

7. Phương pháp xử lý theo điểm 6, trong đó dung dịch ngâm chiết từ giai đoạn ngâm chiết thứ hai được sử dụng để làm nhão lại, ngâm chiết chất kết tủa hydroxit đất hiếm, và kết tủa xeri (IV) được hòa tan trong giai đoạn ngâm chiết thứ hai, trước giai đoạn ngâm chiết thứ nhất.

8. Phương pháp xử lý theo điểm 6 hoặc điểm 7, trong đó việc ngâm chiết có chọn lọc xảy ra tại nhiệt độ từ 60 đến 80°C, giai đoạn ngâm chiết thứ nhất này được thực hiện để tối đa hóa sự hòa tan đất hiếm trong khi giảm thiểu sự hòa tan xeri (IV), mà đạt được với độ pH cuối cùng là khoảng pH 3 đến 4, và giai đoạn ngâm chiết thứ hai được vận hành để giảm thiểu nồng độ của các nguyên tố đất hiếm không phải xeri trong cặn.

9. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 8, trong đó bari clorua được bổ sung vào dung dịch clorua đất hiếm, với axit sulphuric khi các mức sulphat thấp, để loại bỏ radi qua quá trình đồng kết tủa với bari sulphat để tạo thành dung dịch clorua đất hiếm tinh khiết.

10. Phương pháp theo điểm 9, trong đó dung dịch clorua đất hiếm tinh khiết này được cô bằng cách làm bay hơi.

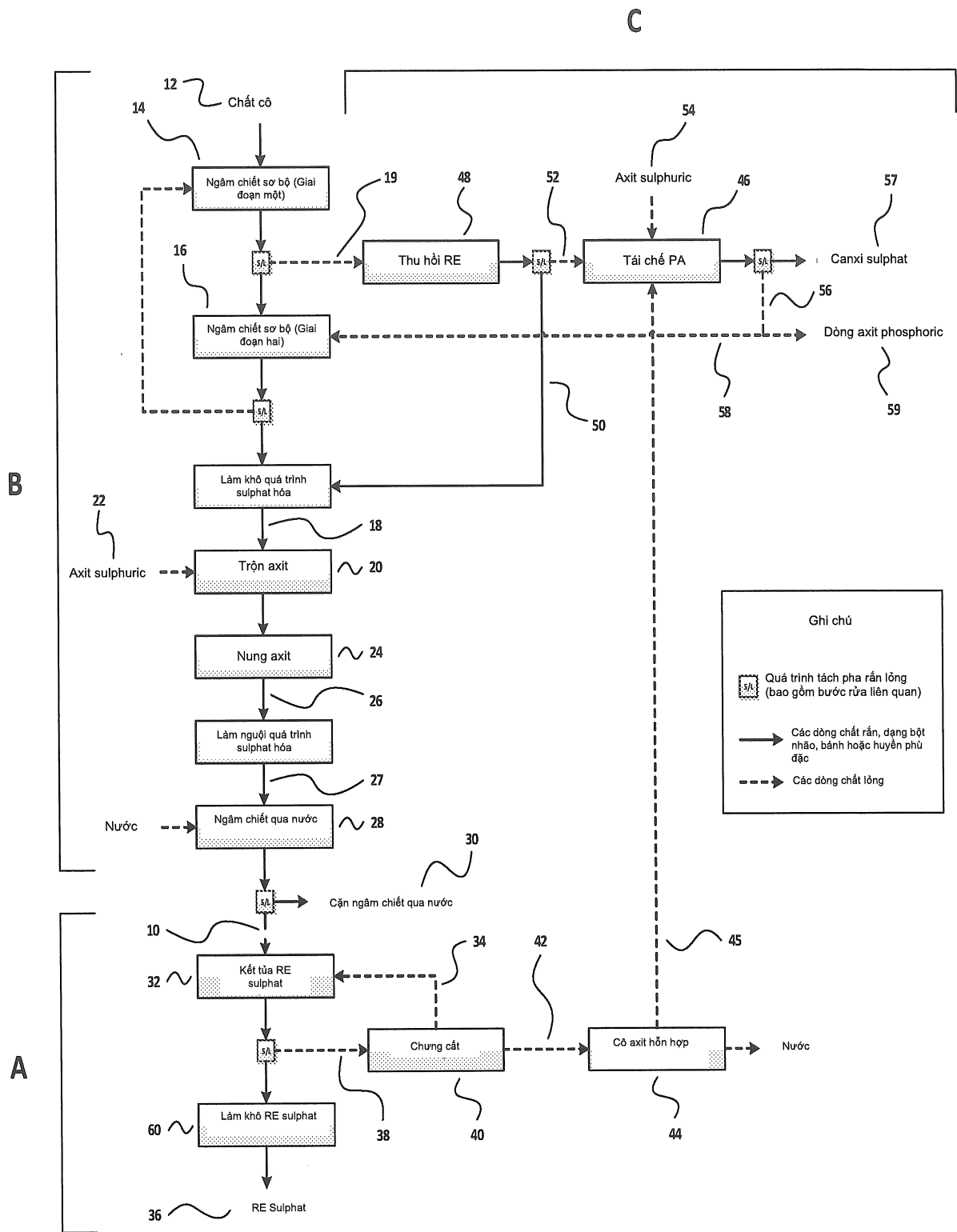


Fig. 1

