



(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)



1-0038478

(51)⁸ C22B 59/00

(13) B

(21) 1-2018-04943

(22) 26/04/2017

(86) PCT/ZA2017/050026 26/04/2017

(87) WO/2017/190162 02/11/2017

(30) 2016/02817 26/04/2016 ZA

(45) 25/01/2024 430

(43) 25/07/2019 376A

(73) Mintek (ZA)

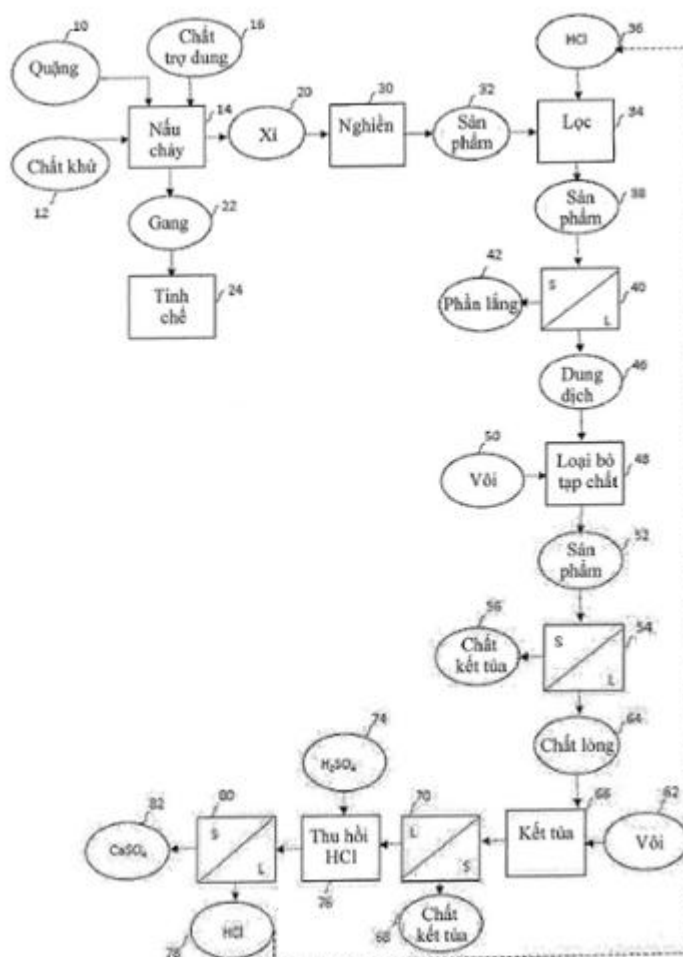
200 Malibongwe Drive, Randburg, 2194, South Africa

(72) Kabwika BISAKA (ZA); Itumeleng THOBADI (ZA).

(74) Văn phòng Luật sư Ân Nam (ANNAM IP & LAW)

(54) PHƯƠNG PHÁP XỬ LÝ QUẶNG CHỨA ĐẤT HIẾM GIÀU SẮT

(57) Sáng chế đề xuất phương pháp xử lý quặng chứa đất hiếm giàu sắt bao gồm bước nấu chảy quặng để cô đặc các khoáng vật oxit đất hiếm có trong quặng thành pha xỉ và bước tách chiết các khoáng vật oxit đất hiếm từ xỉ.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến việc tách chiết các khoáng vật đất hiếm từ quặng chứa đất hiếm giàu sắt.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Trên thế giới, người ta đã tìm thấy một lượng lớn trầm tích của quặng chứa đất hiếm giàu sắt. Trầm tích quặng này chứa một lượng đáng kể tài nguyên đất hiếm, tuy nhiên, một số tài nguyên trong các trầm tích này không được khai thác bởi vì việc nghiền quặng và xử lý tách vật lý để tạo ra sản phẩm cô đặc để tách chiết nguyên tố đất hiếm từ đó bằng cách luyện kim nước gặp nhiều khó khăn, không hiệu quả và lãng phí.

Mục đích của sáng chế là tìm ra phương pháp tách chiết nguyên tố đất hiếm từ quặng chứa đất hiếm giàu sắt.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế đề xuất phương pháp xử lý quặng chứa đất hiếm giàu sắt bao gồm bước nấu chảy quặng để cô đặc các khoáng vật oxit đất hiếm có trong quặng thành pha xỉ và bước tách chiết các khoáng vật oxit đất hiếm từ xỉ.

Trong bước nấu chảy, oxit sắt và mangan có trong quặng có thể bị khử thành gang chứa ít mangan trong pha kim loại.

Bước nấu chảy quặng có thể bị ảnh hưởng tùy theo lò thích hợp được sử dụng.

Bước tách chiết khoáng vật oxit đất hiếm có thể được thực hiện theo cách thích hợp bất kỳ. Tốt hơn là xỉ được xử lý bằng cách làm mát có kiểm soát và sau khi hóa rắn, được nghiền và lọc trực tiếp hoặc được làm giàu thêm bằng cách tách đăi/ tách từ trước khi lọc.

Xỉ có thể được nghiền đến kích thước thích hợp, ví dụ, mức độ -35 micromet.

Xỉ đã nghiền có thể được lọc trực tiếp trong axit clohydric hoặc trong nước ngâm chiết (lixiviant) thích hợp.

Trước bước tách chiết, xỉ có thể được xử lý để cải thiện hiệu suất lọc. Ví dụ, có thể bổ sung chất trợ dung hoặc các chất trợ dung thích hợp vào hỗn hợp nấu chảy và điều hòa xỉ bằng cách làm lạnh có kiểm soát. Việc hạ điểm nóng chảy có thể được thực

hiện trong lò hoặc chất trợ dung có thể được thêm vào xỉ khi xỉ được dẫn ra từ lò, ví dụ vào nồi rót đúc điều hòa hoặc lò phản ứng tách.

Không giới hạn, chất trợ dung có thể là vôi, Na_2CO_3 , K_2CO_3 và các chất trợ dung thích hợp khác.

Việc hạ điểm nóng chảy giúp thúc đẩy quá trình phá vỡ liên kết giữa các pha spinen, pha chứa đất hiếm và các pha khác trong xỉ, với mục đích là cải thiện hiệu suất làm giàu xuôi dòng và lọc xỉ.

Mô tả vắn tắt hình vẽ

Sáng chế còn được mô tả bằng cách ví dụ với tham chiếu đến hình vẽ đính kèm, trong đó Fig.1 là lưu đồ thể hiện các bước trong phương pháp theo sáng chế.

Mô tả chi tiết sáng chế

Hình vẽ đính kèm (Fig.1) là lưu đồ thể hiện các bước trong phương pháp theo sáng chế để tách chiết các nguyên tố đất hiếm từ phức hợp khoáng vật quặng đất hiếm giàu sắt 10. Các khoáng vật oxit đất hiếm ở loại quặng này thường tồn tại ở dạng hạt khoáng vật phức hợp và cụm tinh thể có kích thước nhỏ hơn 20 micromet được phân tán qua nền oxit sắt hoặc ở dạng lớp phủ trên các khoáng vật oxit sắt. Xét về mặt kỹ thuật và kinh tế, bước nghiền và bước phân tách vật lý thông thường thường không thể tạo ra sản phẩm cô đặc quặng để có thể được xử lý thêm bằng các kỹ thuật luyện kim nước để thu được các nguyên tố đất hiếm.

Phương pháp theo sáng chế bao gồm bước nấu chảy xử lý nhiệt cacbon có chọn lọc để cô đặc các loại oxit đất hiếm thành pha xỉ và kết tủa sắt và mangan có trong quặng, dưới dạng gang chứa ít mangan, trong pha kim loại. Sau đó xỉ được xử lý bằng các kỹ thuật luyện kim nước để tách chiết rồi tách các nguyên tố đất hiếm.

Như được thể hiện trên lưu đồ nêu trên, quặng 10 và chất khử 12 thích hợp, ví dụ, antraxit, được đưa vào lò 14 với khối lượng thích hợp. Yêu cầu năng lượng xử lý của lò và chất lượng và khối lượng kim loại và các pha xỉ được tạo ra bởi lò này, phụ thuộc vào các điều kiện nấu chảy và cụ thể là vào nhiệt độ vận hành lò, thành phần của quặng 10 và khối lượng và chất lượng của chất khử 12. Lượng chất khử đưa vào được điều chỉnh để khử được ít nhất 98% sắt đối với pha kim loại, và đạt được các đặc tính xỉ nấu chảy tối ưu đồng thời nhiệt độ lò được lựa chọn sao cho có thể tách xỉ-kim loại một cách có hiệu quả.

Chất trợ dung 16 được bổ sung vào lò 14 (trong ví dụ này) trong bước nấu chảy. Bản chất của bước hạ điểm nóng chảy là biến đổi xỉ, để cải thiện hiệu suất thu hồi các kim loại chính, cải thiện hiệu suất vận hành lò, cũng như tăng hiệu suất làm giàu xuôi dòng và lọc các loại đất hiếm có trong xỉ. Chất trợ dung 16 có thể là vôi, Na_2CO_3 , K_2CO_3 hoặc borac (các loại chất trợ dung này chỉ được nêu với mục đích ví dụ và không làm giới hạn sáng chế). Việc hạ điểm nóng chảy tối ưu có thể được điều chỉnh theo từng loại quặng cần xử lý.

Xỉ 20 được dẫn ra từ lò 14. Tùy vào thành phần của quặng 10, xỉ 20 có thể chứa các lượng thích hợp BaO , ThO_2 và SrO bên cạnh các loại đất hiếm và các nguyên tố tạo xỉ khác như SiO_2 , Al_2O_3 , CaO và MgO .

Ngoài bước cô đặc các nguyên tố đất hiếm thành pha xỉ, bước nấu chảy kết tủa mangan và sắt thành gang chứa ít mangan 22 trong pha kim loại. Gang 22 có thể được thu hồi trong quy trình xuôi dòng 24 sử dụng các kỹ thuật thích hợp.

Ngoài việc hạ điểm nóng chảy 16 vào hỗn hợp nấu chảy trong lò 14, có thể hạ điểm nóng chảy vào xỉ do xỉ này được dẫn ra từ lò vào lò phản ứng tách hoặc vào nồi rót (không được thể hiện). Không kể những cái khác, kỹ thuật hạ điểm nóng chảy được thiết kế để thúc đẩy quá trình phá vỡ liên kết giữa các pha spinen, các pha chứa đất hiếm và các pha khác trong xỉ, với mục đích là cải thiện hiệu suất làm giàu xuôi dòng và lọc xỉ. Đã biết rằng pha spinen bao phủ các hạt oxit đất hiếm và ngăn chặn hoặc gây cản trở đến việc lọc các hạt này. Ngoài ra, kỹ thuật hạ điểm nóng chảy được điều chỉnh nên được lựa chọn để giảm các tác động như hiện tượng ăn mòn vật liệu chịu nhiệt và cản trở do khí thải có thể làm gián đoạn vận hành lò 14.

Xỉ 20, ngay sau khi hóa rắn, được nghiền trong bước 30 để tạo ra sản phẩm được nghiền 32 có kích thước thích hợp, ví dụ ở mức độ -35 micromet. Sau đó sản phẩm 32 được lọc trực tiếp hoặc được làm giàu trước khi lọc (bước 34). Axit clohydric 36 được sử dụng để lọc xỉ. Sản phẩm 38 được tạo ra trong bước lọc 34 được cho qua bước tách rắn/lỏng 40 tạo ra phần lắng lọc 42 bằng kỹ thuật thích hợp, và dung dịch lọc 46. Trong bước loại bỏ tạp chất 48 sau đó, vôi 50 được thêm vào dung dịch lọc 46. Sản phẩm thu được 52 được cho qua bước tách rắn/lỏng 54 để loại bỏ các tạp chất 56 như Al, Fe và Th được kết tủa. Vôi 62 được thêm vào chất lỏng 64 thu được từ bước 54 để kết tủa (66) các nguyên tố đất hiếm 68, sau đó các nguyên tố này được thu hồi ở bước tách rắn/lỏng 70.

Ở bước 76, axit sulphuric 74 được thêm vào chất lỏng thu được từ bước 70 để kích hoạt axit clohydric 78 trong dung dịch cần thu hồi trong bước tách rắn/lỏng 80. Chất kết tủa CaSO_4 82 được tạo ra ở bước 80 được xử lý theo cách thích hợp, đồng thời axit clohydric 78 được thu hồi được tái sử dụng trong bước lọc trực tiếp 34.

Các thử nghiệm trong phòng thí nghiệm và sản xuất được thực hiện để chứng minh rằng hiệu suất của bước nấu chảy 14 và thu hồi oxit đất hiếm thành xỉ 20 đạt hơn 90% trên tổng lượng các nguyên tố đất hiếm có trong quặng chứa đất hiếm giàu sắt 10 được thu hồi thành pha xỉ 20. Tỷ lệ cô đặc đạt được cao gấp 4 đến 7 lần tỷ lệ nguyên liệu ban đầu. Khối lượng kéo nằm trong khoảng từ 15 đến 25% và tổng lượng thu hồi nguyên tố đất hiếm từ xỉ 20 đạt hơn 90%. Tổng hàm lượng nguyên tố đất hiếm trong xỉ phụ thuộc vào khối lượng kéo và tổng tỷ lệ nguyên tố đất hiếm của quặng 10.

Mỗi đơn vị quặng 10 được xử lý tạo ra khoảng từ 0,4 đến 0,6 đơn vị gang 22. Thành phần gang thay đổi tùy theo quy mô sản xuất và bản chất của quặng 10. Hợp kim được tạo ra chứa Fe với lượng nằm trong khoảng từ 75 đến 97%, và Mn với lượng nằm trong khoảng từ 1 đến 14%, cân bằng chủ yếu với Si và C.

Xỉ từ các thử nghiệm phòng thí nghiệm và sản xuất được lọc và phần lắng lọc 42 được thu lại, được cân và được phân tích hóa học và khoáng vật học. Ước tính hiệu suất tách chiết các nguyên tố đất hiếm đạt trên 90%. Khối lượng phần lắng 42 nằm trong khoảng từ 30 đến 35% của khối lượng xỉ 20 ban đầu. Nhìn chung, tổng tỷ lệ thu hồi nguyên tố đất hiếm cô đặc trong xỉ 20 để tạo ra chất kết tủa 68 nằm trong khoảng từ 80 đến 90%.

Tính khả thi về mặt kinh tế của quy trình được thể hiện trên lưu đồ đính kèm phụ thuộc vào việc khai thác và chi phí điện và tổng tỷ lệ nguyên tố đất hiếm của quặng 10. Đặc tính của nồi lò được sử dụng trong bước nấu chảy 14 có thể có ảnh hưởng về khía cạnh kỹ thuật và kinh tế đến phương pháp theo sáng chế. Nếu nồi graphit được sử dụng thì sau đó xỉ 20 không cần phải hạ điểm nóng chảy và việc lọc HCl trực tiếp từ xỉ không được hạ điểm nóng chảy có thể bị ảnh hưởng. Các thử nghiệm cho thấy rằng tổng hiệu suất lọc nguyên tố đất hiếm nằm trong khoảng từ 93% đến 96%, ở các lượng axit khác nhau. Ngoài ra, các thử nghiệm này cũng chứng minh được việc lọc HCl trực tiếp từ xỉ là thích hợp hơn việc sấy axit và crackinh kiềm (NaOH). Hiệu suất tách chiết các nguyên tố đất hiếm nhẹ bao gồm La, Ce, Nd và Pr cũng thấp hơn khi xỉ được xử lý với chất trợ dung trước khi lọc.

Tác dụng của bước hạ điểm nóng chảy là ở chỗ nhiệt độ nấu chảy có thể được giảm xuống trong khoảng từ 1700° đến 1600°C. Việc sử dụng nồi chịu lửa graphit hoặc trên cơ sở cacbon được ưu tiên bởi vì nồi này giúp làm giảm tạp chất của sản phẩm xỉ và nhờ đó thu được nồng độ nguyên tố đất hiếm trong xỉ cao hơn. Cần lưu ý rằng do ảnh hưởng của hiện tượng ăn mòn hóa học, tỷ lệ oxit đất hiếm của xỉ được tạo ra trong nồi nhôm hoặc trong nồi MgO thấp hơn tương đối so với xỉ được tạo ra trong lò graphit. Thực tế, khi sử dụng nồi graphit, hầu như không thu được tạp chất xỉ.

Quy trình thí nghiệm đối với các thử nghiệm nấu chảy

1.1 Nguyên liệu thô

1.1.1 Quặng

Quặng chứa đất hiếm giàu sắt Zandkopsdrift (ZKD) được sử dụng. Sắt có trong quặng ở dạng goethit ($\text{FeO}(\text{OH})$). Quặng này nung trước khi bắt đầu thử nghiệm nấu chảy sử dụng lò bởi vì goethit phân hủy ở nhiệt độ khoảng 300°C tạo ra Fe_2O_3 và H_2O . Tóm tắt thành phần hóa học của quặng trước và sau khi nung được trình bày ở bảng 1 và bảng 2.

100% các hạt quặng đi qua rây 5mm. Quặng được nghiền để 100% đi qua rây 75 micromet, kích thước thích hợp đối với thử nghiệm trong phòng thí nghiệm, và -1mm đối với thử nghiệm nấu chảy hồ quang 100 kVA DC.

Bảng 1: Bảng tóm tắt thành phần hóa học chính của quặng ZKD "nguyên trạng"

MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	TiO ₂	V ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	MnO	FeO(OH)	S/A	S/M	P ₂ O ₅
%	%	%	%	%	%	%	%	%			%
1,13	6,48	6,08	2,06	3,87	0,109	0,073	9,09	46,9	0,94	5,38	1,77
La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Er	TREE	Th	U
ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
6060	10200	921	3900	478	145	435	166	99,8	23420	221	71,6

Ho, Tm, Lu, Yb ; REE có nồng độ thấp hơn 100ppm

Bảng 2: Bảng tóm tắt thành phần hóa học chính của quặng ZKD được nung

MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	TiO ₂	V ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	MnO	Fe ₂ O ₃	S/A	S/M	P ₂ O ₅
%	%	%	%	%	%	%	%	%			%
1,6	9,29	8,01	3,47	3,97	0,117	0,03	10,8	50,1	0,86	5,01	NA
La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Er	TREE	Th	U
ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	ppm	ppm
6756	11233	1222	4133	443	117	355	164	954	2,57	279	NA

Ho, Tm, Lu, Yb ; REE có nồng độ thấp hơn 100ppm;

S=SiO₂; A=Al₂O₃; M=MgO NA: không được phân tích

1.1.2 Anthraxit

Độ phân bố kích thước hạt của quặng anthraxit nguyên trạng là 100% đi qua rây kích thước 5mm. Quặng được nghiền để 100% đi qua rây 75 micromet đối với thử nghiệm nôi và sử dụng quặng nguyên trạng trong thử nghiệm nấu chảy hồ quang 100 kVA DC. Kết quả phân tích nhanh anthraxit được sử dụng được trình bày ở bảng 3.

Bảng 3: Bảng tóm tắt thành phần hóa học chính của quặng anthraxit (% khối lượng)

Tro	Chất dễ bay hơi	Cacbon được cố định	Tổng lượng lưu huỳnh
4,74	6,19	89,1	0,56

1.1.3 Chất trợ dung

Na₂CO₃, K₂CO₃, Borac và CaO có tỷ lệ tinh sạch cao trong phòng thí nghiệm được sử dụng làm chất trợ dung.

1.2 Thử nghiệm nấu chảy trong phòng thí nghiệm

Các thử nghiệm trong phòng thí nghiệm được thực hiện trong lò cảm ứng 60 kW và 30 kW.

Trộn và nén thành phần nguyên liệu thô ở hỗn hợp cụ thể theo công thức thử nghiệm trong bảng 4 được trộn và nén vào cả nồi nhôm, nồi magnesit và nồi graphit. Tăng nhiệt độ với tốc độ 20°C trên phút cho đến khi đạt được nhiệt độ đích. Sau đó duy trì nhiệt độ đích trong lò trong khoảng thời gian cụ thể. Rồi tắt nguồn lò và để nồi nguội dần trong khí argon ở trong lò.

Bảng 4: Điều kiện đối với các thử nghiệm nấu chảy trong phòng thí nghiệm

Thử nghiệm	Antraxit %	Chất trợ dung, %				Nhiệt độ °C	Nồi
		Na ₂ CO ₃	Borac	K ₂ CO ₃	CaO		
	Thay đổi nhiệt độ và bổ sung antraxit						
1	100					1700	Al
2	90					1700	Al
3	80					1600	Al
4	70					1600	Al
	Thay đổi nhiệt độ và nồi						
5	100					1700	MgO
6	100					1700	G
	Thay đổi nhiệt độ và hạ điểm nóng chảy						
7	100	5				1600	G

8	100	10				1600	G
9	100	25				1600	G
10	100	50				1600	G
11	100		5			1600	G
12	100			5		1600	G
13	100			50		1600	G
14	100	50				1700	G
15	100					1800	G
16	100				1	1700	G
17	100				3	1700	G
18	100				7	1700	G
19	100				1	1600	G
20	100				3	1600	G
21	100				7	1600	G

1.3 Thử nghiệm lò hồ quang DC

1.3.2 Mô tả thiết bị

Thiết bị được sử dụng để khảo sát sơ bộ hiện tượng ăn mòn quặng ZKD bao gồm nguồn cung cấp năng lượng DC, hệ thống xử lý khí thải và lò; việc cung cấp quặng được làm thủ công.

1.3.2 Điều kiện thử nghiệm

Đưa hỗn hợp trộn của quặng và chất khử vào lò hồ quang DC. Tổng cộng, sáu bể được xử lý. Nung hai bể chứa quặng. Trong năm bể đầu tiên, hỗn hợp trộn được đưa vào bình chứa một cách thủ công qua miệng lò nằm phía trên. Trong bể thứ 6 (bể 6), tất cả hỗn hợp được đưa vào trong một lần khi bình chứa đủ nóng. Thử nghiệm được tiến hành theo các điều kiện (nguồn cung cấp và năng lượng) được trình bày ở bảng 5.

Bảng 5: Điều kiện thử nghiệm nấu chảy 100 kVA DC

Thử nghiệm		Điều kiện quặng	Nguồn [kW]	Mục tiêu
22	Bể 1	Quặng được nung	50	Làm nóng & đường cơ sở
23	Bể 2	Quặng được nung	50	Tạo ra xỉ và kim loại
24	Bể 3	Quặng được nung	50	Tạo ra xỉ và kim loại
25	Bể 4	Nguyên trạng	60	Tạo ra xỉ và kim loại
26	Bể 5	Nguyên trạng	60	Tạo ra xỉ và kim loại
27	Bể 6	Nguyên trạng	45	Tạo ra xỉ và kim loại

2. Kết quả và thảo luận

2.1 Thử nghiệm nấu chảy

Mục đích chính của tất cả các thử nghiệm nấu chảy là để khảo sát các điều kiện nấu chảy ảnh hưởng đến hiệu suất tạo ra xỉ chứa đất hiếm với chất lượng tối ưu. Thử nghiệm này được thực hiện với mục đích tìm ra (các) phương pháp nấu chảy, (các) nhiệt độ vận hành tối ưu cũng như là tạo ra các đặc tính mong muốn của sản phẩm. Nồng độ các nguyên tố đất hiếm trong xỉ, độ tách sạch xỉ và sản phẩm kim loại cũng như khả năng lọc sản phẩm xỉ là các thông số chính để đánh giá hiện tượng ăn mòn.

Tổng quan về việc phát triển thử nghiệm - đánh giá nhiệt động học

2.1.1 Tiến hành nấu chảy

Xác định nhiệt độ đường pha lỏng của xỉ được thử nghiệm nấu chảy không hạ điểm nóng chảy. Thành phần của hỗn hợp xỉ không hạ điểm nóng chảy được ước tính là 44% Al_2O_3 - 14% CaO - 42% SiO_2 khi FeO được khử hoàn toàn và MgO được coi là không đáng kể. Do đó, điểm nóng chảy của xỉ này được ước tính là nằm trong khoảng từ 1600 đến 1700°C sử dụng biểu đồ pha Al_2O_3 - CaO - SiO_2 .

Các thành phần khác không được thể hiện trên biểu đồ pha Al_2O_3 - CaO - SiO_2 được cho là có ảnh hưởng đến nhiệt độ đường pha lỏng của xỉ. Gói nhiệt động học FactSage được sử dụng để khảo sát và dự đoán các ảnh hưởng của các thành phần xỉ khác lên nhiệt độ đường pha lỏng và độ nhớt của xỉ. Bảng 6 thể hiện các thành phần khác của hỗn hợp xỉ và điểm nóng chảy tương đối của các thành phần này được dự đoán bằng FactSage. Việc dự đoán nhiệt độ đường pha lỏng được thực hiện giả sử rằng áp suất riêng của oxy là 1 atm và áp suất riêng của oxy sản xuất thép cụ thể là 1-10 atm. Các điều kiện thử nghiệm được dự tính bao gồm sự thay đổi việc bổ sung antraxit, sử dụng vật liệu chịu nhiệt cho nồi khác nhau cũng như việc sử dụng các chất trợ dung khác nhau.

Bảng 6: Dữ liệu FactSage dự đoán nhiệt độ vận hành ở các điều kiện khác nhau

Thử nghiệm		Điều kiện quặng	Nguồn [kW]	Mục tiêu
22	Bể 1	Quặng được nung	50	Làm nóng & đường cơ sở
23	Bể 2	Quặng được nung	50	Tạo ra xỉ và kim loại
24	Bể 3	Quặng được nung	50	Tạo ra xỉ và kim loại
25	Bể 4	Nguyên trạng	60	Tạo ra xỉ và kim loại
26	Bể 5	Nguyên trạng	60	Tạo ra xỉ và kim loại
27	Bể 6	Nguyên trạng	45	Tạo ra xỉ và kim loại

Bảng 7: Dữ liệu FactSage dự đoán nhiệt độ vận hành đối với các thử nghiệm nấu chảy có hạ điểm nóng chảy.

Hỗn hợp p	Hỗn hợp xỉ, %								Chất trợ dung, %			P O ₂ = 1 atm		PO ₂ = log-10 atm	
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	TiO ₂	MnO	FeO	Ce ₂ O ₃	Borac	Na ₂ CO ₃	K ₂ CO ₃	T °C	Chất lỏng %	T °C	Chất lỏng %
12	31,3	17,3	10,90	5,75	10,90	4,47	1,92	12,80	4,8			1424	83,3	1419	83,2
13	26,3	14,5	9,10	4,83	9,10	3,76	1,61	10,70		20,0		1478	86,0	1396	77,6
14	26,3	14,5	9,10	4,83	9,10	3,76	1,61	10,70			20,0	1623	86,0	-	

Nhìn chung, từ các dữ liệu thu được từ FactSage, có thể thấy được rằng một phần các oxit đất hiếm có trong xỉ sẽ ở dạng dung dịch rắn AlCeO₃ có thể ảnh hưởng đến độ nhớt của xỉ, mặc dù nhiệt độ đường pha lỏng của xỉ thấp hơn tương đối ở các điều kiện nấu chảy được dự tính khác nhau. Độ nhớt có thể giảm xuống bằng cách bổ sung hạ điểm nóng chảy như CaO. Tuy nhiên, các ảnh hưởng này sẽ được cân nhắc cùng với độ thu hồi REE từ xỉ; mục đích quan trọng nhất của sáng chế chính là thu được nồng độ REE cao nhất trong xỉ. Dựa vào biểu đồ ba pha và dự đoán nhiệt động học FactSage; chương trình thử nghiệm được xây dựng như sau.

Nấu chảy không hạ điểm nóng chảy với lượng antraxit được bổ sung khác nhau để khảo sát ảnh hưởng của FeO dư có trong xỉ lên nhiệt độ nóng chảy và độ lỏng của xỉ.

Các thử nghiệm được thực hiện ở nhiệt độ 1600 °C; việc giảm lượng antraxit được bổ sung sẽ làm tăng Feo dư có trong xỉ; và do đó nhiệt độ vận hành thấp hơn. AlCeO₃ rắn cũng có thể tồn tại trong xỉ.

Nấu chảy không hạ điểm nóng chảy bổ sung 100% antraxit ở các nồi khác nhau, với mục đích tối ưu tỷ lệ (nồng độ) của REE trong xỉ thu được và chất lượng tách kim loại-xỉ.

Thử nghiệm được thực hiện ở nhiệt độ 1700 °C ở tất cả các loại lò. Ngoài ảnh hưởng về nhiệt độ, có thể còn có các thông số chính khác ảnh hưởng đến độ nhớt của xỉ lỏng như sự có mặt của pha rắn perovskit cũng như độ kiềm và do đó ảnh hưởng đến chất lượng tách kim loại-xỉ; tuy nhiên các thử nghiệm thực nghiệm sẽ đánh giá điều này.

Các thử nghiệm khảo sát ảnh hưởng của các chất trợ dung biến đổi xỉ khác nhau (Na_2CO_3 , K_2CO_3 và borac).

Các thử nghiệm này được thực hiện ở nhiệt độ 1600°C. Theo mô phỏng FactSage, các thử nghiệm này sẽ đưa ra kết quả là nhiệt độ đường pha lỏng tương đối thấp, tuy nhiên bởi vì có thể có mặt pha perovskit rắn và xỉ có thể có tính axit, cho nên cần nhiệt độ cao hơn để giảm độ nhớt của xỉ, và đồng thời duy trì lượng gang nóng chảy được tạo ra. Các lò graphit được sử dụng bởi vì các chất trợ dung ăn mòn vật liệu chịu nhiệt.

Các thử nghiệm bổ sung được thực hiện để cải thiện độ tách kim loại-xỉ bằng cách giảm độ nhớt.

Thử nghiệm chất trợ dung Na_2CO_3 ở nhiệt độ 1700°C so với ở nhiệt độ 1600°C để đánh giá ảnh hưởng của nhiệt độ cao lên độ nhớt và độ tách kim loại và xỉ.

Thử nghiệm ở lò graphit ở nhiệt độ 1800°C, cũng khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ cao lên độ tách kim loại-xỉ.

Các thử nghiệm bổ sung được thực hiện với lượng chất trợ dung CaO được thêm vào tương đối thấp so với lượng quặng đưa vào, nằm trong khoảng từ 1 đến 7%. Các thử nghiệm này được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 1600 đến 1700°C để khảo sát ảnh hưởng của độ kiềm của xỉ lên độ tách kim loại-xỉ.

Phân bố các nguyên tố đất hiếm

Gói Pyrosim và nhiệt động học FactSage được sử dụng để đánh giá sự phân bố của các nguyên tố đất hiếm đến các sản phẩm ở bước nấu chảy. Các điều kiện sau đây được xem xét:

Các phân tích quặng trên cơ sở quặng ZKD được trình bày ở bảng 1 và bảng 2 phân tích nguyên liệu thô.

Thêm 100% cacbon hợp thức để khử Fe_2O_3 , MnO và P_2O_5 .

Để nhiệt độ vận hành là 1700°C $\text{Ce/Ce}_2\text{O}_3$ đại diện cho các nguyên tố đất hiếm/oxit trong FactSage đồng thời sử dụng ytri trong mô hình Pyrosim. Các kết quả

của dự đoán Pyrosim được trình bày ở phụ lục A. Chỉ các phân tích hóa oác kim loại và xỉ và thu hồi đối với các nguyên tố được lựa chọn được dự đoán bởi mô hình này được trình bày tóm tắt ở bảng 8 và bảng 9.

Bảng 8: Phân tích hóa học/chất lượng xỉ theo % khối lượng

Xỉ	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	TiO ₂	MnO	FeO	Y ₂ O ₃
Pyrosim	25,0	23,2	7,95	4,36	13,4	16,1	2,10	7,24
FactSage	21,3	22,3	7,54	4,13	13,7	28,7	2,33	2,93
Kim loại	Fe	Mn	P	C	Re/Y			
Pyrosim	87,0	10,2	1,59	0,312	-			
FactSage	90,1	2,21	1,48	5,78	-			

Bảng 9: Thu hồi các nguyên tố chính theo % khối lượng

Xỉ	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	TiO ₂	MnO	FeO	Y ₂ O ₃
Pyrosim	99,9	99,1	99,9	99,8	99,0	42,4	1,20	100
FactSage	85,4	95,4	95,2	94,9	91,9	76,0	1,19	-
Kim loại	Fe	Mn	P	C	Re/Y			
Pyrosim	98,5	57,6	100	0,99	1,00 ⁻⁶			
FactSage	>99,0	11,1	75,6	-				

Các dự đoán theo lý thuyết chỉ ra rằng tất cả đất hiếm có trong pha xỉ dưới dạng oxit đất hiếm. Mô hình Pyrosim cho kết quả là pha xỉ có nồng độ REE cao hơn 4 lần so với quặng, trong khi mô hình FactSage dự đoán nồng độ REE trong xỉ thấp hơn tương đối là 2,93 lần. Nồng độ REE thấp hơn được dự đoán bởi Factsage chủ yếu là do độ khử

MnO thấp hơn tương đối so với độ khử của mô hình Pyrosim. Hàm lượng Ce đo được trong kim loại FactSage là 0,000001% ở nhiệt độ 1700°C, còn chỉ ra rằng tất cả các oxit đất hiếm có trong pha xỉ. Thực tế, sự có mặt của pha AlCeO_3 rắn trong xỉ nhìn chung không ảnh hưởng đến tỷ lệ đất hiếm cuối cùng trong xỉ, nhưng lại ảnh hưởng nhiều đến độ khử MnO. Nồng độ đất hiếm thực tế trong xỉ có thể cao hơn lược dự đoán. Tỷ lệ kim loại/xỉ được dự đoán bởi Pyrosim là 1,56 trong khi tỷ lệ được dự đoán bởi FactSage là 1,46; điều này có nghĩa là trọng tải của xỉ thấp hơn tương đối so với trọng tải của kim loại được tạo ra theo (các) phương pháp này. Việc giảm trọng tải xỉ và tối ưu hóa tỷ lệ của xỉ trong REE có thể làm giảm tối thiểu các tạp chất cho nhà máy luyện kim nước, giảm tiêu thụ hàng tiêu thụ trong bước tách chiết cũng như giảm tối thiểu kích thước nhà máy và chi phí đầu tư. Các mô hình nhiệt động học này sẽ được xử lý khi dữ liệu tổng hợp của đất hiếm (hợp chất và dung dịch) có sẵn trong gói FactSage và Pyrosim.

2.1.1.3. Đánh giá độ nhớt của hỗn hợp nấu chảy chứa oxit đất hiếm

Xỉ được tạo ra chủ yếu bao gồm FeO, MnO, SiO_2 , Al_2O_3 , CaO và MgO và một phần nhỏ lên đến 13% RE_2O_3 . Khi phân tích sơ bộ độ nhớt của xỉ, phần RE_2O_3 được bỏ qua, mặc dù về mặt nhiệt động học là không chính xác. FactSage® 7.0 được sử dụng để đánh giá độ nhớt của phần hỗn hợp nấu chảy bao gồm SiO_2 , Al_2O_3 , CaO và MgO bằng cách đơn giản hóa hỗn hợp xỉ thành bốn thành phần, tức là, SiO_2 , Al_2O_3 , CaO và MgO. Giả định rằng FeO và MnO bị khử hoàn toàn, điều này sẽ tạo ra trạng thái lý tưởng. Dữ liệu FTOxid được sử dụng để tính toán đường pha lỏng của hỗn hợp nấu chảy cũng như thành phần pha của hỗn hợp nấu chảy ở nhiệt độ 1600°C. Mô đun độ nhớt từ FactSage được sử dụng để tính toán độ nhớt của chất lỏng ở nhiệt độ đường pha lỏng. Đối với việc tính toán ở nhiệt độ 1600°C, độ nhớt của phần lỏng của hỗn hợp nấu chảy được tính toán sử dụng mô đun độ nhớt trong FactSage rồi được điều chỉnh đến độ nhớt "trong suốt" của toàn bộ hỗn hợp nấu chảy sử dụng mối quan hệ Roscoe để đánh giá các chất rắn có trong hỗn hợp nấu chảy (giả định là các hạt hình cầu).

Do hiện tượng ăn mòn vật liệu chịu nhiệt khi vận hành nồi nhôm và magie oxit, xỉ nhớt có nhiệt độ đường pha lỏng cao hơn sẽ được tạo ra trong các thử nghiệm từ 1 đến 6 trong bảng 10. Trong các xỉ này, dung dịch rắn nhôm được kết tủa. Tuy nhiên, sự có mặt của FeO và nhiệt độ tăng lên sẽ làm tăng độ lỏng của các xỉ này.

Xỉ đường pha lỏng thấp hơn có nhiệt độ dưới 1600°C (khi vắng mặt oxit đất hiếm) sẽ được tạo ra trong nồi graphit; độ nhớt của các xỉ này là tương đối cao. Độ tách

kim loại và xỉ cao ở thử nghiệm 5, 14 và 15; các xỉ này có chỉ số độ nhớt thấp hơn và độ kiềm cao hơn một chút. Việc tăng độ kiềm của xỉ bằng cách bổ sung vôi sẽ giúp cải thiện hiệu suất tách xỉ-kim loại.

Bảng 10: Thành phần, nhiệt độ đường pha lỏng và kết quả tính toán độ nhớt được chuẩn hóa

Thử nghiệm	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Đường pha lỏng	Độ nhớt ở Đường pha lỏng	% Chất lỏng ở 1600°C	Độ nhớt của chất lỏng 1600°C	Độ nhớt trong suốt 1600°C	Chất rắn Có mặt
	%				°C	Poa	% khối lượng	Poa		
1	4,28	69,3	19,6	6,82	1843	1,24	56,4	11,9	109	Al ₂ O ₃
2	3,71	72,6	17,9	5,79	1872	1,03	50,1	13,1	216	Al ₂ O ₃
3	4,56	51,7	32,7	11,1	1678	6,81	87,8	17,8	27,9	Al ₂ O ₃
4	4,75	48,7	34,6	11,9	1644	10,2	93,3	17,8	22,6	Al ₂ O ₃
5	38,6	21,2	30,2	10,1	1989	0,30	81,1	1,59	3,33	MgAl ₂ O ₄ ⁺ MgO
6	8,12	37,8	38,6	15,5	1488	32,6	100	12,6	12,6	-
7	7,51	39,8	39,4	13,2	1527	30,4	100	16,2	16,2	-
8	6,99	39,8	40,2	13,0	1530	34,0	100	18,4	18,4	-
9	7,77	35,8	42,9	13,6	1469	64,7	100	19,2	19,2	-
10	7,81	35,2	42,9	14,0	1458	69,3	100	18,6	18,6	-

11	7,20	44,4	29,8	18,6	1578	8,73	100	8,81	8,81	-
12	7,46	40,0	38,2	14,3	1525	27,0	100	14,3	14,3	-
13	10,7	37,8	36,4	15,2	1547	12,3	100	8,32	8,32	-
14	10,8	41,1	29,5	18,7	1646	3,77	94,4	5,56	6,78	MgAl ₂ O ₄
15	11,2	42,8	26,4	19,6	1695	2,39	88,4	4,94	7,56	MgAl ₂ O ₄

2.1.2. Kết quả thực nghiệm

3.1.2.1. Cân bằng khối lượng và khái quát thử nghiệm

Cân bằng khối lượng toàn phần của thử nghiệm nấu chảy trong phòng thí nghiệm được trình bày ở bảng 11 và bảng 12. Các bảng này bao gồm khối lượng của các nguyên liệu thô (quặng, chất trợ dung và chất khử), xỉ và sản phẩm kim loại đối với các điều kiện khác nhau được khảo sát. Các thử nghiệm được phân nhóm theo mục tiêu cụ thể được khảo sát.

Thử nghiệm 1 đến 4 khảo sát ảnh hưởng của lượng antraxit được thêm vào lên chất lượng xỉ và nhiệt độ nóng chảy đối với các thử nghiệm được thực hiện trong nồi nhôm. Thử nghiệm 1 đến 4 cho thấy (chứng minh) rằng điểm nóng chảy của xỉ giảm khi giảm lượng antraxit được thêm vào như được dự đoán bởi FactSage. Điều kiện vận hành tối ưu có thể không được đánh giá bởi vì xỉ thu được có chứa vật liệu chịu nhiệt bị ăn mòn; hàm lượng REO có trong xỉ bị pha loãng.

Thử nghiệm 1, 5 và 6 khảo sát ảnh hưởng lên đặc tính hóa học của xỉ và hàm lượng REO có trong xỉ cuối cùng sử dụng các nồi/vật liệu chịu nhiệt khác nhau (do hiện tượng ăn mòn nồi). Thử nghiệm 1, 5 và 6 được thực hiện lần lượt ở nồi nhôm, magnesit và graphit. Việc tách kim loại-xỉ trong các thử nghiệm này cho kết quả tốt. Vật liệu chịu nhiệt tốt nhất là chất mà có độ ăn mòn thấp nhất (hoặc ít tạp chất nhất) do đầu tiên xỉ được tạo ra bởi quặng (và sau đó sẽ tạo ra nồng độ REO tối ưu trong xỉ). Ngoài ra, tốt hơn là xỉ được tạo ra còn có thể lọc được. Thử nghiệm 6 cho kết quả tốt nhất và các thử nghiệm tiếp theo đều được thực hiện ở lò graphit.

Thử nghiệm 7 đến 13 khảo sát sự ảnh hưởng của việc hạ điểm nóng chảy khác nhau lên pha xỉ được tạo ra để lọc. Các thử nghiệm này đều được thực hiện ở nôi graphit bởi vì các chất trợ dung sẽ ăn mòn vật liệu chịu nhiệt nhôm và magnesit. Ở các thử nghiệm 7 đến 13 được thực hiện ở nhiệt độ 1600°C, khối lượng kim loại và xỉ không được ghi lại và chỉ có tổng khối lượng của xỉ và kim loại. Tất cả các thử nghiệm đều kết quả thực tế rằng, không có sự phân tách kim loại-xỉ. Việc nấu chảy quặng xảy ra khi nhiệt độ đạt 1600°C theo quan sát từ sản phẩm trong nôi. Việc tách hầu như chắc chắn bị ảnh hưởng bởi độ nhớt cao của xỉ, độ nhớt này có thể dẫn đến độ kiềm thấp và xuất hiện các chất rắn. Như được thể hiện ở các kết quả FactSage ở bảng 7. Mặc dù việc thêm các chất biến đổi xỉ làm giảm nhiệt độ đường pha lỏng của xỉ, phần oxit đất hiếm trong xỉ có thể tồn tại dưới dạng chất rắn có điểm nóng chảy cao.

Thử nghiệm 14 đến 21 được thực hiện để khảo sát các điều kiện giúp cải thiện việc tách kim loại-xỉ. Thử nghiệm 14 được thực hiện ở nhiệt độ 1700°C để khảo sát sự ảnh hưởng của việc tăng nhiệt độ lên việc tách kim loại-xỉ ở các thử nghiệm có hạ điểm nóng chảy Na_2CO_3 , cụ thể là thử nghiệm 10. Thử nghiệm 15 được thực hiện ở nhiệt độ 1800°C để khảo sát sự ảnh hưởng của việc tăng nhiệt độ lên việc tách kim loại-xỉ ở thử nghiệm 6 không hạ điểm nóng chảy. Việc tách xỉ-kim loại ở thử nghiệm 14 và 15 cho kết quả tốt hơn ở thử nghiệm 10 và thử nghiệm 6 tương ứng.

Thử nghiệm 16 đến 21 có hạ điểm nóng chảy biến đổi lượng CaO để đánh giá ảnh hưởng của việc tăng độ kiềm lên hiệu suất tách kim loại-xỉ cũng như lên hiệu suất khử MnO. Các thử nghiệm này được thực hiện ở nôi graphit để đánh giá chúng với thử nghiệm 6 không hạ điểm nóng chảy. Thử nghiệm 16 đến 18 được thực hiện ở nhiệt độ 1700°C và thử nghiệm 19 đến 21 được thực hiện ở nhiệt độ 1600°C để đánh giá ảnh hưởng của độ kiềm lên nhiệt độ đường pha lỏng. Như được thể hiện ở sự cân bằng khối lượng trên bảng 12, các thử nghiệm có bổ sung chất nấu chất trợ dung này cho kết quả tách kim loại-xỉ tốt hơn nhiều. Các phân tích hóa học chỉ ra rằng độ kiềm tăng thì độ khử MnO cũng tăng. Thử nghiệm 19 đến 21 chứng minh rằng việc bổ sung CaO còn làm giảm nhiệt độ đường pha lỏng của xỉ; việc nấu chảy được thực hiện có hiệu quả hơn ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 1600°C đến 1700°C so với thử nghiệm 6 không có hạ điểm nóng chảy. Các phân tích hóa học của tất cả các thử nghiệm được thực hiện được thảo luận trong mục tiếp theo.

Bảng 11: Cân bằng khối lượng

Thử nghiệm	Quặng (g)	Antraxit (g)	Chất trợ dung				Tổng khối lượng trong (g)	Sản phẩm (g)				Tổng cộng khối lượng ra (g)	Nhiệt độ oC
			Na ₂ CO ₃	Borac	K ₂ CO ₃	Ca O		Hợp kim+xỉ	Hợp kim	Xi	Xi		
Thay đổi nhiệt độ và bổ sung antraxit													
1	100	16,0					116	76,2	40,8	35,4	39,8	114	Al 1700
2	100	14,0					114	57,4	34,5	22,9	56,6	114	Al 1700
3	100	12,5					113	81,3	36,9	44,4	31,2	114	Al 1600
4	100	11,0					111	78,0	36,5	41,5	33,0	107	Al 1600
Thay đổi nhiệt độ và nôi													
5	100	16,0					116	79,1	42,9	36,2	34,3	113	Mg 1700
6	400	60,0					460	265	158	107	192	457	G 1700
Thay đổi nhiệt độ và hạ điểm nóng chảy biến đổi xỉ													

7	200	30,0	2,67				233	146	NA	NA	87	233	G 1600
8	200	30,0	5,33				235	125	NA	NA	111	235	G 1600
9	200	30,0	13,3				243	138	NA	NA	105	243	G 1600
10	200	30,0	26,7				257	128	NA	NA	129	257	G 1600
11	200	30,0		2,67			233	123	NA	NA	109	233	G 1600
12	200	30,0			2,67		233	129	NA	NA	104	233	G 1600
13	200	30,0			26,7		257	NA	NA	NA	NA	NA	G 1600

NA - Không tách kim loại xỉ do lỗi nôi hoặc do việc tách xỉ kim loại cho kết quả kém; kim loại bị cuốn vào xỉ.

Bảng 12: Thử nghiệm bổ sung - cân bằng khối lượng

Thử nghiệm	Quặng (g)	Antraxit (g)	Chất trợ dung				Tổng khối lượng trong (g)	Sản phẩm (g)				Tổng cộng khối lượng ra (g)	Nhiệt độ oC
			Na ₂ CO ₃	Borac	K ₂ CO ₃	CaO		Hợp kim+xỉ	Hợp kim	Xỉ	Xỉ		
Thay đổi nhiệt độ và hạ điểm nóng chảy CaO để tăng độ nhớt/tách xỉ và kim loại													

14	200	30	26,7				257	127	63,4	63, 6	124	251	G 1700
15	400	60					460	249	164	85, 0	211	457	G 1800
16	100	16				0,5	116, 5	66,3	44,3	22, 0	50, 2	116, 5	G 1700
17	100	16				1,4	117, 4	67,6	43,4	24, 2	49, 8	117, 4	G 1700
18	100	16				3,2	119, 2	70,8	42,9	27, 9	48, 4	119, 2	G 1700
19	100	16				0,5	116, 5	70,8	42,1	28, 7	45, 7	116, 5	G 1600
20	100	16				1,4	117, 4	71,5	40,6	30, 9	45, 8	117, 4	G 1600
21	100	16				3,2	119, 3	74,5	42,5	32, 0	44, 8	119, 3	G 1600

2.1.2.2 Phân tích hóa học xỉ

Các phân tích hóa học xỉ được trình bày ở bảng 13 và bảng 14.

Thử nghiệm 1 đến 4: Việc tách kim loại-xỉ cho kết quả tốt. Xỉ chứa REO với nồng độ tương đối thấp bởi vì bị nhiễm tạp chất do ăn mòn nhôm từ vật liệu chịu nhiệt của nồi cũng như chứa hàm lượng FeO tương đối cao ở các thử nghiệm được thực hiện khi bổ sung lượng antraxit hợp thức thấp hơn tương đối. Độ kiềm thấp hơn 0,2. Nồng độ RE_2O_3 trong xỉ nằm trong khoảng từ 4,09 đến 6,36 %.

Thử nghiệm 5: Việc tách kim loại-xỉ cũng cho kết quả tốt. Xỉ chứa RE_2O_3 với nồng độ thấp hơn là 5,36% bởi vì bị nhiễm tạp chất của xỉ do ăn mòn MgO từ nồi MgO. Xỉ có độ kiềm tương đối cao là 0,93% và điều này đem lại ảnh hưởng tích cực lên việc

khử MnO. Nồng độ MnO trong xỉ thấp hơn nồng độ trong các xỉ ở các thử nghiệm 1 đến 4 được thực hiện ở lò nhôm.

Thử nghiệm 6: Việc tách kim loại-xỉ cho kết quả tốt. Tỷ lệ RE_2O_3 của xỉ được tạo ra ở lò graphit là 11,6% cao hơn tỷ lệ ở lò nhôm và MgO. Ở nồi graphit, không có tạp chất xỉ như được quan sát ở nồi nhôm và MgO. Việc ăn mòn nồi graphit giúp tạo ra môi trường khử dư, nhờ đó MnO được khử tốt hơn so với ở lò nhôm và MgO. Tuy nhiên, hàm lượng FeO trong xỉ quan sát được cao hơn tương đối là 3,16%. Các phân tích tạo thành sắt ở xỉ chỉ ra rằng FeO (được ghi nhận là Fe^{2+}) ở xỉ, thực tế là 2,2%. Xỉ chứa Fe được cuốn vào là 4,2%. Việc cuốn các viên kim loại siêu nhỏ vào xỉ có thể dẫn đến độ nhớt của xỉ cao hơn tương đối/nhiệt độ đường pha lỏng cao hơn như được dự đoán ở mô hình FactSage đối với hàm lượng REO cao trong xỉ. Nồng độ đất hiếm cao hơn trong xỉ có thể dẫn đến nhiệt độ đường pha chất lỏng cao hơn và lượng pha perovskit rắn (AlCeO_3) đáng kể. Giữa các thử nghiệm không hạ điểm nóng chảy khác nhau (1, 5 và 6), việc nấu chảy không hạ điểm nóng chảy ở nồi graphit được ưu tiên hơn.

Thử nghiệm 7 đến 13: Việc tách kim loại-xỉ cho kết quả kém. Các mẫu xỉ sạch được thu thập và phân tích. Nồng độ REO tương đối cao, nằm trong khoảng từ 7,13 đến 11,9%. Bởi vì các thử nghiệm này được thực hiện ở nồi graphit và do đó trong môi trường khử dư, quan sát thấy rằng hiệu suất khử sắt và mangan là tương đối cao. Lượng FeO nằm trong khoảng từ 0,19 đến 4,98%. Lượng hạt kim loại Fe bị cuốn vào xỉ nằm trong khoảng từ 2,8 đến 32,4%. Hiệu suất tách kim loại-xỉ thấp có thể là do độ nhớt của xỉ cao, điều này có thể là do độ kiềm thấp và nhiệt độ đường pha lỏng cao (bởi vì hàm lượng REO cao).

Thử nghiệm 14 và 15: Các thử nghiệm này được thực hiện để khảo sát các cách để cải thiện hiệu suất tách kim loại-xỉ. Việc tăng nhiệt độ đem lại các ảnh hưởng có lợi đến độ nhớt của xỉ và việc khử các oxit có thể khử. Dựa vào các phân tích Fe trong xỉ, thử nghiệm 14 tách kim loại-xỉ tốt hơn việc tách ở các thử nghiệm 7 đến 13 và thử nghiệm 15 tốt hơn việc tách ở thử nghiệm 6. Hàm lượng Fe trong xỉ tương đối thấp.

Thử nghiệm 16 đến 21: Việc hạ điểm nóng chảy hỗn hợp nấu chảy với vôi được khảo sát để cải thiện hiệu suất tách kim loại-xỉ. Việc tách kim loại-xỉ cho kết quả tốt ở tất cả các lượng CaO và nhiệt độ vận hành. Điều này là do độ kiềm của xỉ tăng lên bởi vì bổ sung vôi làm chất trợ dung vào hỗn hợp nấu chảy. Tỷ lệ REO trong xỉ nằm trong

khoảng từ 10,9-13,8% đối với thử nghiệm 16-18 và 8,39- 8,87% đối với các thử nghiệm 19 đến 21. Tỷ lệ REO ở thử nghiệm 19-21 được thực hiện ở nhiệt độ 1600°C thấp hơn tương đối so với tỷ lệ ở thử nghiệm 16-18, do MnO được khử tốt hơn ở nhiệt độ 1700°C so với ở nhiệt độ 1600°C. Ở nhiệt độ 1600°C, có thể tăng bổ sung antraxit để cải thiện hiệu suất khử MnO và tăng hàm lượng REO trong xỉ.

So với điều kiện không hạ điểm nóng chảy tối ưu ở thử nghiệm 6, việc bổ sung CaO là tối ưu nhất trong các thử nghiệm cho kết quả tách kim loại-xỉ tốt với tỷ lệ REO ít nhất bằng tỷ lệ trong xỉ ở thử nghiệm 6. Thử nghiệm 16 và 17 đáp ứng các yêu cầu này. Tỷ lệ REO trong xỉ lần lượt là 13,6% và 12,5% như được ghi nhận ở bảng 13. Trong các thử nghiệm này, MnO được khử tốt hơn so với ở thử nghiệm 6 do độ kiềm và nhiệt độ vận hành tăng (1700°C).

Ở quy mô thương mại lớn hơn, CaO có thể được bổ sung lên đến 3%, nhờ đó thu được lượng REO cao hơn, FeO thấp hơn, MnO thấp hơn trong xỉ cũng như vận hành lò tốt hơn, tách kim loại-xỉ tốt hơn và gần như không có kim loại bị cuốn vào xỉ. Tuy nhiên, thông số quan trọng nhất đối với phương pháp tối ưu, dù có hạ điểm nóng chảy hay không, sẽ là xỉ có dễ lọc hay không.

Bảng 13: Thành phần hóa học REE trong xỉ

Thử nghiệm	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	Tb	Th	U	REE	RE ₂ O ₃ (REO)
	ppm	Ppm	ppm	Ppm	Ppm	ppm	Ppm	Ppm	Ppm	Ppm	Ppm	Ppm	ppm	Ppm	ppm	Ppm	ppm	ppm	ppm
1	11550	20050	1790	8199	1128	279	799	389	60,3	175	17,9	118	15,4	1770	113	-	-	4,65	5,44
2	8570	14700	1360	6525	905	227	552	314	48,4	140	14,3	96,3	12,4	1320	91,5	-	-	3,49	4,09
3	14900	26500	2430	8960	1131	333	997	441	73,0	168	20,0	164	21,0	2162	101	487	201	5,84	6,84
4	13800	24400	2260	8400	1096	325	923	426	70,0	171	19,0	152	20,0	2110	100	455	184	5,43	6,36
5	12835	21064	2302	7986	1198	317	1088	472	78	205	26,3	163	22,6	5731	124	401	112	5,36	6,28
6	21601	42805	4328	19338	2327	829	1416	972	170	380	50,4	257	45,3	3904	139	-	-	9,86	11,60
7	24114	48756	4935	14227	2225	447	1572	670	112	260	38,3	208	32,2	3645	191	780	270	10,1	11,9

8	23142	46677	4742	13568	2131	431	1507	636	107	227	36,6	182	29,9	3568	181	886	289	9,72	11,4
9	20092	31385	3576	9863	1656	740	434	576	92,2	304	29,0	359	34,7	4154	160	863	277	7,35	8,61
10	17673	27398	3226	9082	1560	702	387	508	81,8	271	26,0	318	31,0	4258	146	792	250	6,57	7,69
11	22994	41985	4175	15364	2339	621	3978	653	136	287	48,3	345	52,6	4245	457	-	-	9,77	11,5
12	20453	37770	3724	13659	2059	531	3408	566	117	246	40,8	291	44,0	3731	391	-	-	8,70	10,2
13	22659	34902	3898	15130	1768	817	482	621	101	338	33	404	40	4552	185	963	309	8,59	10,1
14	28023	47152	5161	18198	2560	689	2240	961	159	418	53,7	334	46,2	4145	261	787	189	11,0	12,9
15	29459	49500	5444	19144	2685	727	2420	1048	173	456	58,3	362	49,9	4547	275	863	210	11,6	13,6
16	28970	57197	5232	15077	2335	603	1816	785	153	364	53,6	321	44,6	5015	210	986	256	11,8	13,8
17	26989	49852	4891	14067	2213	575	1726	740	146	343	50,8	305	42,0	4786	199	987	249	10,7	12,5
18	23589	43524	3593	12309	1936	500	1505	642	127	297	44,1	264	36,4	4090	172	859	245	9,26	10,9

19	19429	32083	3569	12516	1756	550	1654	698	113	292	38,8	234	32,5	2536	195	862	452	7,57	8,87
20	18381	30337	3385	11851	1670	521	1564	660	106	276	36,4	220	30,4	2420	185	894	436	7,16	8,39
21	18348	30478	3395	11848	1661	526	1595	663	106	277	36,6	221	30,8	2399	187	941	433	7,18	8,41

Bảng 14: Thành phần hóa học của các oxit kim loại khác có trong xỉ

Thử nghiệm	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	TiO ₂	V ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	MnO	FeO	Fe được cuốn vào	BI	S/A	S/M	REE	RE ₂ O ₃ (REO)
	%	%	%	%	%	%	%	%	%					%	%
1	2,86	46,3	13,1	4,56	7,47	0,09	0,07	10,30	2,45	-	0,12	0,28	4,58	4,65	5,44
2	2,49	48,7	12,0	3,88	6,47	0,14	0,10	13,20	3,10	-	0,10	0,25	4,82	3,49	4,09
3	2,40	27,2	17,2	5,82	8,81	0,23	0,07	19,10	4,09	-	0,19	0,63	7,17	5,84	6,84

4	1,92	19,7	14,0	4,81	7,49	0,21	0,08	17,40	11,00	-	0,20	0,71	7,29	5,43	6,36
5	24,8	13,6	19,4	6,51	9,52	0,09	0,07	7,37	0,98	-	0,95	1,43	0,78	5,36	6,30
6	5,24	24,4	24,9	9,97	10,5	0,10	0,08	5,81	3,16	-	0,31	1,02	4,75	9,86	11,6
7	3,94	20,9	20,7	6,95	6,85	0,30	0,11	19,50	1,75	-	0,26	0,99	5,25	10,1	11,9
8	3,53	20,1	20,3	6,59	6,13	0,23	0,10	16,50	2,08	-	0,25	1,01	5,75	9,72	11,4
9	4,84	22,3	26,7	8,45	9,05	0,11	0,09	9,07	1,70	9,28	0,27	1,20	5,52	7,35	8,61
10	4,48	20,2	24,6	8,05	5,62	0,16	0,12	15,6	4,98	32,4	0,28	1,22	5,49	6,57	7,69
11	4,23	26,1	17,5	10,9	10,3	0,13	0,18	8,12	0,19	5,82	0,35	0,67	4,14	9,77	11,4

12	4,88	26,2	25,0	9,36	6,80	0,10	0,08	7,01	1,21	17,8	0,28	0,95	5,12	8,70	10,2
13	7,56	26,8	25,8	10,8	3,47	0,11	0,09	3,49	2,96	2,80	0,35	0,96	3,41	8,59	10,1
14	7,27	27,7	19,9	12,6	7,84	0,130	0,106	7,72	3,08	-	0,42	0,72	2,74	11,0	12,9
15	7,74	29,6	18,3	13,6	4,40	0,108	0,089	4,69	1,39	-	0,45	0,62	2,36	11,6	13,6
16	6,82	25,8	13,2	14,1	5,10	0,089	0,073	1,67	3,04	-	0,54	0,51	1,94	11,8	13,8
17	6,47	24,8	13,4	16,7	4,00	0,089	0,073	1,82	5,31	-	0,61	0,54	2,07	10,7	12,5
18	5,94	21,4	16,0	19,6	5,60	0,089	0,073	2,43	4,43	-	0,68	0,75	2,69	9,26	10,9

19	5,74	19,9	22,8	10,1	11,4	0,089	0,073	5,24	4,64	-	0,37	1,15	3,97	7,57	8,87
20	4,18	17,0	21,6	11,9	9,30	0,089	0,073	5,62	9,31	-	0,42	1,27	5,17	7,16	8,39
21	5,46	19,1	22,7	16,7	8,50	0,089	0,073	3,41	4,52	-	0,53	1,19	4,16	7,18	8,41

Lượng vết của CoO, NiO, CuO, ZnO, PbO <0,01% S=SiO₂; A=Al₂O₃; M=MgO

2.1.2.3. Ảnh hưởng của vật liệu chịu nhiệt lên tỷ lệ REO và chất lượng xỉ

Như được thể hiện trên bảng 13 và bảng 14, nồng độ REO trong pha xỉ thay đổi trong khoảng từ 4,09 đến 13,80%, phụ thuộc vào điều kiện nấu chảy. Ở nhiệt độ cao nhất, tổng lượng nguyên tố đất hiếm trong xỉ cao hơn khoảng 5 lần so với nồng độ ở trong quặng, đây là một bước cải tiến đáng kể. Hiện tượng ăn mòn hóa học xảy ra mạnh ở nồi nhôm và vẫn đáng kể ở nồi MgO. Do đó, xỉ có nồng độ REO tương đối thấp được tạo ra trong thử nghiệm được thực hiện ở nồi nhôm và magesit, trong khi đó xỉ có nồng độ REO cao hơn được tạo ra trong thử nghiệm được thực hiện ở nồi graphit (thử nghiệm 6-21). Mức độ ăn mòn nồi còn được đánh giá và xác nhận bằng cách so sánh tỷ lệ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ và SiO_2/MgO trong xỉ để tỷ lệ ban đầu trong quặng như được thể hiện lần lượt ở bảng 14 và bảng 2.

Do mức độ ăn mòn hóa học, tỷ lệ REO của xỉ được tạo ra ở nồi nhôm và MgO bằng khoảng một nửa tỷ lệ REO của xỉ được tạo ra ở nồi graphit. Fig.8 thể hiện lượng Al_2O_3 và MgO liên quan trong xỉ đối với thử nghiệm 1, 5 và 6; hoặc ở nồi magesit, nhôm và graphit.

Dựa vào việc đánh giá các ảnh hưởng của hiện tượng ăn mòn nồi lên chất lượng xỉ, vật liệu trên cơ sở cacbon được đề xuất để giảm thiểu việc nhiễm tạp chất ở xỉ và do đó tăng tỷ lệ REO ở xỉ đến mức tối đa. Việc vận hành lò với đường đông lạnh có thể còn đạt được các kết quả tương tự như việc nấu chảy ở lò cacbon; điều này được đề xuất và được áp dụng ở các lò cấp độ lớn.

Việc tạo ra xỉ có tỷ lệ REO cao và làm giảm lượng tạp chất có hại trong xỉ là rất quan trọng bởi vì việc này sẽ làm giảm lượng các chất phản ứng cần sử dụng trong các chu trình luyện kim nước và sau cùng là làm giảm kích thước nhà máy và chi phí, và sẽ có tác động có lợi đến kinh tế.

3.1.2.4. Chất lượng hợp kim

Thành phần hợp kim sắt được tạo ra được trình bày ở bảng 15. Hợp kim sắt-mangan được bão hòa cacbon được tạo ra từ các thử nghiệm này. Trong hiện tượng ăn mòn, tốt hơn là sắt được khử so với mangan. Sắt hầu như được khử hoàn toàn ở các điều kiện được khảo sát. Thành phần hợp kim dường như có liên quan mạnh mẽ đến mức độ khử mangan. Ví dụ, việc tăng mức độ khử mangan làm tăng hàm lượng mangan trong hợp kim đồng thời làm giảm nồng độ sắt bằng cách pha loãng.

Mangan oxit là tạp chất không mong muốn trong bước lọc, dẫn đến làm tăng lượng axit cần dùng, việc khử hợp kim trong bước nấu chảy nên được tối ưu hóa. Việc khử mangan oxit bị ảnh hưởng bởi lượng chất khử được thêm vào, nhiệt độ và độ kiềm của xỉ. Trong các thử nghiệm nôi graphit được bổ sung CaO, MnO thậm chí còn được khử tốt hơn do độ kiềm của xỉ cao hơn. Không có sự khác nhau đáng kể trong việc khử FeO và MnO đối với thử nghiệm 5 được thực hiện ở nôi magesit so với các kết quả đạt được ở nôi graphit có bổ sung CaO.

Bảng 15: Phân tích hợp kim

Thử nghiệm	Si	Ti	V	Mn	Cr	Cu	Ni	Ca	Fe	Mg	Al	P	C
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
1	0,75	0,25	0,15	7,10	0,08	0,03	0,16	0,18	88,5	0,04	0,60	0,72	1,55
2	0,03	0,05	0,04	1,06	0,04	0,02	0,10	0,11	96,8	0,02	0,39	0,71	0,60
3	0,61	0,14	0,03	0,86	0,04	0,02	0,04	0,07	94,0	0,02	0,43	3,42	0,35
4	0,47	0,03	0,01	0,14	0,02	0,02	0,06	0,01	96,1	0,01	0,08	3,01	0,08
5	2,61	0,71	0,12	11,9	0,05	0,02	0,04	0,05	79,5	0,05	0,14	0,72	4,08
6	3,30	0,35	0,10	10,1	0,05	0,05	0,05	0,05	81,2	0,05	0,14	0,83	3,77
7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

[illegible]

19	1,72	0,39	0,13	11,4	0,04	0,05	0,04	0,09	81,5	0,04	0,26	0,69	3,68
20	1,72	0,38	0,12	11,4	0,04	0,04	0,04	0,07	81,6	0,02	0,26	0,72	3,55
21	1,47	0,49	0,12	11,9	0,03	0,10	0,03	0,05	81,1	0,02	0,11	0,72	3,85

Cacbon và phospho trong kim loại

Hợp kim sắt-mangan cacbon bão hòa được tạo ra trong các thử nghiệm nấu chảy ở nôi. Lượng P cao nhất thu được là ở thử nghiệm 3 và 4. Các thử nghiệm này được thực hiện ở nhiệt độ tương đối thấp và antraxit được bổ sung theo công thức ít hơn lượng hợp thức. Do đó, lượng kim loại được tạo ra thấp hơn đồng thời P_2O_5 hầu như được khử hoàn toàn trong hợp kim.

Hỗn hợp kim loại được tạo ra từ xỉ tối ưu được xem là hỗn hợp kim loại tối ưu. Kim loại tối ưu được tạo ra trong thử nghiệm 6, 16 và 17. Dựa vào các công thức này, thành phần tối ưu của hợp kim được tạo ra từ mẫu quặng Zandkopsdrift này sẽ là: 75-79 % Fe, 10-12,5 % Mn, 2-4 % C, 3-6 % Si và 0,7-1,3 % P. Lượng mangan trong hợp kim nằm trong khoảng lượng mangan của thép thương mại là từ 11-13% Mn.

2..1.2.5. Tỷ lệ kim loại/xỉ

Tỷ lệ kim loại/xỉ được trình bày ở bảng 16, được tính toán chỉ cho các thử nghiệm cho kết quả tách xỉ-kim loại tốt. Các kết quả này được so sánh với các giá trị lý thuyết của tỷ lệ kim loại/xỉ được tính bằng Pyrosim và FactSage (trong mục 3.1.1.2). Các tỷ lệ này có thể được sử dụng để đánh giá mức độ nhiễm tạp chất của xỉ do ăn mòn nôi, mức độ khử so với dự đoán và khối lượng kéo của REE chứa xỉ so với quặng.

Bảng 16: Tỷ lệ kim loại/xỉ

Thử nghiệm	Antraxit (%)	Hợp kim (g)	Xỉ (g)	Kim loại/xỉ	Nôi	Nhiệt độ °C
Pyrosim	100	49,0	30,0	1,56		1700
FactSage	100	45,1	30,8	1,46		1700
1	100	40,8	34,0	1,20	Al	1700
2	90	34,5	22,9	1,51	Al	1700
3	80	36,8	40,5	0,91	Al	1600

4	70	36,5	41,5	0,88	Al	1600
5	100	42,9	35,2	1,22	Mg	1700
6	100	158	107	1,48	G	1700
7-13	100	-	-	-	G	1700
14	100	63,4	63,6	0,997	G	1700
15	100	164	85,0	1,94	G	1800
16	100	44,3	22,0	2,01	G	1700
17	100	43,4	24,2	1,79	G	1700
18	100	42,9	27,9	1,54	G	1700
19	100	42,1	28,7	1,47	G	1600
20	100	40,6	30,9	1,31	G	1600
21	100	42,5	32,0	1,33	G	1600

Trong thử nghiệm 3 và 4 có bổ sung antraxit ít hơn lượng hợp thức, tỷ lệ kim loại/xỉ ở các điều kiện nấu chảy không hạ điểm nóng chảy tương đối thấp do sự có mặt của FeO và MnO không được khử trong xỉ và do hiện tượng ăn mòn nồi đáng kể, làm tăng thể tích xỉ.

Các thử nghiệm không hạ điểm nóng chảy sử dụng nồi graphit đạt được tỷ lệ cao hơn. Đạt được tỷ lệ cao như vậy là do các yếu tố sau: bổ sung tối thiểu chất trợ dung, không xuất hiện hiện tượng ăn mòn nồi và tăng khử MnO trong hợp kim.

Tỷ lệ kim loại/xỉ đo được trong thử nghiệm 6 là 1,48; tỷ lệ này gần với giá trị được dự đoán bởi mô hình Pyrosim và FactSage. Thử nghiệm 15 là thử nghiệm lặp lại của thử nghiệm 6 ở nhiệt độ cao, thu được tỷ lệ là 1,94. Tỷ lệ ở thử nghiệm 15 là tỷ lệ cao nhất bởi vì việc tách kim loại và xỉ cũng như việc khử MnO cho kết quả tốt hơn.

Tỷ lệ kim loại/xỉ cao hơn tương đối so với thử nghiệm 6, 16 đến 21, tỷ lệ này giảm cùng với việc tăng bổ sung CaO. Như được trình bày trong mục 3.1.2.1, việc thêm vôi giúp thúc đẩy quá trình khử MnO, cải thiện hiệu suất tách kim loại-xỉ và pha loãng xỉ. Các kết quả tỷ lệ kim loại/xỉ này ủng hộ cho các khuyến nghị sau đây:

Đối với mục đích tạo ra nguyên liệu xỉ có nồng độ REO cao hơn, tỷ lệ kim loại/xỉ phải cao hơn bằng cách giảm tối thiểu hiện tượng ăn mòn nồi hoặc việc xỉ bị nhiễm tạp chất là vật liệu của nồi. Điều có thể thực hiện bằng cách sử dụng lò trên cơ sở cacbon hoặc bằng cách phát triển đường đông lạnh của nồi trong khi vận hành.

2.1.2.6. Thu hồi xỉ và kim loại

Việc thu hồi REE và oxit kim loại ở pha xỉ được trình bày lần lượt ở bảng 18 và bảng 20. Việc thu hồi hợp kim được trình bày ở bảng 20. Việc thu hồi chỉ tính toán đối với các thử nghiệm cho hiệu suất tách xỉ-kim loại tốt.

Thu hồi xỉ

Oxit đất hiếm ổn định ở điều kiện khử sắt oxit. Các thử nghiệm từ 6 đến 21 được thực hiện ở lò graphit cho hiệu suất thu hồi REE nằm trong khoảng từ 80 đến 100%. Các thử nghiệm này và các thử nghiệm cụ thể khác cho hiệu suất tách sạch kim loại và xỉ đã chứng minh rằng tất cả các oxit đất hiếm sẽ có trong pha xỉ ở điều kiện nấu chảy được khảo sát.

Sự phân bố đất hiếm trong dòng sản phẩm được tính toán dựa vào phân tích REE và khối lượng xỉ và kim loại được tạo ra. Nồng độ TREEs trong hợp kim được lựa chọn là rất thấp như được trình bày ở bảng 17.

Nên lưu ý rằng, FeO và MnO được giảm đáng kể khi xỉ có độ kiềm cao. Điều này được thể hiện cụ thể ở các thử nghiệm từ 16 đến 21 có hạ điểm nóng chảy là CaO. Việc thu hồi FeO ở xỉ trong tất cả các thử nghiệm đều thấp dưới 3%, điều này chỉ ra rằng FeO được khử một cách có hiệu quả trong tất cả các thử nghiệm dù ở một số thử nghiệm, hiệu suất tách kim loại/xỉ thấp. Tuy nhiên gần khoảng 40% MnO không được khử ở lại trong xỉ.

Bảng 17: Phân tích REE của hợp kim được lựa chọn

Thử nghiệm	Ce	Dy	Er	Gd	La	Nd	Pr	Sc	Sm	Tm	Y	Yb	Th	U
	ppm	Ppm	ppm	Ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
6	250	5,26	1,96	15,9	143	123	31,3	17,8	1,32	10,7	1,18		6,95	50,10
16	155	2,80	1,49	7,00	98,9	59,2	18,3	66,4	8,22	1	15,4	1	8,65	31,5
17	49,8	1	1	2,16	25,1	18,1	5,50	41,3	2,63	1	5,68	1	6,10	30,4
18	48,7	1,49	9,75	11,2	27,3	14,6	5,80	1	1,96	2,50	11,6	6,98	6,35	24,9

Bảng 18: Thu hồi REE ở pha xỉ

Thứ nhị m	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu)	Y	Tb	REO/Re ₂ O ₃
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%						
1	57,4	60,2	49,6	67,2	86,3	80,7	76,2	80,6	55,0	61,7	47,8	53,4	50,9	62,6	95,0	62,7
2	41,2	42,7	36,4	51,8	67,0	63,4	51,0	62,8	42,7	47,6	36,9	42,1	39,8	45,2	74,7	45,5
3	88,1	94,7	80,1	87,4	103	115	113	107	79,2	70,4	63,5	88,3	82,8	91,1	101	93,8
4	83,6	89,3	76,3	84,0	102	116	107	107	77,8	73,4	61,8	83,8	80,8	91,0	103	89,3
5	66,1	65,4	66,1	67,7	94,8	94,9	107	101	73,4	74,8	72,7	76,4	77,5	210	109	74,8
6	84,3	101	94,1	125	140	188	106	158	122	105	106	91,1	118	108	92,2	105

7-13	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
14	130	132	134	140	183	186	200	186	135	138	134	141	143	137	206	139
15	91,5	92,8	94,2	98,1	128	131	144	136	98,3	100	97,2	102	103	101	145	98,1
16	93,1	111	93,7	80,0	116	113	112	105	90,4	82,8	92,4	94,0	95,7	115	114	103
17	95,5	106	96,4	82,1	121	118	117	109	94,5	86,0	96,5	98,1	99,1	121	119	103
18	96,2	107	81,6	82,8	122	119	118	109	94,9	86,0	96,5	98,0	99,1	119	119	103
19	81,5	81,3	83,4	86,6	113	134	133	122	86,6	86,9	87,4	89,4	91,0	75,8	139	86,2
20	83,0	82,7	85,2	88,3	116	137	136	124	88,0	88,4	88,3	90,4	91,5	77,8	142	87,8
21	85,8	86,1	88,5	91,4	120	143	143	129	91,3	91,7	91,9	94,2	95,9	79,9	149	91,1

Bảng 19: Thu hồi oxit

Thử nghiệm	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	TiO ₂	V ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	MnO	FeO
	%	%	%	%	%	%	%	%	%
1	60,9	196	49,3	45,2	64,2	26,1	81,3	32,3	1,64
2	51,3	200	43,5	37,1	53,8	38,4	107	39,9	2,01
3	60,9	137	77,1	68,6	90,1	80,8	96,8	71,2	3,26
4	49,9	101	64,1	58,1	78,5	76,4	103	66,5	9,01
5	546	59,6	75,5	66,7	84,7	27,0	84,2	23,9	0,68
6	87,6	81,1	73,4	77,6	70,8	21,9	68,2	14,3	1,66
7-13	-	-	-	-	-	-	-	-	-
14	145	110	70,0	117	63,1	35,4	110	22,6	1,93
15	103	78,3	43,1	84,0	23,6	19,8	61,8	9,17	0,58
16	94,0	70,6	32,0	91,0	28,5	16,9	52,6	3,37	1,32
17	98,0	74,6	35,7	117	24,3	18,6	57,9	4,05	2,53
18	104	74,2	49,3	159	39,2	21,4	66,7	6,23	2,43

19	103	71,2	72,2	84,0	82,7	22,0	68,7	13,8	2,62
20	80,9	65,4	73,8	107	73,0	23,7	73,9	16,0	5,70
21	109	76,0	80,2	155	68,4	24,6	76,6	10,0	2,84

Bảng 20: Thu hồi kim loại

Thử nghiệm	Si (%)	Ti (%)	V (%)	Mn (%)	Cr (%)	Cu (%)	Ni (%)	Ca (%)	Fe (%)	Mg (%)	Al (%)	P (%)
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
1	7,20	4,22	91	34,4	149,3	24,5	126	2,99	101	1,84	5,71	22,5
2	0,204	0,713	21,1	4,34	71,0	16,6	69,0	1,55	94,0	0,752	3,16	18,7
3	5,02	2,06	16,0	3,56	59,9	11,8	30,6	1,02	92,0	0,795	3,52	91,2
4	4,05	0,416	5,60	0,61	36,7	14,6	42,3	0,07	98,7	0,190	0,687	84,1
5	26,5	12,9	79,1	60,5	102,7	19,7	30,0	0,87	91,2	2,23	1,41	23,6
6	30,8	5,84	58,9	47,5	94,6	39,6	39,6	0,81	86,8	2,05	1,30	25,1

7-13	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
14	18,9	12,8	63,2	51,6	121	3,17	21,5	1,68	67,5	2,63	1,79	17,6
15	7,60	11,6	69,3	58,3	157	21,3	31,2	3,18	93,4	3,83	3,28	22,9
16	47,7	6,90	65,3	65,3	112	44,3	44,3	1,75	98,7	2,30	2,66	42,8
17	58,8	13,0	79,9	57,7	152	43,4	43,4	2,30	93,8	2,25	2,96	41,6
18	50,3	12,7	79,0	59,1	103	42,9	42,9	2,27	91,6	2,23	2,02	42,5
19	17,1	6,90	80,8	57,0	72,5	38,3	30,7	1,57	96,5	1,51	2,53	22,3
20	16,5	6,50	74,8	55,0	85,5	33,3	29,2	1,21	93,2	0,97	2,48	22,4
21	14,8	8,80	78,3	60,1	61,0	85,0	27,2	0,83	97,0	0,75	1,10	23,3

Thu hồi Fe, P và Mn ở pha xỉ

Như được trình bày ở bảng 20, việc thu hồi Fe ở hợp kim được tính toán trên cơ sở hàm lượng của nguyên tố này trong nguồn nguyên liệu nằm trong khoảng từ 86% đến 98%. Điều này còn chỉ rằng trong các thử nghiệm được thực hiện, FeO được khử một cách có hiệu quả dù trong một số thử nghiệm, hiệu suất tách kim loại/xỉ thấp.

Việc thu hồi P ở kim loại là cao nhất khi bổ sung ít antraxit nhất và thấp nhất khi bổ sung nhiều antrixit nhất và khi ở nhiệt độ cao.

Tuy nhiên, trong thử nghiệm 16 được thực hiện ở lò graphit ở nhiệt độ 1700 °C, hạ điểm nóng chảy là CaO với hàm lượng 1% trong công thức nấu chảy, lượng REE cao nhất ở pha Ca-silicat, thấp nhất ở pha CaAl và Ca-silicat giàu Ba như được thể hiện ở Fig.12. Phân bố xỉ này tương tự như phân bố ở thử nghiệm 6.

Kết luận về các thử nghiệm nấu chảy

Thử nghiệm trong phòng thí nghiệm đã chứng minh rằng việc nấu chảy quặng ZKD có thể được thực hiện mà không cần hạ điểm nóng chảy ở nhiệt độ khoảng 1700°C. Tuy nhiên nhiệt độ nấu chảy có thể được giảm xuống khoảng 1600°C khi hạ điểm nóng chảy.

Việc nấu chảy không hạ điểm nóng chảy ở các loại nôi khác nhau chứng minh rằng graphit hoặc vật liệu chịu nhiệt trên cơ sở cacbon nên được sử dụng bởi vì các vật liệu này làm giảm tối thiểu hiện tượng nhiễm tạp chất (pha loãng) sản phẩm xỉ và do đó thu được nồng độ REE trong xỉ cao hơn. Việc vận hành lò theo đường đông lạnh là có hiệu quả, tuy nhiên cần ngăn chặn hiện tượng ăn mòn nôi.

Việc hạ điểm nóng chảy là bổ sung tối thiểu vôi từ 1 đến 7 % so với quặng được khảo sát. Điều này giúp tách sạch kim loại/xỉ cũng như thúc đẩy quá trình MnO. Việc bổ sung một lượng tối thiểu CaO (1-3%) được đề xuất để giảm thiểu lượng axit cần dùng trong bước lọc; điều này sẽ làm tăng lượng MnO được khử đồng thời tăng tỷ lệ REO trong xỉ.

Bởi vì ảnh hưởng của RE_2O_3 lên xỉ về phương diện hóa học không được biết rõ, đặc biệt là các ảnh hưởng khi có mặt pha perovskit rắn trong xỉ nấu chảy, còn nhiều công việc cần làm trong lĩnh vực này.

2.2 Lọc

Các mẫu xỉ được tạo ra trong các thử nghiệm nấu chảy được lọc để xác định khả

năng lọc các nguyên tố đất hiếm. Dưới đây liệt kê ba phương pháp lọc để tìm ra cách kinh tế nhất được sử dụng:

1. Sấy axit,
2. Crackinh natri hydroxit rồi lọc HCl,
3. Lọc HCl trực tiếp

3.2.1 Sấy axit và lọc axit

Xi được sử dụng trong các thử nghiệm lọc sấy axit được tạo ra ở lò 100 kVA trong thử nghiệm 25 ở lò nôi nhôm. Xi này được bão hòa với Al_2O_3 (do hiện tượng ăn mòn nôi), có nồng độ TREE thấp và hàm lượng MnO cao. Thành phần xi như REE và các nguyên tố kim loại khác được thể hiện lần lượt ở bảng 25 và bảng 26. La và Ce là các nguyên tố REE chính có mặt trong chất rắn nguyên liệu, trong 70% tổng lượng nguyên tố đất hiếm (TREE) thì chiếm khoảng 3,76%. Các tạp chất chính trong mẫu là Fe, Mn, Si, Mg, Ca và Al.

3.2.1.2. Quy trình sấy axit

Cho xi tiếp xúc với một lượng H_2SO_4 (98% (m/m)) được xác định trước. Cân hỗn hợp axit và xi rồi chuyển đến khay sấy. Cho xi tiếp xúc với axit được sấy trong lò ở nhiệt độ thử nghiệm cụ thể. Ở cuối giai đoạn sấy, cân các mẫu trước khi lọc nước.

Lọc nước các mẫu được đã sấy để hòa tan các sulphat đất hiếm; nước khử ion được sử dụng làm lixiviant. Lọc nước trong thời gian lưu lại là 2 giờ, với tỷ trọng chất rắn là 20% (m/m). Tại cuối thử nghiệm, lọc toàn bộ chất trong lò phản ứng. Xác định thể tích dịch lọc và cân bã không được rửa ướt. Đầu tiên rửa bã đã được cân ba lần với nước được điều chỉnh pH rồi rửa với nước khử ion ở tỷ lệ 1:5 (tức là, 1 kg mẫu trên 5 L nước khử ion).

3.2.2 Crackinh NaHO và lọc nước

3.2.2.1 Quy trình crackinh kiềm

Crackinh mẫu xi với 50% natri hydroxit (NaOH), trong khoảng thời gian 4 giờ, ở nhiệt độ 140°C và tỷ trọng chất rắn ban đầu là 20 % (m/m). Tại cuối thử nghiệm, pha loãng toàn bộ huyền phù với nước khử ion rồi lọc. Sau đó nhào lại bã ướt đã lọc một lần với nước khử ion để loại bỏ Na bị cuốn vào và sấy khô trong lò qua đêm trước khi lọc nước. Xác định chất lọc và phân bã rồi phân tích REE và các kim loại kiềm.

Phần bã từ thử nghiệm crackinh kiềm được sử dụng làm nguyên liệu trong bước lọc nước. Thử nghiệm lọc nước được thực hiện để rửa Na bị cuốn vào trong mẫu. Sau đó lọc phần bã được rửa từ thử nghiệm lọc nước. Thực hiện lọc HCl để hòa tan REE hydroxit và thu hồi chúng ở dạng clorit. Thực hiện một thử nghiệm sử dụng glucoza làm chất khử và một thử nghiệm khác không có chất khử. Mục đích của việc bổ sung glucoza vào huyền phù là làm giảm Ce (IV) để cải thiện hiệu suất lọc REE khác trong mẫu. Bổ sung một lượng hợp thức glucoza trước khi đạt 120% hợp thức trên tổng lượng Ce trong nguồn nguyên liệu. Tất cả các thử nghiệm được thực hiện ở nhiệt độ 40°C, giá trị pH đích là 1,5 giờ trong khoảng thời gian 4 giờ.

3.2.3 Lọc HCl trực tiếp

Nghiền xỉ rồi tạo huyền phù trong dung dịch HCl ((16% (m/m) hoặc 32% (m/m), để đạt được tỷ trọng chất rắn đích (10% và 20%) và khuấy. Sau đó tăng nhiệt độ lên 60°C. Sau 3 giờ phản ứng, lọc hỗn hợp và xác định khối lượng phần bã không được rửa ướt. Cân phần bã lọc, rồi tái huyền phù và rửa ba lần, ban đầu rửa với nước khử ion được axit hóa (nước khử ion được axit hóa đến độ pH của huyền phù) rồi rửa với nước khử ion. Rửa phần bã lần thứ nhất với tỷ lệ khối lượng dung dịch rửa/ khối lượng phần bã ướt là 1:1 và rửa lần thứ hai và thứ ba với tỷ lệ khối lượng dung dịch rửa/ khối lượng phần bã ướt là 5:1.

Kết luận và đề xuất

Nhiệt độ vận hành

Bước nấu chảy có hiệu suất cao tạo ra xỉ và kim loại sạch; do đó hai sản phẩm được tách sạch. Mức độ tách được đánh giá bằng mắt thường ở các sản phẩm trong nồi được hóa rắn. Dù không tính đến hiệu suất phản ứng và động học cũng như lượng hạt kim loại bị cuốn vào xỉ, quan sát này là rất quan trọng trong việc đánh giá hiện tượng ăn mòn mới. Việc tách sạch có thể đạt được ở nhiệt độ lớn hơn hoặc bằng 1700°C và trong các thử nghiệm nấu chảy có hạ điểm nóng chảy của quặng Zandkopsdrift nhận được. Tuy nhiên, việc tách sạch cũng được quan sát thấy ở nhiệt độ 1600°C ở các thử nghiệm nấu chảy có hạ điểm nóng chảy.

Bổ sung chất khử và chất trợ dung

Việc bổ sung antraxit hợp thức được thực hiện để giảm FeO và MnO. FeO dư trong xỉ có dưới 3% có thể đạt được ở hầu hết các thử nghiệm nấu chảy đồng thời lượng

MnO có thể được khử đáng kể trong xỉ có độ kiềm tương đối cao (được bổ sung vôi).

Nhiệt độ nấu chảy giảm do giảm bổ sung chất khử (tăng hàm lượng FeO trong xỉ). Tuy nhiên quy trình này làm loãng xỉ REE.

Tỷ lệ và thu hồi đất hiếm trong xỉ và thông số nồng độ

Tổng lượng nguyên tố đất hiếm là khoảng 11,8% trong xỉ đạt được trong các thử nghiệm nấu chảy được thực hiện ở lò graphit. Đây là các thử nghiệm gần như không xảy ra hiện tượng nhiễm tạp chất trong xỉ do vật liệu chịu nhiệt. Trong các trường hợp này, đạt được tỷ lệ nồng độ là 5 (từ tỷ lệ quặng/ tỷ lệ xỉ) với khối lượng kéo là 20-30%.

Hiện tượng ăn mòn mạnh nồi nhôm và magesit được quan sát thấy có ảnh hưởng đánh kể lên tỷ lệ REE của sản phẩm xỉ cuối cùng. Tỷ lệ REE trong xỉ gần như bằng một nửa tỷ lệ đạt được ở lò graphit.

Dựa vào phân bố REE trong dòng sản phẩm và các kết quả cân bằng khối lượng của thử nghiệm nấu chảy ở nôi, hơn 95% đất hiếm được thu hồi từ xỉ.

Chất lượng hợp kim sắt và thu hồi Fe và Mn từ kim loại

Hợp kim sắt-mangan chứa khoảng 75% Fe, 15%Mn, 5%C, 2,5% Si và 0,7% P và được tạo ra. Cụ thể, bởi vì hàm lượng P cao, việc tinh sạch hợp kim này hoặc làm giàu hợp kim này có thể được yêu cầu để sử dụng trong công nghiệp thép. Việc loại bỏ P nên được khảo sát cũng như sử dụng hợp kim này vào các ứng dụng khác như sản xuất thiết bị tách đặc.

Hơn 95% Fe được thu hồi từ kim loại trong hầu hết các điều kiện được khảo sát. Việc khử MnO được cho là bị ảnh hưởng chủ yếu bởi độ kiềm và nhiệt độ của xỉ. Khoảng từ 4 đến 10% Mn bị khử từ kim loại trong điều kiện xỉ axit đồng thời bổ sung vôi làm chất trợ dung (tăng độ kiềm), lên đến khoảng 60% được khử từ kim loại. Như mong đợi, việc bổ sung vôi được cho là làm tăng đáng kể hiệu suất khử MnO từ hợp kim.

Ảnh hưởng của oxit đất hiếm lên hóa học xỉ

Thử nghiệm được tiến hành bằng cách xem xét Ce / Ce₂O₃, thấy rằng việc bổ sung các oxit đất hiếm vào xỉ nấu chảy trong các điều kiện cụ thể được khảo sát sẽ làm tăng nhiệt độ và độ nhớt của chất lỏng. FactSage dự báo việc tạo thành pha perovskit, pha này sẽ tăng khi tỷ lệ đất hiếm trong xỉ tăng. Pha perovskit là oxit đất hiếm nhôm-silicat rắn ổn định ở nhiệt độ 2000°C.

Tách kim loại/xỉ

Trong phạm vi hiện tượng ăn mòn này, đặc tính hóa học và nhiệt độ xỉ góp phần làm tăng đáng kể hiệu suất tách kim loại/xỉ. Hiệu suất tách tốt hơn ở độ kiềm cao hơn hoặc nhiệt độ cao hơn hoặc bằng 1700 °C. Các điều kiện này ảnh hưởng tích cực đến hiệu suất khử mangan.

4.2 Lọc

Hiệu suất lọc đạt 90% khi lọc axit clohydric trực tiếp; tất cả các phương pháp lọc khác đều cho kết quả hiệu suất dưới 60%.

Tính khả thi về mặt kinh tế của quy trình được thể hiện trên lưu đồ đính kèm phụ thuộc vào việc khai thác và chi phí điện và tổng tỷ lệ nguyên tố đất hiếm của quặng 10. Đặc tính của nồi lò được sử dụng trong bước nấu chảy 14 có thể có ảnh hưởng đến phương pháp theo sáng chế về khía cạnh kỹ thuật và kinh tế. Nếu nồi graphit được sử dụng thì sau đó xỉ 20 không cần phải hạ điểm nóng chảy và việc lọc HCl trực tiếp từ xỉ không được hạ điểm nóng chảy có thể bị ảnh hưởng. Các thử nghiệm cho thấy rằng tổng hiệu suất lọc nguyên tố đất hiếm nằm trong khoảng từ 93% đến 96%, ở các lượng axit khác nhau. Ngoài ra, các thử nghiệm này cũng chứng minh được việc lọc HCl trực tiếp từ xỉ là thích hợp hơn việc sấy axit và crackinh kiềm (NaOH). Hiệu suất tách chiết các nguyên tố đất hiếm nhẹ bao gồm La, Ce, Nd và Pr cũng thấp hơn khi xỉ được xử lý với chất trợ dung trước khi lọc.

Tác dụng của bước hạ điểm nóng chảy là ở chỗ nhiệt độ nấu chảy có thể được giảm xuống trong khoảng từ 1700° đến 1600°C. Việc sử dụng nồi chịu nhiệt graphit hoặc trên cơ sở cacbon được ưu tiên bởi vì nồi này giúp làm giảm tạp chất của sản phẩm xỉ và nhờ đó đạt được độ cô đặc nguyên tố đất hiếm trong xỉ cao hơn. Cần lưu ý rằng do ảnh hưởng của hiện tượng ăn mòn hóa học, tỷ lệ oxit đất hiếm của xỉ được tạo ra trong nồi nhôm hoặc trong nồi MgO thấp hơn tương đối so với xỉ được tạo ra trong lò graphit. Thực tế, khi sử dụng nồi graphit, hầu như không thu được tạp chất xỉ.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp xử lý quặng chứa đất hiếm giàu sắt bao gồm bước nấu chảy nhiệt cacbon quặng để tạo ra xỉ, bước nấu chảy được điều chỉnh để kiểm soát lượng FeO dư trong xỉ để nằm trong khoảng từ 0,19% đến 4,98% khối lượng bằng cách thêm ít nhất một chất trợ dung và điều hòa xỉ thông qua việc làm lạnh có kiểm soát để khử các oxit sắt và mangan trong quặng thành gang chứa ít mangan trong pha kim loại, để cô đặc các khoáng vật oxit đất hiếm ở các loại có thể lọc trong xỉ, trong đó xỉ, sau khi hóa rắn, được nghiền đến kích thước 35 micromet, và xỉ đã nghiền được lọc trong axit clohydric để tách chiết các khoáng vật oxit đất hiếm từ xỉ đã nghiền.
2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó phương pháp này bao gồm bước bổ sung chất khử trong bước nấu chảy điều chỉnh lượng FeO dư, nhờ đó đạt được lượng khử sắt nằm trong khoảng từ 95,02% đến 98,81% khối lượng.
3. Phương pháp theo điểm 1 hoặc 2, trong đó bước bổ sung ít nhất một chất trợ dung trong bước nấu chảy được thực hiện để thúc đẩy quá trình phá vỡ liên kết giữa các pha spinen, các loại oxit đất hiếm và các pha khác trong xỉ được lọc sau đó.
4. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó bước nấu chảy quặng được thực hiện bằng cách sử dụng nồi graphit hoặc nồi làm bằng vật liệu chịu nhiệt trên cơ sở cacbon.
5. Phương pháp theo điểm 3, trong đó ít nhất một chất trợ dung được chọn từ nhóm bao gồm vôi, Na_2CO_3 , K_2CO_3 và borac.
6. Phương pháp theo điểm 1 hoặc 2, trong đó phương pháp này bao gồm bước tăng lượng FeO dư trong xỉ để giảm nhiệt độ vận hành và giảm sự tạo thành perovskit trong xỉ.
7. Phương pháp theo điểm 1, trong đó phương pháp này bao gồm bước hạ điểm nóng chảy hỗn hợp nấu chảy với vôi hoặc CaO để thúc đẩy quá trình khử MnO.

