



(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)



1-0040249

(51)⁷ C22B 59/00; C22B 7/00; C22B 3/10

(13) B

(21) 1-2018-01097

(22) 25/08/2016

(86) PCT/JP2016/074891 25/08/2016

(87) WO/2017/034009 02/03/2017

(30) 2015-167079 26/08/2015 JP; 2016-064774 28/03/2016 JP

(45) 25/06/2024 435

(43) 25/06/2018 363A

(73) PROTERIAL, LTD. (JP)

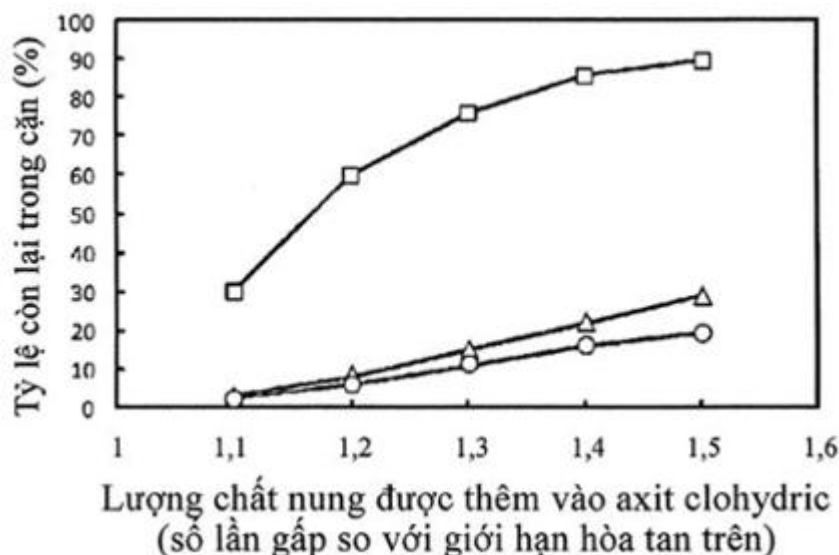
6-36, Toyosu 5-chome, Koto-ku, Tokyo, 135-0061, Japan

(72) HOSHI Hiroyuki (JP).

(74) Công ty TNHH T&T INVENMARK Sở hữu trí tuệ Quốc tế (T&T INVENMARK CO., LTD.)

(54) PHƯƠNG PHÁP ĐỂ THU ĐƯỢC CHẤT LẮN GIÀU NGUYÊN TỐ ĐẤT HIẾM NHẸ VÀ CHẤT LẮN GIÀU NGUYÊN TỐ ĐẤT HIẾM NẶNG TỪ PHÔI GIA CÔNG

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp để thu được chất lẫn giàu nguyên tố đất hiếm nhẹ và chất lẫn giàu nguyên tố đất hiếm nặng từ phôi gia công chứa nguyên tố đất hiếm nhẹ và nguyên tố đất hiếm nặng, trong đó phương pháp này khác biệt ở chỗ: (1) bước thu hồi oxit hỗn hợp hoặc hỗn hợp bao gồm các oxit của nguyên tố đất hiếm nặng và nguyên tố đất hiếm nhẹ từ phôi gia công; (2) bước hòa tan oxit hỗn hợp hoặc hỗn hợp bao gồm các oxit của nguyên tố đất hiếm nhẹ và nguyên tố đất hiếm nặng trong axit clohydric và/hoặc axit nitric; (3) bước bổ sung chất gây kết tủa vào dung dịch để tạo ra chất kết tủa; (4) bước nung chất kết tủa; (5) bước cho chất nung thu được vào axit clohydric và/hoặc axit nitric có nồng độ lớn hơn hoặc bằng 0,7mol/l với lượng gấp từ 1,1 lần đến 3,0 lần giới hạn hòa tan trên để tạo ra dung dịch và cặn; và (6) bước tách dung dịch và cặn, nhờ đó tạo ra dung dịch là chất lẫn giàu nguyên tố đất hiếm nhẹ và cặn là chất lẫn giàu nguyên tố đất hiếm nặng.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp có thể được sử dụng để tách nguyên tố đất hiếm nhẹ và nguyên tố đất hiếm nặng từ phối gia công chứa nguyên tố đất hiếm nhẹ và nguyên tố đất hiếm nặng, như nam châm vĩnh cửu trên cơ sở R-Fe-B (R là nguyên tố đất hiếm). Cụ thể hơn, sáng chế đề cập đến phương pháp để thu được chất lẫn giàu nguyên tố đất hiếm nhẹ và chất lẫn giàu nguyên tố đất hiếm nặng từ phối gia công, mà có thể được sử dụng để tách nguyên tố đất hiếm nhẹ và nguyên tố đất hiếm nặng có mặt trong phối gia công, ví dụ, bằng phương pháp chiết dung môi.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Như được biết đến rộng rãi, nam châm vĩnh cửu trên cơ sở R-Fe-B có các tính chất từ cao và do đó ngày nay được sử dụng trong nhiều lĩnh vực. Trái ngược với tài liệu cơ bản, trong các nhà máy sản xuất nam châm vĩnh cửu trên cơ sở R-Fe-B, một lượng lớn nam châm được sản xuất ra mỗi ngày. Tuy nhiên, với sự gia tăng lượng nam châm được sản xuất, lượng chất thải có từ tính được thải ra dưới dạng sản phẩm bị gia công hỏng hoặc sản phẩm tương tự, phế liệu gia công có từ tính thải ra dưới dạng phế liệu cắt, phế liệu mài hoặc dạng tương tự, v.v., trong quá trình sản xuất cũng tăng. Cụ thể, với việc giảm trọng lượng và kích thước của thiết bị thông tin, kích thước của nam châm sử dụng trong đó cũng đã được giảm đi, dẫn đến sự gia tăng tỷ lệ phụ cấp gia công, và kết quả là hiệu suất sản phẩm có xu hướng giảm theo từng năm. Do đó, thay vì loại bỏ chất thải có từ tính, chất thải gia công có từ tính, và các chất tương tự được thải bỏ trong quá trình sản xuất sản phẩm, làm thế nào để thu hồi và tái chế các nguyên tố kim loại có trong đó, đặc biệt là các nguyên tố đất hiếm, là một thách thức kỹ thuật quan trọng cho tương lai. Điều tương tự cũng áp dụng cho việc làm thế nào để thu hồi các nguyên tố đất hiếm từ các thiết bị điện, trong đó các nam châm vĩnh cửu trên cơ sở R-Fe-B được sử dụng, v.v., và tái chế chúng dưới dạng nguồn có thể tái chế. Tác giả sáng chế đã làm việc tích cực thông qua thách thức kỹ thuật này. Dưới dạng kết quả nghiên cứu, tác giả sáng chế đã đề xuất, trong Tài liệu sáng chế 1, là phương pháp để thu hồi

nguyên tố đất hiếm từ phôi gia công chứa nguyên tố đất hiếm và nguyên tố nhóm sắt, như nam châm vĩnh cửu trên cơ sở R-Fe-B, phương pháp bao gồm cả bước xử lý oxy hóa phôi gia công, sau đó biến môi trường xử lý thành môi trường có chứa cacbon, và phôi gia công đã xử lý oxy hóa được xử lý nhiệt ở nhiệt độ lớn hơn hoặc bằng 1150°C, bằng cách đó nguyên tố đất hiếm được tách ở dạng oxit ra khỏi nguyên tố nhóm sắt và được thu hồi.

Phương pháp được đề xuất bởi tác giả sáng chế trong Tài liệu sáng chế 1 rất tốt dưới dạng một hệ tái chế đòi hỏi phải có chi phí thấp và đơn giản. Tuy nhiên, trong trường hợp phôi gia công là nam châm vĩnh cửu trên cơ sở R-Fe-B, ví dụ, oxit của nguyên tố đất hiếm được tách ra khỏi nguyên tố nhóm sắt và được thu hồi là một oxit hỗn hợp hoặc hỗn hợp bao gồm các oxit của nguyên tố đất hiếm, như Nd hoặc Pr, và nguyên tố đất hiếm nặng, như Dy. Do đó, hiện giờ phương pháp ưu việt để thu hồi nguyên tố đất hiếm từ phôi gia công chứa nguyên tố đất hiếm và nguyên tố nhóm sắt đã được đề xuất trong Tài liệu sáng chế 1, vấn đề tiếp theo là làm thế nào để tách nguyên tố đất hiếm nhẹ và nguyên tố đất hiếm nặng.

Một phương pháp phổ biến được biết đến là phương pháp để tách nguyên tố đất hiếm nhẹ và nguyên tố đất hiếm nặng sử dụng phương pháp chiết dung môi (ví dụ như trong Tài liệu sáng chế 2). Hiện nay, phương pháp chiết dung môi được cho là kỹ thuật chính để tách và tinh chế các nguyên tố đất hiếm. Tuy nhiên, phương pháp chiết dung môi đòi hỏi phải lặp lại công đoạn chiết trong một số giai đoạn bằng cách sử dụng hợp chất phospho hữu cơ làm dung môi chiết, như mono-2-ethylhexyl este của axit 2-ethylhexyl phosphonic, hoặc dung môi hữu cơ rất dễ bắt cháy, như dầu hỏa. Theo cách đó, chúng được sử dụng với số lượng lớn, và thiết bị cũng có kích thước lớn. Do đó, về mặt bảo vệ môi trường và an toàn, cần phải giảm lượng dung môi chiết hoặc dung môi hữu cơ được sử dụng, và việc làm giảm kích thước thiết bị cũng cần thiết. Ngoài ra, trong phương pháp chiết dung môi, cần thiết lập các điều kiện xử lý theo tỷ lệ hàm lượng giữa các nguyên tố đất hiếm nhẹ và nguyên tố đất hiếm nặng có mặt trong phôi gia công. Do đó, trong trường hợp phôi gia công, ví dụ, là hỗn hợp bao gồm các phế liệu gia công có các tỷ lệ hàm lượng khác nhau giữa nguyên tố đất hiếm nhẹ và nguyên tố đất hiếm nặng và tỷ lệ hàm lượng giữa chúng trong phôi gia công là chưa biết, thì gánh nặng công việc được đặt lên quá trình trong đó phôi gia công phải được phân tích mỗi

lần để xác định tỷ lệ hàm lượng giữa hai thành phần này trước khi thiết lập các điều kiện xử lý, hoặc nồng độ của mỗi số nguyên tố đất hiếm phải được điều chỉnh sao cho tỷ lệ hàm lượng giữa hai thành phần này phù hợp với các điều kiện xử lý hiện có.

Tài liệu trích dẫn

Tài liệu sáng chế

Tài liệu sáng chế 1: WO 2013/018710

Tài liệu sáng chế 2: JP-A-H2-80530

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Theo đó, mục đích của sáng chế là đề xuất phương pháp có thể được sử dụng để tách nguyên tố đất hiếm nhẹ và nguyên tố đất hiếm nặng, ví dụ, khi nguyên tố đất hiếm nhẹ và nguyên tố đất hiếm nặng được tách từ phối gia công chứa nguyên tố đất hiếm nhẹ và nguyên tố đất hiếm nặng bằng phương pháp chiết dung môi, làm cho có thể giảm được lượng dung môi chiết hoặc dung môi hữu cơ được sử dụng hoặc làm giảm được kích thước của thiết bị, hoặc làm cho có thể giảm được gánh nặng công việc lên quy trình, như phân tích tỷ lệ hàm lượng giữa nguyên tố đất hiếm nhẹ và nguyên tố đất hiếm nặng có mặt trong phối gia công.

Phương pháp giải quyết vấn đề

Theo những điểm nêu trên, các tác giả sáng chế đã tiến hành nghiên cứu chuyên sâu. Kết quả là, tác giả sáng chế đã phát hiện thấy rằng khi oxit hỗn hợp hoặc hỗn hợp bao gồm các oxit của nguyên tố đất hiếm nhẹ và nguyên tố đất hiếm nặng thu được từ phối gia công chứa nguyên tố đất hiếm nhẹ và nguyên tố đất hiếm nặng được hòa tan trong axit clohydric hoặc axit nitric, thì chất gây kết tủa được thêm vào, chất kết tủa tạo ra được nung, và lượng đã định của chất nung thu được được hòa tan trong axit clohydric hoặc axit nitric có nồng độ đã định, chất lẫn giàu nguyên tố đất hiếm nhẹ có thể thu được dưới dạng dung dịch axit, trong khi đó chất lẫn giàu nguyên tố đất hiếm nặng có thể thu được dưới dạng cặn hòa tan, và tác giả sáng chế cũng phát hiện thấy rằng tỷ lệ hàm lượng giữa nguyên tố đất hiếm nhẹ và nguyên tố đất hiếm nặng có mặt trong dung dịch axit, mà là chất lẫn giàu nguyên tố đất hiếm nhẹ, nằm trong một khoảng nhất định, ngay cả khi dung dịch thu được từ phối gia công có các tỷ lệ hàm lượng khác nhau giữa nguyên tố đất hiếm nhẹ và nguyên tố đất hiếm nặng.

Phương pháp để thu được chất lẫn giàu nguyên tố đất hiếm nhẹ và chất lẫn giàu nguyên tố đất hiếm nặng từ phôi gia công chứa nguyên tố đất hiếm nhẹ và nguyên tố đất hiếm nặng để tách nguyên tố đất hiếm nặng và nguyên tố đất hiếm nhẹ theo sáng chế đạt được nhờ các điểm nêu trên, như được xác định trong điểm 1, được đặc trưng bởi ít nhất là:

- (1) bước thu hồi oxit hỗn hợp hoặc hỗn hợp bao gồm các oxit của nguyên tố đất hiếm nặng và nguyên tố đất hiếm nhẹ từ phôi gia công chứa nguyên tố đất hiếm nhẹ và nguyên tố đất hiếm nặng;
- (2) bước hòa tan oxit hỗn hợp hoặc hỗn hợp bao gồm các oxit của nguyên tố đất hiếm nhẹ và nguyên tố đất hiếm nặng thu được trong axit clohydric và/hoặc axit nitric;
- (3) bước bổ sung chất gây kết tủa vào dung dịch thu được để tạo ra chất kết tủa;
- (4) bước nung chất kết tủa thu được;
- (5) bước bổ sung chất nung thu được với lượng gấp từ 1,1 lần đến 3,0 lần giới hạn hòa tan trên so với axit clohydric và/hoặc axit nitric có nồng độ lớn hơn hoặc bằng 0,7mol/l để tạo ra dung dịch và cặn; và
- (6) bước tách dung dịch và cặn thu được, bằng cách đó tạo ra dung dịch là chất lẫn giàu nguyên tố đất hiếm nhẹ và cặn là chất lẫn giàu nguyên tố đất hiếm nặng (ở đây, thuật ngữ “giàu” nghĩa là tỷ lệ giữa hàm lượng của nguyên tố đất hiếm quan tâm với nguyên tố đất hiếm còn lại cao hơn tỷ lệ hàm lượng này trong phôi gia công).

Phương pháp như được xác định theo điểm 2, khác biệt ở chỗ, trong phương pháp theo điểm 1, ít nhất một thành phần được chọn từ axit oxalic, axit axetic, và muối kim loại của axit cacbonic được sử dụng làm chất kết tủa.

Phương pháp như được xác định theo điểm 3, khác biệt ở chỗ, trong phương pháp theo điểm 1, phôi gia công là nam châm vĩnh cửu trên cơ sở R-Fe-B.

Phương pháp như được xác định theo điểm 4, khác biệt ở chỗ, trong phương pháp theo điểm 1, tỷ lệ hàm lượng giữa nguyên tố đất hiếm nhẹ và nguyên tố đất hiếm nặng có mặt trong phôi gia công (trọng lượng của nguyên tố đất hiếm nặng/trọng lượng của nguyên tố đất hiếm nhẹ) nằm trong khoảng từ 0,05 đến 0,50.

Phương pháp như được xác định theo điểm 5, khác biệt ở chỗ, trong phương pháp

theo điểm 1, tỷ lệ hàm lượng giữa nguyên tố đất hiếm nhẹ và nguyên tố đất hiếm nặng có mặt trong dung dịch mà là chất lẫn giàu nguyên tố đất hiếm nhẹ (nồng độ của nguyên tố đất hiếm nặng/nồng độ của nguyên tố đất hiếm nhẹ) nằm trong khoảng từ 0,02 đến 0,05, và tỷ lệ hàm lượng bằng 0,01 hoặc nhỏ hơn tỷ lệ hàm lượng giữa nguyên tố đất hiếm nhẹ và nguyên tố đất hiếm nặng có mặt trong phối gia công (trọng lượng của nguyên tố đất hiếm nặng/trọng lượng của nguyên tố đất hiếm nhẹ).

Ngoài ra, phương pháp để thu được chất lẫn giàu nguyên tố đất hiếm nhẹ và chất lẫn giàu nguyên tố đất hiếm nặng từ oxit hỗn hợp hoặc hỗn hợp bao gồm các oxit của nguyên tố đất hiếm nhẹ và nguyên tố đất hiếm nặng để tách nguyên tố đất hiếm nặng và nguyên tố đất hiếm nhẹ theo sáng chế, như được xác định theo điểm 6, được đặc trưng bởi ít nhất là:

- (1) bước hòa tan oxit hỗn hợp hoặc hỗn hợp bao gồm các oxit của nguyên tố đất hiếm nhẹ và nguyên tố đất hiếm nặng trong axit clohydric và/hoặc axit nitric;
- (2) bước bổ sung chất gây kết tủa vào dung dịch thu được để tạo ra chất kết tủa;
- (3) bước nung chất kết tủa thu được;
- (4) bước bổ sung chất nung thu được với lượng gấp từ 1,1 lần đến 3,0 lần giới hạn hòa tan trên vào axit clohydric và/hoặc axit nitric có nồng độ lớn hơn hoặc bằng 0,7mol/l để tạo ra dung dịch và cặn; và
- (5) bước tách dung dịch và cặn thu được, bằng cách đó tạo ra dung dịch là chất lẫn giàu nguyên tố đất hiếm nhẹ và cặn là chất lẫn giàu nguyên tố đất hiếm nặng (ở đây, thuật ngữ “giàu” nghĩa là tỷ lệ giữa hàm lượng của nguyên tố đất hiếm quan tâm với nguyên tố đất hiếm còn lại cao hơn tỷ lệ hàm lượng này trong oxit hỗn hợp hoặc hỗn hợp bao gồm các oxit của nguyên tố đất hiếm nhẹ và nguyên tố đất hiếm nặng).

Hiệu quả của sáng chế

Sáng chế đề xuất phương pháp có thể được sử dụng để tách nguyên tố đất hiếm nhẹ và nguyên tố đất hiếm nặng, ví dụ, khi nguyên tố đất hiếm nhẹ và nguyên tố đất hiếm nặng được tách ra từ phối gia công chứa nguyên tố đất hiếm nhẹ và nguyên tố đất hiếm nặng bằng phương pháp chiết dung môi, làm cho có thể giảm được lượng dung môi chiết hoặc dung môi hữu cơ được sử dụng hoặc làm giảm được kích thước của thiết bị, hoặc làm cho có thể giảm được gánh nặng xử lý lên quy trình, như phân tích tỷ lệ

hàm lượng giữa nguyên tố đất hiếm nhẹ và nguyên tố đất hiếm nặng có mặt trong phối gia công.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig.1 là đồ thị thể hiện tỷ lệ còn lại của các nguyên tố đất hiếm nhẹ (Nd, Pr) và nguyên tố đất hiếm nặng (Dy) trong cặn ở Ví dụ 1.

Fig.2, tương tự, là đồ thị thể hiện ảnh hưởng của nồng độ của axit clohydric, trong đó chất nung được thêm vào, đến khả năng tách giữa các nguyên tố đất hiếm nhẹ và nguyên tố đất hiếm nặng trong Ví dụ 1.

Fig.3 là đồ thị thể hiện tỷ lệ còn lại của các nguyên tố đất hiếm nhẹ (Nd, Pr) và nguyên tố đất hiếm nặng (Tb) trong cặn ở Ví dụ 2.

Fig.4, tương tự, là đồ thị thể hiện ảnh hưởng của nồng độ của axit clohydric, trong đó chất nung được thêm vào, đến khả năng tách giữa các nguyên tố đất hiếm nhẹ và nguyên tố đất hiếm nặng trong Ví dụ 2.

Fig.5 là đồ thị thể hiện mối tương quan giữa nhiệt độ nung của chất kết tủa và trọng lượng của chất nung thu được trong Ví dụ 6.

Fig.6, tương tự, là đồ thị thể hiện ảnh hưởng của môi trường khí, trong đó chất kết tủa được nung, đến khả năng tách giữa các nguyên tố đất hiếm nhẹ và các nguyên tố đất hiếm nặng trong Ví dụ 6.

Fig.7 là đồ thị thể hiện mối tương quan giữa lượng chất nung được thêm vào axit clohydric và tỷ lệ hàm lượng giữa các nguyên tố đất hiếm nhẹ và các nguyên tố đất hiếm nặng có mặt trong chất nung tạo ra từ dung dịch axit clohydric trong Ví dụ 7.

Fig.8 là đồ thị thể hiện mối tương quan giữa lượng chất nung được thêm vào axit clohydric và tỷ lệ hàm lượng giữa các nguyên tố đất hiếm nhẹ và các nguyên tố đất hiếm nặng có mặt trong chất nung tạo ra từ dung dịch axit clohydric trong Ví dụ 8.

Mô tả chi tiết sáng chế

Phương thức thực hiện sáng chế

Phương pháp để thu được chất lẫn giàu nguyên tố đất hiếm nhẹ và chất lẫn giàu nguyên tố đất hiếm nặng từ phối gia công chứa nguyên tố đất hiếm nhẹ và nguyên tố đất hiếm nặng để tách nguyên tố đất hiếm nặng và nguyên tố đất hiếm nhẹ theo sáng chế

được đặc trưng bởi ít nhất là các bước:

(1) bước thu hồi oxit hỗn hợp hoặc hỗn hợp bao gồm các oxit của nguyên tố đất hiếm nặng và nguyên tố đất hiếm nhẹ từ phối gia công chứa nguyên tố đất hiếm nhẹ và nguyên tố đất hiếm nặng;

(2) bước hòa tan oxit hỗn hợp hoặc hỗn hợp bao gồm các oxit của nguyên tố đất hiếm nhẹ và nguyên tố đất hiếm nặng thu được trong axit clohydric và/hoặc axit nitric;

(3) bước bổ sung chất gây kết tủa vào dung dịch thu được để tạo ra chất kết tủa;

(4) bước nung chất kết tủa thu được;

(5) bước bổ sung chất nung thu được với lượng gấp từ 1,1 lần đến 3,0 lần giới hạn hòa tan trên vào axit clohydric và/hoặc axit nitric có nồng độ lớn hơn hoặc bằng 0,7mol/l để tạo ra dung dịch và cặn; và

(6) bước tách dung dịch và cặn thu được, bằng cách đó tạo ra dung dịch là chất lẫn giàu nguyên tố đất hiếm nhẹ và cặn là chất lẫn giàu nguyên tố đất hiếm nặng (ở đây, thuật ngữ “giàu” nghĩa là tỷ lệ giữa hàm lượng của nguyên tố đất hiếm quan tâm với nguyên tố đất hiếm còn lại cao hơn tỷ lệ hàm lượng trong phối gia công).

Sau đây, các bước trong phương pháp theo sáng chế sẽ được mô tả từng bước một.

(1) Bước thu hồi oxit hỗn hợp hoặc hỗn hợp bao gồm các oxit của nguyên tố đất hiếm nhẹ và nguyên tố đất hiếm nặng từ phối gia công chứa nguyên tố đất hiếm nhẹ và nguyên tố đất hiếm nặng,

Đầu tiên, phối gia công chứa nguyên tố đất hiếm nhẹ và nguyên tố đất hiếm nặng mà phương pháp theo sáng chế có thể được áp dụng không bị giới hạn cụ thể với điều kiện là nó chứa nguyên tố đất hiếm nhẹ, như Nd hoặc Pr, và nguyên tố đất hiếm nặng, như Dy hoặc Tb. Ngoài các nguyên tố đất hiếm nhẹ và các nguyên tố đất hiếm nặng, phối gia công có thể còn chứa các nguyên tố nhóm sắt như Fe, Co, và Ni, Bo, và các nguyên tố khác. Ví dụ cụ thể bao gồm nam châm vĩnh cửu trên cơ sở R- Fe-B. Phương pháp để thu được oxit hỗn hợp hoặc hỗn hợp bao gồm các oxit của nguyên tố đất hiếm nặng và nguyên tố đất hiếm nhẹ từ phối gia công chứa nguyên tố đất hiếm nhẹ và nguyên tố đất hiếm nặng, có thể là phương pháp mà bản chất là đã biết. Ví dụ, phương

pháp được mô tả trong Tài liệu sáng chế 1 bao gồm xử lý oxy hóa phôi gia công chứa nguyên tố đất hiếm và nguyên tố nhóm sắt, sau đó chuyển môi trường xử lý thành môi trường trong đó có mặt cacbon, và xử lý nhiệt phôi gia công đã được xử lý oxy hóa ở nhiệt độ cao hơn hoặc bằng 1150°C , bằng cách đó nguyên tố đất hiếm được tách ở dạng oxit ra khỏi nguyên tố nhóm sắt và được thu hồi, có thể được sử dụng một cách thích hợp. Trong oxit hỗn hợp hoặc hỗn hợp bao gồm các oxit của nguyên tố đất hiếm nhẹ và nguyên tố đất hiếm nặng, tổng của hàm lượng của nguyên tố đất hiếm nhẹ và hàm lượng của nguyên tố đất hiếm nặng tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng 70% khối lượng, tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 75% khối lượng. Oxit hỗn hợp hoặc hỗn hợp bao gồm các oxit của nguyên tố đất hiếm nhẹ và nguyên tố đất hiếm nặng có thể chứa nguyên tố nhóm sắt, bo, và các nguyên tố tương tự, nhưng hàm lượng của mỗi nguyên tố trong số chúng tốt hơn là nhỏ hơn hoặc bằng 5,0% khối lượng, tốt hơn nữa là nhỏ hơn hoặc bằng 2,5% khối lượng.

(2) Bước hòa tan oxit hỗn hợp hoặc hỗn hợp bao gồm các oxit của nguyên tố đất hiếm nhẹ và nguyên tố đất hiếm nặng thu được trong axit clohydric và/hoặc axit nitric

Axit clohydric và axit nitric được sử dụng ở bước này, mỗi axit có thể được sử dụng ở nồng độ hoặc theo thể tích mà có thể hòa tan oxit hỗn hợp hoặc hỗn hợp bao gồm các oxit của nguyên tố đất hiếm nhẹ và nguyên tố đất hiếm nặng thu được ở bước trước đó. Cụ thể là, ví dụ, axit clohydric hoặc axit nitric có nồng độ cao hơn hoặc bằng 0,5mol/l nên được sử dụng theo tỷ lệ từ 1ml đến 50ml mỗi gam oxit hỗn hợp hoặc hỗn hợp bao gồm các oxit của nguyên tố đất hiếm nhẹ và nguyên tố đất hiếm nặng. Về độ an toàn và các yếu tố tương tự, giới hạn trên của nồng độ của axit clohydric hoặc axit nitric được sử dụng, ví dụ, là 5,0mol/l. Nhiệt độ hòa tan, ví dụ, có thể nằm trong khoảng từ 20°C đến 85°C . Thời gian hòa tan, ví dụ, có thể nằm trong khoảng từ 1 giờ đến 3 ngày. Ngẫu nhiên là, để hòa tan hiệu quả oxit hỗn hợp hoặc hỗn hợp bao gồm các oxit của nguyên tố đất hiếm nhẹ và nguyên tố đất hiếm nặng, tốt hơn là oxit hỗn hợp hoặc hỗn hợp bao gồm các oxit được nghiền thành dạng hạt hoặc bột có kích thước hạt nhỏ hơn hoặc bằng 1mm và sau đó hòa tan trong axit clohydric hoặc axit nitric. Được ưu tiên hơn nữa là bước nghiền được thực hiện đến kích thước hạt nhỏ hơn hoặc bằng $500\mu\text{m}$.

(3) Bước bổ sung chất gây kết tủa vào dung dịch thu được để tạo ra chất kết tủa

Ví dụ về chất gây kết tủa có thể được sử dụng ở bước này bao gồm axit oxalic,

axit axetic, và muối kim loại của axit cacbonic (natri cacbonat, v.v.). Oxit hỗn hợp hoặc hỗn hợp bao gồm các oxit của nguyên tố đất hiếm nhẹ và nguyên tố đất hiếm nặng hòa tan trong axit clohydric hoặc axit nitric ở bước trước đó được chuyển thành chất kết tủa được tạo nên từ oxalat, axetat, hoặc cacbonat của nguyên tố đất hiếm nhẹ và nguyên tố đất hiếm nặng. Muối kim loại của axit oxalic, axit axetic, hoặc axit cacbonic có thể được sử dụng với lượng mà chất kết tủa được tạo nên từ oxalat, axetat, hoặc cacbonat của nguyên tố đất hiếm nhẹ và nguyên tố đất hiếm nặng có thể thu được. Cụ thể là, muối kim loại của axit oxalic, axit axetic, hoặc axit cacbonic nên được sử dụng, ví dụ, ở tỷ lệ nằm trong khoảng từ 0,8g đến 3,0g mỗi gam oxit hỗn hợp hoặc hỗn hợp bao gồm các oxit của nguyên tố đất hiếm nhẹ và nguyên tố đất hiếm nặng hòa tan trong axit clohydric hoặc axit nitric ở bước trước đó. Nhiệt độ kết tủa, ví dụ, có thể nằm trong khoảng từ 20°C đến 85°C. Thời gian kết tủa, ví dụ, có thể nằm trong khoảng từ 1 giờ đến 6 giờ.

(4) Bước nung chất kết tủa thu được

Tiếp đó, chất kết tủa được tạo nên từ oxalat, axetat, hoặc cacbonat của nguyên tố đất hiếm nhẹ và nguyên tố đất hiếm nặng thu được ở bước trước đó được nung, và oxalat, axetat, hoặc cacbonat của nguyên tố đất hiếm nhẹ và nguyên tố đất hiếm nặng được chuyển hóa lần nữa thành oxit hỗn hợp hoặc hỗn hợp bao gồm các oxit. Để thu được một cách có hiệu quả chất lẫn giàu nguyên tố đất hiếm nhẹ và chất lẫn giàu nguyên tố đất hiếm nặng, tốt hơn là chất kết tủa được nung ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 500°C đến 1000°C trong môi trường khí ở đó có mặt oxy, ví dụ như trong môi trường khí xung quanh. Tốt hơn nữa là nhiệt độ nung nằm trong khoảng từ 600°C đến 950°C, còn tốt hơn nữa là từ 700°C đến 900°C. Thời gian nung, ví dụ, có thể nằm trong khoảng từ 1 giờ đến 6 giờ.

(5) Bước bổ sung chất nung thu được với lượng nằm trong khoảng từ 1,1 lần đến 3,0 lần giới hạn hòa tan trên vào axit clohydric và/hoặc axit nitric có nồng độ lớn hơn hoặc bằng 0,7mol/l để tạo ra dung dịch và cặn.

Bước này bước then chốt trong phương pháp theo sáng chế. Điều quan trọng là chất nung thu được ở bước trước đó, mà là oxit hỗn hợp hoặc hỗn hợp bao gồm các oxit của nguyên tố đất hiếm nhẹ và nguyên tố đất hiếm nặng, phải được cho vào axit clohydric hoặc axit nitric với lượng mà oxit hỗn hợp hoặc hỗn hợp bao gồm các oxit không hòa tan toàn bộ trong axit clohydric hoặc axit nitric được sử dụng, đó là lượng

này phải lớn hơn giới hạn hòa tan trên, và còn là axit clohydric hoặc axit nitric phải có nồng độ đã định hoặc cao hơn. Tác giả sáng chế phát hiện ra rằng khi điều kiện xử lý được đặt như vậy, nguyên tố đất hiếm nhẹ có mặt trong chất nung có xu hướng được hòa tan trong axit clohydric hoặc axit nitric, trong khi đó nguyên tố đất hiếm nặng có xu hướng còn lại trong chất nung. Bằng cách sử dụng các tính chất này của các nguyên tố đất hiếm nhẹ và các nguyên tố đất hiếm nặng, chất lẫn giàu nguyên tố đất hiếm nhẹ và chất lẫn giàu nguyên tố đất hiếm nặng có thể thu được tương ứng dưới dạng dung dịch và cặn. Lý do vì sao giới hạn dưới của lượng chất nung được thêm vào axit clohydric hoặc axit nitric được định rõ bằng 1,1 lần giới hạn hòa tan trên là ở chỗ khi lượng này nhỏ hơn 1,1 lần giới hạn hòa tan trên, nguyên tố đất hiếm nặng có mặt trong chất nung có thể bị hòa tan trong axit clohydric hoặc axit nitric cùng với nguyên tố đất hiếm nhẹ. Nếu lượng chất nung được thêm vào axit clohydric hoặc axit nitric không lớn hơn 1,0 lần giới hạn hòa tan trên, thì chất nung bị hòa tan hoàn toàn trong axit clohydric hoặc axit nitric. Do đó, nguyên tố đất hiếm nhẹ và nguyên tố đất hiếm nặng có mặt trong chất nung bị hòa tan toàn bộ trong axit clohydric hoặc axit nitric (kết quả là, không thể thu được chất lẫn giàu nguyên tố đất hiếm nhẹ và chất lẫn giàu nguyên tố đất hiếm nặng). Lý do vì sao giới hạn trên của lượng chất nung được thêm vào axit clohydric hoặc axit nitric được định rõ bằng 3,0 lần giới hạn hòa tan trên là ở chỗ khi lượng này lớn hơn 3,0 lần giới hạn hòa tan trên, nhiều nguyên tố đất hiếm nhẹ có mặt trong chất nung không được hòa tan trong axit clohydric hoặc axit nitric, và nguyên tố đất hiếm nhẹ có thể vẫn còn lại trong chất nung. Kết quả là, không thể thu được chất lẫn giàu nguyên tố đất hiếm nhẹ và chất lẫn giàu nguyên tố đất hiếm nặng. Để thu được một cách có hiệu quả chất lẫn giàu nguyên tố đất hiếm nhẹ và chất lẫn giàu nguyên tố đất hiếm nặng, lượng chất nung được thêm vào axit clohydric hoặc axit nitric tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1,5 lần đến 2,9 lần, tốt hơn nữa là 1,8 lần đến 2,8 lần giới hạn hòa tan trên. Ngẫu nhiên là, giới hạn hòa tan trên của chất nung trong axit clohydric hoặc axit nitric có thể được xác định bằng phương pháp thực nghiệm bằng cách hòa tan chất nung từng ít một trong axit clohydric hoặc axit nitric được sử dụng, hoặc cũng có thể được xác định bằng cách tính (ví dụ, vì các lượng nguyên tố kim loại không phải là các nguyên tố đất hiếm nhẹ và các nguyên tố đất hiếm nặng có mặt trong chất nung, nếu có, là cực kỳ nhỏ, nên cho là chất nung chỉ được tạo nên bởi nguyên tố đất hiếm nhẹ và

nguyên tố đất hiếm nặng, dựa trên thành phần của chất nung, giới hạn hòa tan trên được tính từ lượng mol của ion hydro được tạo ra từ axit clohydric hoặc axit nitric được sử dụng (sẽ không có sự thay đổi về lượng cung cấp do sự thay đổi về độ pH) và hóa trị của mỗi nguyên tố đất hiếm. Mặc dù giới hạn hòa tan trên được tính theo cách như vậy là không chính xác, không gặp rắc rối nào trong quá trình thực hiện bước này). Lý do vì sao giới hạn dưới của nồng độ của axit clohydric hoặc axit nitric được sử dụng được định rõ bằng 0,7mol/l là ở chỗ khi nồng độ nhỏ hơn 0,7mol/l, nguyên tố đất hiếm nhẹ có mặt trong chất nung không được ưu tiên hòa tan hơn so với nguyên tố đất hiếm nặng, và nguyên tố đất hiếm nặng có thể bị hòa tan cùng với nguyên tố đất hiếm nhẹ. Ngẫu nhiên là, về độ an toàn và các thông số tương tự, giới hạn trên của nồng độ của axit clohydric hoặc axit nitric, ví dụ, được sử dụng là 5,0mol/l. Nhiệt độ của axit clohydric hoặc axit nitric tại đó chất nung được thêm vào có thể nằm trong khoảng từ 20°C đến 85°C, ví dụ, và tốt hơn là sau khi chất nung được thêm vào, hỗn hợp này được khuấy và duy trì trong khoảng thời gian, ví dụ, từ 1 giờ đến 10 giờ.

(6) Bước tách dung dịch và cặn thu được, bằng cách đó tạo ra dung dịch là chất lẫn giàu nguyên tố đất hiếm nhẹ và cặn là chất lẫn giàu nguyên tố đất hiếm nặng

Dung dịch thu được ở bước trước đó có hàm lượng của nguyên tố đất hiếm nhẹ cao (nghĩa là, tỷ lệ giữa hàm lượng của nguyên tố đất hiếm nhẹ với nguyên tố đất hiếm nặng cao hơn tỷ lệ hàm lượng này trong phối gia công), và cặn có hàm lượng của nguyên tố đất hiếm nặng cao (nghĩa là, tỷ lệ giữa hàm lượng của nguyên tố đất hiếm nặng với nguyên tố đất hiếm nhẹ cao hơn tỷ lệ hàm lượng này trong phối gia công). Do đó, bằng cách tách dung dịch và cặn bằng cách lọc, ví dụ, chất lẫn giàu nguyên tố đất hiếm nhẹ có thể thu được dưới dạng dung dịch, trong khi đó chất lẫn giàu nguyên tố đất hiếm nặng có thể thu được dưới dạng cặn. Bằng cách tách dung dịch là chất lẫn giàu nguyên tố đất hiếm nhẹ ra khỏi cặn là chất lẫn giàu nguyên tố đất hiếm nặng, nhờ phương pháp chiết dung môi bằng phương pháp bản chất là đã biết, nguyên tố đất hiếm nhẹ và nguyên tố đất hiếm nặng có mặt trong dung dịch có thể được tách riêng. Trong trường hợp này, dung dịch là chất lẫn giàu nguyên tố đất hiếm nhẹ, có hàm lượng của nguyên tố đất hiếm nhẹ cao hơn phối gia công. Do đó, so với trường hợp trong đó bản thân phối gia công được xử lý bằng phương pháp chiết dung môi để tách nguyên tố đất hiếm nhẹ và nguyên tố đất hiếm nặng, số lượng các giai đoạn cần thiết cho công đoạn

chiết có thể được giảm xuống, làm cho có thể giảm được lượng dung môi chiết hoặc dung môi hữu cơ được sử dụng hoặc làm giảm được kích thước của thiết bị. Ngoài ra, đáng chú ý là ngay cả khi tỷ lệ hàm lượng giữa nguyên tố đất hiếm nhẹ và nguyên tố đất hiếm nặng có mặt trong phối gia công (trọng lượng của nguyên tố đất hiếm nặng/trọng lượng của nguyên tố đất hiếm nhẹ) thay đổi trong khoảng từ 0,05 đến 0,50, ví dụ, tỷ lệ hàm lượng giữa nguyên tố đất hiếm nhẹ và nguyên tố đất hiếm nặng có mặt trong dung dịch mà là chất lẫn giàu nguyên tố đất hiếm nhẹ, (nồng độ của nguyên tố đất hiếm nặng/nồng độ của nguyên tố đất hiếm nhẹ) nằm trong khoảng từ 0,02 đến 0,05 (với điều kiện là tỷ lệ hàm lượng bằng 0,01 hoặc nhỏ hơn tỷ lệ hàm lượng giữa nguyên tố đất hiếm nhẹ và nguyên tố đất hiếm nặng có mặt trong phối gia công (trọng lượng của nguyên tố đất hiếm nặng/trọng lượng của nguyên tố đất hiếm nhẹ)). Do đó, khi phối gia công là phối mà tỷ lệ hàm lượng giữa nguyên tố đất hiếm nhẹ và nguyên tố đất hiếm nặng có mặt trong đó (trọng lượng của nguyên tố đất hiếm nặng/trọng lượng của nguyên tố đất hiếm nhẹ) nằm trong khoảng từ 0,05 đến 0,50 (tỷ lệ trọng lượng giữa hai thành phần này trong nam châm vĩnh cửu trên cơ sở R-Fe-B nằm trong khoảng này), ví dụ, mà không cần phân tích phối gia công mỗi lần để xác định tỷ lệ hàm lượng giữa hai loại nguyên tố này, nguyên tố đất hiếm nhẹ và nguyên tố đất hiếm nặng có mặt trong dung dịch có thể được tách riêng dưới các điều kiện xử lý mà khớp tỷ lệ hàm lượng nằm trong khoảng nêu trên. Ngẫu nhiên là, bằng cách tách cặn là chất lẫn giàu nguyên tố đất hiếm nặng ra khỏi dung dịch là chất lẫn giàu nguyên tố đất hiếm nhẹ, từ bước (2) đến (6), ví dụ, lượng nguyên tố đất hiếm nhẹ có mặt trong cặn có thể được giảm xuống (tỷ lệ giữa hàm lượng của nguyên tố đất hiếm nặng với nguyên tố đất hiếm nhẹ có thể được tăng thêm). Trong trường hợp này, như được mô tả trên đây, bằng cách xử lý dung dịch là chất lẫn giàu nguyên tố đất hiếm nhẹ, tách ra từ cặn là chất lẫn giàu nguyên tố đất hiếm nặng bằng phương pháp chiết dung môi bởi phương pháp bản chất là đã biết, nguyên tố đất hiếm nhẹ và nguyên tố đất hiếm nặng có mặt trong dung dịch có thể được tách riêng.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sau đây, sáng chế sẽ được mô tả chi tiết trong các ví dụ dưới đây. Tuy nhiên, sáng chế không nên được hiểu là bị giới hạn với phần mô tả dưới đây.

Ví dụ 1: Tách các nguyên tố đất hiếm nhẹ (Nd, Pr) và nguyên tố đất hiếm nặng (Dy) (số 1)

Bước 1

Phế liệu gia công nam châm có kích thước khoảng 10 μ m được tạo ra trong quá trình sản xuất nam châm vĩnh cửu trên cơ sở R-Fe-B (được bảo quản trong nước trong 7 ngày để ngăn chặn sự bốc cháy tự phát) được loại nước bằng cách lọc hút, và sau đó xử lý oxy hóa bằng cách xử lý đốt cháy có sử dụng lò quay. Kết quả của phép phân tích IPC phế liệu gia công nam châm đã được xử lý oxy hóa như vậy (thiết bị được sử dụng: ICPV-1017 được sản xuất bởi Shimadzu Corporation) được thể hiện trong Bảng 1.

Bảng 1

	Fe	Nd	Pr	Dy	B	Phần còn lại
Phế liệu gia công nam châm đã xử lý oxy hóa	49,0	15,9	4,5	2,8	0,7	27,1

(Đơn vị: % khối lượng)

Tiếp đó, 50g phế liệu gia công nam châm đã xử lý oxy hóa được trộn với 10g muối cacbon (muối lò được sản xuất bởi Tokai Carbon Co., Ltd.; tương tự dưới đây), và cho vào trong chén nung cacbon (làm từ chì đen cacbonat hóa) có kích thước 50mm (đường kính trong) $\times$ 50mm (chiều sâu) $\times$ 10mm (độ dày) có đáy được bao phủ bằng 10g muối cacbon. Sau đó, bằng cách sử dụng lò điện, nhiệt độ được tăng đến 1450°C ở tốc độ 10°C/phút trong môi trường khí argon công nghiệp (hàm lượng oxy: 0,2ppm, tốc độ dòng: 10 lít/phút; tương tự dưới đây), tiếp đó là xử lý nhiệt trong 1 giờ. Sau đó, việc gia nhiệt trong lò được dừng lại, và, trong khi đó duy trì môi trường khí argon công nghiệp trong lò, chén nung cacbon được làm nguội trong lò đến nhiệt độ trong phòng. Sau khi làm nguội trong lò xong, trong chén nung cacbon có hai loại khối (khối A và khối B) có mặt độc lập nhưng tiếp xúc gần với nhau. Khối A và khối B, mỗi khối được phân tích SEM-EDX (thiết bị được sử dụng: S800 được sản xuất bởi Hitachi High-Technologies Corporation; tương tự dưới đây). Kết quả là, thành phần chính của khối A là sắt, trong khi đó thành phần chính của khối B là oxit của nguyên tố đất hiếm. Các kết quả của việc phân tích SEM-EDX khối B được thể hiện trong Bảng 2 (chỉ có Nd, Pr, và Dy) (sắt bằng hoặc dưới giới hạn phát hiện; tương tự dưới đây). Ngẫu nhiên là, phép

phân tích nhiễu xạ tia X được thực hiện riêng rẽ (thiết bị được sử dụng: D8 ADVANCE được sản xuất bởi Bruker AXS; tương tự dưới đây) để xác nhận rằng oxit của nguyên tố đất hiếm, mà là thành phần chính của khối B, là oxit hỗn hợp hoặc hỗn hợp bao gồm các oxit của các nguyên tố đất hiếm nhẹ (Nd, Pr) và nguyên tố đất hiếm nặng (Dy).

Bảng 2

	Nd	Pr	Dy
Khối B	49,4	14,0	16,9

(Đơn vị: % khối lượng)

Bước 2

Khối B chứa oxit của nguyên tố đất hiếm là thành phần chính thu được ở bước 1 được nghiền bằng cách sử dụng cối và chày bằng mã não, và bột có kích thước hạt nhỏ hơn 125µm thu được bằng cách sử dụng rây bằng thép không gỉ; thao tác này được thực hiện vài lần, bằng cách đó điều chế được khoảng 1kg bột khối B. 75g bột khối B thu được theo cách như vậy được cho vào 1 lít axit clohydric có nồng độ 1,0mol/l và khuấy ở 80°C trong 6 giờ, và sau đó cần được lọc để tạo ra dung dịch axit clohydric chứa khối B.

Bước 3

130g axit oxalic dihydrat được cho vào 1 lít dung dịch axit clohydric chứa khối B thu được ở bước 2, và khuấy trộn ở nhiệt độ trong phòng trong 2 giờ để tạo ra khoảng 100g chất kết tủa dạng bột màu trắng có hàm lượng ẩm cao (oxalat của các nguyên tố đất hiếm nhẹ và nguyên tố đất hiếm nặng).

Bước 4

Chất kết tủa thu được ở bước 3 được cho vào trong chén nung bằng nhôm oxit và nung ở môi trường khí xung quanh ở 900°C trong 2 giờ để tạo ra 65,5g chất nung màu nâu. Kết quả của phép phân tích SEM-EDX của chất nung thu được được thể hiện trong Bảng 3 (chỉ về Nd, Pr, và Dy). Ngẫu nhiên là, phép phân tích nhiễu xạ tia X được thực hiện riêng rẽ để xác nhận rằng chất nung thu được là oxit hỗn hợp hoặc hỗn hợp bao gồm các oxit của các nguyên tố đất hiếm nhẹ và nguyên tố đất hiếm nặng.

Bảng 3

	Nd	Pr	Dy
Chất nung	54,3	15,0	14,3

(Đơn vị: % khối lượng)

Bước 5

100ml axit clohydric có nồng độ 1,0mol/l đã được gia nhiệt đến 60°C, chất nung thu được ở bước 4 được bổ sung với lượng tương đương từ 1,1 lần đến 1,5 lần giới hạn hòa tan trên và hỗn hợp thu được được khuấy trộn. Ngẫu nhiên là, giới hạn hòa tan trên chất nung thu được ở bước 4 trong axit clohydric được sử dụng (6,55g) được xác định trong thực nghiệm bằng cách hòa tan từng ít một chất nung trong axit clohydric.

Bước 6

2 giờ sau khi bắt đầu khuấy trộn ở bước 5, cặn được lọc, bằng cách đó tách được dung dịch axit clohydric và cặn. 13g axit oxalic dihydrat được cho vào 100ml dung dịch axit clohydric thu được và khuấy trộn ở nhiệt độ trong phòng trong 2 giờ để tạo ra chất kết tủa màu trắng, và chất kết tủa này được nung ở môi trường khí xung quanh ở 900°C trong 2 giờ để tạo ra chất nung. Ngoài ra, cặn thu được được nung ở môi trường khí xung quanh ở 900°C trong 2 giờ để tạo ra chất nung. Bảng 4 và Bảng 5 cho biết trọng lượng của mỗi loại chất nung tạo ra từ dung dịch axit clohydric và chất nung tạo ra từ cặn cùng với kết quả của phép phân tích SEM-EDX (chỉ về Nd, Pr, và Dy). Ngoài ra, từ lượng của mỗi nguyên tố đất hiếm có mặt trong chất nung tạo ra từ dung dịch axit clohydric (a) được tính bằng cách nhân trọng lượng của chất nung tạo ra từ dung dịch axit clohydric với tỷ lệ hàm lượng được xác định bởi phép phân tích SEM-EDX, và từ lượng mỗi nguyên tố đất hiếm có mặt trong chất nung tạo ra từ cặn (b) được tính bằng cách nhân trọng lượng của chất nung tạo ra từ cặn với tỷ lệ hàm lượng được xác định bởi phép phân tích SEM-EDX, tỷ lệ còn lại của mỗi nguyên tố đất hiếm trong cặn ($((b/(a + b)) \times 100)$) được kiểm tra. Các kết quả (lượng mỗi nguyên tố đất hiếm có mặt trong chất nung tạo ra từ cặn là tương đương với lượng mỗi nguyên tố đất hiếm có mặt trong cặn) được thể hiện trên Fig.1 (trong hình vẽ này, Δ , $\bigcirc$, và $\square$ tương ứng là Nd, Pr, và Dy).

Bảng 4

	Lượng chất nung thu được ở bước 4 được thêm vào Bước 5 (con số trong dấu ngoặc đơn cho biết số lần gấp tương ứng với giới hạn hòa tan trên)	Trọng lượng của chất nung tạo ra từ dung dịch axit clohydric	Kết quả phân tích SEM-EDX (Đơn vị: % khối lượng)		
			Nd	Pr	Dy
Chất nung tạo ra từ dung dịch axit clohydric	7,20g (1,1-lần)	6,41g	56,1	16,1	12,0
	7,85g (1,2-lần)	6,12g	58,1	16,8	8,5
	8,51g (1,3-lần)	5,99g	59,5	18,3	6,4
	9,16g (1,4-lần)	5,75g	60,7	19,0	4,4
	9,82g (1,5-lần)	5,54g	61,4	19,6	3,6

Bảng 5

	Lượng chất nung thu được ở bước 4 được thêm vào Bước 5 (con số trong dấu ngoặc đơn cho biết số lần gấp tương ứng với giới hạn hòa tan trên)	Trọng lượng của chất nung tạo ra từ cặn	Kết quả phân tích SEM-EDX (Đơn vị: % khối lượng)		
			Nd	Pr	Dy
Chất nung tạo ra từ cặn	7,20g (1,1-lần)	0,55g	20,3	4,4	60,5
	7,85g (1,2-lần)	1,35g	22,5	4,9	57,7
	8,51g (1,3-lần)	2,27g	27,8	5,9	53,4
	9,16g (1,4-lần)	3,07g	31,6	6,8	50,1
	9,82g (1,5-lần)	3,86g	35,5	6,8	45,6

Rõ ràng là từ Bảng 4, Bảng 5, và Fig.1 nhận thấy rằng trong dung dịch axit clohydric thu được ở bước 5, Nd và Pr, mà là các nguyên tố đất hiếm nhẹ, có mặt với các lượng lớn, trong khi đó trong cặn, Dy, mà là nguyên tố đất hiếm nặng, lại có mặt với lượng lớn, và cũng nhận thấy rằng bằng cách tách dung dịch axit clohydric và cặn, chất lẫn giàu nguyên tố đất hiếm nhẹ và chất lẫn giàu nguyên tố đất hiếm nặng có thể thu được tương ứng dưới dạng dung dịch axit clohydric và cặn. Ngoài ra, với sự tăng về lượng chất nung thu được ở bước 4 được thêm vào bước 5, tỷ lệ còn lại của nguyên tố đất hiếm nặng trong cặn được tăng lên. Tuy nhiên, sự cải thiện về tỷ lệ còn lại gần như đạt giá trị không đổi khi lượng thêm vào được tăng đến 1,5 lần giới hạn hòa tan trên, và

tỷ lệ còn lại được cải thiện gần như được duy trì ít nhất cho tới khi lượng thêm vào được tăng tới 2,0 lần giới hạn hòa tan trên. Sự ảnh hưởng của nồng độ của axit clohydric, trong đó chất nung được thêm vào, đến khả năng tách giữa các nguyên tố đất hiếm nhẹ và nguyên tố đất hiếm nặng được đánh giá bằng cách kiểm tra tỷ lệ còn lại của mỗi nguyên tố đất hiếm trong cặn theo cùng một phương pháp như nêu trên (chất nung được sử dụng là từ lô khác) có sử dụng các nồng độ khác nhau của axit clohydric có cùng thể tích với lượng chất nung được thêm vào được đặt ở giá trị bằng 1,1 lần giới hạn hòa tan trên trong mỗi dung dịch axit clohydric. Các kết quả được thể hiện trên Fig.2 (trong hình vẽ này, Δ , $\circ$, và $\square$ tương ứng là Nd, Pr, và Dy). Rõ ràng là từ Fig.2, trong trường hợp trong đó axit clohydric có nồng độ 0,6mol/l được sử dụng, cùng với các nguyên tố đất hiếm nhẹ, nguyên tố đất hiếm nặng cũng được hòa tan, và không thể thu được chất lẫn giàu nguyên tố đất hiếm nhẹ và chất lẫn giàu nguyên tố đất hiếm nặng. Tuy nhiên, với việc tăng nồng độ của axit clohydric, sẽ nhận được sự cải thiện về khả năng tách giữa các nguyên tố đất hiếm nhẹ và nguyên tố đất hiếm nặng do cải thiện về tỷ lệ còn lại của nguyên tố đất hiếm nặng trong cặn, và khả năng tách được cải thiện như vậy cũng được quan sát thấy trong trường hợp có sử dụng axit clohydric có nồng độ 2,0mol/l. Ngẫu nhiên là, sự khác biệt về nhiệt độ của axit clohydric ở bước 5 lại không thể hiện sự khác biệt về khả năng tách giữa các nguyên tố đất hiếm nhẹ và nguyên tố đất hiếm nặng (khoảng nhiệt độ: từ 20°C đến 85°C). Ngoài ra, ngay cả khi thời gian khuấy ở bước 5 dài hơn 2 giờ, thì khả năng tách giữa các nguyên tố đất hiếm nhẹ và nguyên tố đất hiếm nặng cũng không được cải thiện.

Ví dụ 2

Tách các nguyên tố đất hiếm nhẹ (Nd, Pr) và nguyên tố đất hiếm nặng (Tb) (Thử nghiệm mô hình)

75g didymi oxit có hàm lượng Nd bằng 62,5% khối lượng và hàm lượng Pr bằng 17,8% khối lượng (dựa trên phép phân tích SEM-EDX) được cho vào 1 lít axit clohydric có nồng độ 1,0mol/l và khuấy ở 80°C trong 6 giờ, và sau đó cặn được lọc để tạo ra dung dịch axit clohydric chứa didymi. Ngoài ra, 10g chất phản ứng Tb_4O_7 được cho vào 100ml axit clohydric có nồng độ 1,0mol/l và khuấy ở 80°C trong 6 giờ, và sau đó cặn được lọc để tạo ra dung dịch axit clohydric chứa Tb. Bằng cách sử dụng 1l dung dịch axit clohydric được điều chế bằng cách trộn dung dịch axit clohydric chứa didymi

và dung dịch axit clohydric chứa Tb theo tỷ lệ thể tích bằng 9:1, các bước tương tự từ bước 3 đến bước 6 của Ví dụ 1 được thực hiện, bằng cách đó tách dung dịch axit clohydric và cặn. Bảng 6 thể hiện kết quả của phép phân tích SEM-EDX chất nung thu được ở bước tương đương với bước 4 của Ví dụ 1 (chỉ về Nd, Pr, và Tb). Ngẫu nhiên là, phép phân tích nhiễu xạ tia X được thực hiện riêng rẽ để xác nhận rằng chất nung này là oxit hỗn hợp hoặc hỗn hợp bao gồm các oxit của các nguyên tố đất hiếm nhẹ và nguyên tố đất hiếm nặng.

Bảng 6

	Nd	Pr	Tb
Chất nung	59,9	16,5	7,2

(Đơn vị: % khối lượng)

Từ dung dịch axit clohydric và cặn thu được, chất nung tạo ra từ dung dịch và chất nung tạo ra từ cặn được thu nhận theo cùng một cách như trong Ví dụ 1. Trọng lượng của mỗi loại chất nung tạo ra từ dung dịch axit clohydric và chất nung tạo ra từ cặn được đo, và phép phân tích SEM-EDX cũng được thực hiện. Sau đó, từ lượng mỗi nguyên tố đất hiếm có mặt trong chất nung tạo ra từ dung dịch axit clohydric (a) được tính bằng cách nhân trọng lượng của chất nung tạo ra từ dung dịch axit clohydric với tỷ lệ hàm lượng được xác định bởi phép phân tích SEM-EDX, và từ lượng mỗi nguyên tố đất hiếm có mặt trong chất nung tạo ra từ cặn (b) được tính bằng cách nhân trọng lượng của chất nung tạo ra từ cặn với tỷ lệ hàm lượng được xác định bởi phép phân tích SEM-EDX, tỷ lệ còn lại của mỗi nguyên tố đất hiếm trong cặn $((b/(a + b)) \times 100)$ được xác định. Các kết quả (lượng mỗi nguyên tố đất hiếm có mặt trong chất nung tạo ra từ cặn là tương đương với lượng mỗi nguyên tố đất hiếm có mặt trong cặn) được thể hiện trên Fig.3 (trong hình vẽ này, Δ , $\circ$, và $\square$ tương ứng là Nd, Pr, và Tb). Rõ ràng là từ Fig.3, nhận thấy rằng trong cặn, Tb, là nguyên tố đất hiếm nặng, có mặt với lượng lớn, trong khi đó trong dung dịch axit clohydric, Nd và Pr, là các nguyên tố đất hiếm nhẹ, có mặt với các lượng lớn (được xác nhận một cách riêng rẽ), và cũng thấy rằng bằng cách tách dung dịch axit clohydric và cặn, chất lẫn giàu nguyên tố đất hiếm nhẹ và chất lẫn giàu nguyên tố đất hiếm nặng có thể thu được tương ứng dưới dạng dung dịch axit clohydric và cặn. Ngoài ra, với sự tăng lượng chất nung được thêm vào axit clohydric, tỷ lệ còn lại của nguyên tố đất hiếm nặng trong cặn cũng được cải thiện. Tuy nhiên, sự

tăng về tỷ lệ còn lại cũng đạt giá trị không đổi khi lượng được thêm vào được tăng tới 1,5 lần giới hạn hòa tan trên, và tỷ lệ còn lại được cải thiện gần như được duy trì ít nhất cho tới khi lượng thêm vào được tăng đến 2,0 lần giới hạn hòa tan trên. Sự ảnh hưởng của nồng độ của axit clohydric, trong đó chất nung được thêm vào, đến khả năng tách giữa các nguyên tố đất hiếm nhẹ và nguyên tố đất hiếm nặng được đánh giá bằng cách xác định tỷ lệ còn lại của mỗi nguyên tố đất hiếm trong cặn theo cùng một cách như nêu trên (chất nung được sử dụng là từ lô khác) có sử dụng các nồng độ khác nhau của axit clohydric có cùng thể tích với lượng chất nung được thêm vào được đặt ở giá trị bằng 1,1 lần giới hạn hòa tan trên trong mỗi dung dịch axit clohydric. Các kết quả được thể hiện trên Fig.4 (trong hình vẽ này, Δ , $\circ$, và $\square$ tương ứng là Nd, Pr, và Tb). Rõ ràng là từ Fig.4, trong trường hợp trong đó axit clohydric có nồng độ 0,6mol/l được sử dụng, cùng với các nguyên tố đất hiếm nhẹ, nguyên tố đất hiếm nặng cũng được hòa tan, và không thể thu được chất lẫn giàu nguyên tố đất hiếm nhẹ và chất lẫn giàu nguyên tố đất hiếm nặng. Tuy nhiên, với sự gia tăng nồng độ của axit clohydric, nhận được sự cải thiện về khả năng tách giữa các nguyên tố đất hiếm nhẹ và nguyên tố đất hiếm nặng nhờ sự cải thiện về tỷ lệ còn lại của nguyên tố đất hiếm nặng trong cặn, và khả năng tách được cải thiện như vậy cũng được quan sát thấy trong trường hợp có sử dụng axit clohydric có nồng độ 2,0mol/l. Ngẫu nhiên là, sự khác biệt về nhiệt độ của axit clohydric không thể hiện sự khác biệt về khả năng tách giữa các nguyên tố đất hiếm nhẹ và nguyên tố đất hiếm nặng (khoảng nhiệt độ: từ 20°C đến 85°C). Ngoài ra, ngay cả khi thời gian khuấy dài hơn 2 giờ, cũng không quan sát được sự cải thiện về khả năng tách giữa các nguyên tố đất hiếm nhẹ và nguyên tố đất hiếm nặng.

Ví dụ 3

Tách các nguyên tố đất hiếm nhẹ (Nd, Pr) và nguyên tố đất hiếm nặng (Dy) (số 2)

Thí nghiệm tương tự như trong Ví dụ 1 được thực hiện, ngoại trừ là axit nitric có nồng độ 1,1mol/l được sử dụng thay cho axit clohydric có nồng độ 1,0mol/l được sử dụng ở bước 2 và bước 5 của Ví dụ 1. Kết quả là, như trong Ví dụ 1, có thể thu được chất lẫn giàu nguyên tố đất hiếm nhẹ và chất lẫn giàu nguyên tố đất hiếm nặng tương ứng dưới dạng dung dịch axit clohydric và cặn.

Ví dụ 4

Tách các nguyên tố đất hiếm nhẹ (Nd, Pr) và nguyên tố đất hiếm nặng (Dy) (số 3)

Thí nghiệm tương tự như trong Ví dụ 1 được thực hiện, ngoại trừ là anhydrit axetic được sử dụng thay cho axit oxalic dihydrat được sử dụng ở bước 3 và bước 6 của Ví dụ 1. Kết quả là, như trong Ví dụ 1, có thể thu được chất lẫn giàu nguyên tố đất hiếm nhẹ và chất lẫn giàu nguyên tố đất hiếm nặng tương ứng dưới dạng dung dịch axit clohydric và cặn.

Ví dụ 5

Tách các nguyên tố đất hiếm nhẹ (Nd, Pr) và nguyên tố đất hiếm nặng (Dy) (số 4)

Thí nghiệm tương tự như trong Ví dụ 1 được thực hiện, ngoại trừ là natri cacbonat được sử dụng thay cho axit oxalic dihydrat được sử dụng ở bước 3 và bước 6 của Ví dụ 1. Kết quả là, như trong Ví dụ 1, có thể thu được chất lẫn giàu nguyên tố đất hiếm nhẹ và chất lẫn giàu nguyên tố đất hiếm nặng tương ứng dưới dạng dung dịch axit clohydric và cặn.

Ví dụ 6

Tách các nguyên tố đất hiếm nhẹ (Nd, Pr) và các nguyên tố đất hiếm nặng (Dy, Tb) (Thử nghiệm mô hình)

Dung dịch axit clohydric chứa khối B thu được theo cách tương tự như ở bước 1 và bước 2 của Ví dụ 1. Ngoài ra, 10g chất phản ứng Tb₄O₇ được cho vào 100ml axit clohydric có nồng độ 1,0mol/l và khuấy ở 80°C trong 6 giờ, và sau đó cặn được lọc để tạo ra dung dịch axit clohydric chứa Tb. 130g axit oxalic dihydrat được cho vào 1 lít dung dịch axit clohydric được điều chế bằng cách trộn dung dịch axit clohydric chứa khối B và dung dịch axit clohydric chứa Tb theo tỷ lệ thể tích bằng 9:1, và khuấy trộn ở nhiệt độ trong phòng trong 2 giờ để tạo ra khoảng 100g chất kết tủa dạng bột màu trắng có hàm lượng ẩm cao (oxalat của các nguyên tố đất hiếm nhẹ và các nguyên tố đất hiếm nặng). 50g chất kết tủa thu được cho vào trong cốc nung làm bằng nhôm oxit và nung ở môi trường khí xung quanh hoặc môi trường khí argon ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 600°C đến 1000°C trong 2 giờ để tạo ra chất nung màu nâu. Mối tương quan giữa nhiệt độ nung của chất kết tủa và trọng lượng của chất nung thu được được thể hiện trên Fig.5. Rõ ràng là từ Fig.5 nhận thấy rằng khi nhiệt độ nung của chất kết tủa cao hơn hoặc bằng 700°C, quá trình nung xảy ra một cách thích hợp, và trọng lượng của chất nung tạo ra là ổn định. Ngoài ra, còn thấy rằng khi chất kết tủa được nung trong môi trường khí xung quanh, trọng lượng của chất nung tạo ra sẽ lớn hơn khi nung trong môi

trường khí argon.

Tiếp đó, 100ml axit clohydric có nồng độ 1,0mol/l đã được gia nhiệt đến 60°C được bổ sung chất nung với lượng tương đương với 1,8 lần giới hạn hòa tan trên (6,54 g) và khuấy trong 6 giờ, và sau đó cần được lọc để tách dung dịch axit clohydric và cặn. 13g axit oxalic dihydrat được cho vào 100ml dung dịch axit clohydric thu được và khuấy trộn ở nhiệt độ trong phòng trong 2 giờ để tạo ra chất kết tủa màu trắng, và chất kết tủa này được nung ở môi trường khí xung quanh ở 900°C trong 2 giờ để tạo ra chất nung. Ngoài ra, cặn thu được được nung ở môi trường khí xung quanh ở 900°C trong 2 giờ để tạo ra chất nung. Đối với mỗi loại chất nung tạo ra từ dung dịch axit clohydric và chất nung tạo ra từ cặn, môi trường khí trong đó chất kết tủa thu được bằng cách bổ sung axit oxalic dihydrat vào dung dịch axit clohydric được điều chế từ dung dịch axit clohydric chứa khối B và dung dịch axit clohydric chứa Tb được nung, nhiệt độ nung, trọng lượng, và kết quả của phép phân tích SEM- EDX (chỉ về Nd, Pr, Dy, và Tb) được thể hiện trong Bảng 7 và Bảng 8. Ngoài ra, từ lượng mỗi nguyên tố đất hiếm có mặt trong chất nung tạo ra từ dung dịch axit clohydric (a) được tính bằng cách nhân trọng lượng của chất nung tạo ra từ dung dịch axit clohydric với tỷ lệ hàm lượng được xác định bởi phép phân tích SEM-EDX, và từ lượng mỗi nguyên tố đất hiếm có mặt trong chất nung tạo ra từ cặn (b) được tính bằng cách nhân trọng lượng của chất nung tạo ra từ cặn với tỷ lệ hàm lượng được xác định bởi phép phân tích SEM-EDX, tỷ lệ còn lại của mỗi nguyên tố đất hiếm trong cặn $((b/(a + b)) \times 100)$ được xác định. Các kết quả (lượng mỗi nguyên tố đất hiếm có mặt trong chất nung tạo ra từ cặn là tương đương với lượng mỗi nguyên tố đất hiếm có mặt trong cặn) được thể hiện trên Fig.6 đối với mỗi nguyên tố đất hiếm.

Bảng 7

	Điều kiện nung đối với chất kết tủa		Trọng lượng của chất nung tạo ra từ dung dịch axit clohydric	Kết quả phân tích SEM- EDX (Đơn vị: % khối lượng)			
	Môi trường khí	Nhiệt độ (°C)		Nd	Pr	Dy	Tb
Chất nung tạo ra từ dung dịch	Xung quanh	700	5,69g	60,4	21,2	2,6	2,4
		800	5,85g	60,2	21,2	2,5	2,4
		900	5,99g	59,7	20,1	2,4	2,9
		1000	6,08g	58,0	19,4	3,4	4,1

axit clohydric	Argon	700	5,88g	56,1	18,2	5,4	5,4
		800	5,83g	58,0	19,2	3,8	4,1
		900	5,89 g	52,4	17,4	4,1	4,7
		1000	5,96 g	57,7	19,5	4,2	5,1

Bảng 8

	Điều kiện nung đối với chất kết tủa		Trọng lượng của chất nung tạo ra từ cặn	Kết quả phân tích SEM-EDX (Đơn vị: % khối lượng)			
	Môi trường khí	Nhiệt độ (°C)		Nd	Pr	Dy	Tb
Chất nung tạo ra từ cặn	Xung quanh	700	4,89g	34,8	9,3	20,2	18,7
		800	5,03g	33,3	8,8	21,6	19,7
		900	4,92g	32,6	9,6	22,0	19,2
		1000	4,30g	39,8	7,4	24,8	21,2
	Argon	700	5,03g	35,9	8,2	19,0	19,1
		800	4,54g	32,8	7,5	20,3	20,0
		900	4,85g	32,4	7,0	20,3	19,5
		1000	4,62g	32,5	7,9	20,5	18,2

Rõ ràng là từ Bảng 7, Bảng 8, và Fig.6, nhận thấy rằng trong chất nung tạo ra từ dung dịch axit clohydric, Nd và Pr, mà là các nguyên tố đất hiếm nhẹ, đều có mặt với các lượng lớn, trong khi đó trong chất nung tạo ra từ cặn, Dy và Tb, mà là các nguyên tố đất hiếm nặng, có mặt với các lượng lớn, và cũng nhận thấy rằng bằng cách tách dung dịch axit clohydric và cặn, chất lẫn giàu nguyên tố đất hiếm nhẹ và chất lẫn giàu nguyên tố đất hiếm nặng có thể thu được tương ứng dưới dạng dung dịch axit clohydric và cặn. Ngoài ra, nhận thấy rằng trong trường hợp trong đó môi trường khí trong đó chất kết tủa thu được bằng cách bổ sung axit oxalic dihydrat vào dung dịch axit clohydric được điều chế từ dung dịch axit clohydric chứa khối B và dung dịch axit clohydric chứa Tb được nung là trong môi trường khí xung quanh, chất lẫn giàu nguyên tố đất hiếm nhẹ và chất lẫn giàu nguyên tố đất hiếm nặng có thể thu được một cách hiệu quả hơn trong trường hợp môi trường khí argon. Phỏng đoán rằng các kết quả nêu trên có thể có nguyên nhân sau đây. Trạng thái oxy hóa của nguyên tố đất hiếm bằng cách nung thay đổi phụ thuộc vào môi trường khí trong đó chất kết tủa được nung; hóa trị oxy hóa của nguyên tố đất hiếm là cao hơn khi bước nung được thực hiện ở môi trường khí xung quanh so với khi

được thực hiện trong môi trường khí argon, và điều này góp phần cải thiện khả năng tách giữa các nguyên tố đất hiếm nhẹ và các nguyên tố đất hiếm nặng.

Ví dụ 7

Các đặc tính của tỷ lệ hàm lượng giữa các nguyên tố đất hiếm nhẹ và các nguyên tố đất hiếm nặng có mặt trong chất lẫn giàu nguyên tố đất hiếm nhẹ thu được dưới dạng dung dịch axit clohydric (Thử nghiệm mô hình số 1)

343g chất phản ứng Nd_2O_3 , 93g chất phản ứng Pr_6O_{11} , 53g chất phản ứng Dy_2O_3 , và 7g chất phản ứng Tb_4O_7 tương ứng được cho vào 5400ml, 1450ml, 750ml, và 100ml axit clohydric có nồng độ 1,0mol/l đã được gia nhiệt đến 60°C , và khuấy trong 6 giờ để tạo ra dung dịch axit clohydric chứa nguyên tố đất hiếm tương ứng. Dung dịch axit clohydric đã được điều chế chứa nguyên tố đất hiếm tương ứng được trộn theo các tỷ lệ được thể hiện trong Bảng 9 để tạo ra bảy loại dung dịch axit clohydric chứa các nồng độ nguyên tố đất hiếm khác nhau (Các dung dịch từ A đến G).

Bảng 9

	Dung dịch A	Dung dịch B	Dung dịch C	Dung dịch D	Dung dịch E	Dung dịch F	Dung dịch G
Dung dịch Nd_2O_3	1011	1041	1071	1100	1130	905	1249
Dung dịch Pr_6O_{11}	264	272	279	287	295	466	118
Dung dịch Dy_2O_3	208	173	138	104	69	121	78
Dung dịch Tb_4O_7	17	14	12	9	6	11	10

(Đơn vị: ml)

195g axit oxalic dihydrat được cho vào 1,5l mỗi trong số bảy loại dung dịch axit clohydric thu được ở trên, và khuấy trộn ở nhiệt độ trong phòng trong 2 giờ để tạo ra chất kết tủa dạng bột màu trắng có hàm lượng ẩm cao (oxalat của các nguyên tố đất hiếm nhẹ và các nguyên tố đất hiếm nặng). Mỗi chất kết tủa thu được được cho vào cốc nung làm bằng nhôm oxit và nung ở môi trường khí xung quanh ở 900°C trong 2 giờ để tạo ra bảy loại chất nung màu nâu có thành phần khác nhau (chất nung từ A đến G). Trọng lượng của mỗi chất nung, kết quả của phép phân tích SEM- EDX, và tỷ lệ hàm lượng (WHR/WLR) giữa các nguyên tố đất hiếm nhẹ (Nd, Pr) và các nguyên tố đất hiếm nặng (Dy, Tb) được thể hiện trong Bảng 10. Ngẫu nhiên là, phép phân tích nhiễu xạ tia X được thực hiện riêng rẽ để xác nhận rằng mỗi chất nung là oxit hỗn hợp hoặc

hỗn hợp bao gồm các oxit của các nguyên tố đất hiếm nhẹ và các nguyên tố đất hiếm nặng.

Bảng 10

	Chất nung A	Chất nung B	Chất nung C	Chất nung D	Chất nung E	Chất nung F	Chất nung G
Khối lượng (g)	94,1	94,2	92,9	95,7	95,3	90,8	91,1
Nd (% khối lượng)	57,8	57,7	60,2	61,3	62,8	52,7	72,5
Pr (% khối lượng)	13,3	13,8	14,6	14,3	14,4	24,4	6,2
Dy (% khối lượng)	10,6	9,5	8,0	6,5	5,2	7,0	4,5
Tb (% khối lượng)	0	0,7	1,1	0,1	1,2	1,1	1,0
W_{HR}/W_{LR}	0,15	0,14	0,12	0,09	0,08	0,11	0,07

Mỗi chất nung trong số bảy loại chất nung thu được ở trên được cho vào 100ml axit clohydric có nồng độ 1,0mol/l đã được gia nhiệt đến 60°C với lượng tương đương với 0,8 lần, 1,0 lần, 1,2 lần, 1,5 lần, 2,0 lần, 2,5 lần, và 3,0 lần giới hạn hòa tan trên (1/15 trọng lượng của chất nung) và khuấy trong 6 giờ, và sau đó cần được lọc để tách dung dịch axit clohydric và cặn. 13g axit oxalic dihydrat được cho vào 100ml dung dịch axit clohydric thu được và khuấy trộn ở nhiệt độ trong phòng trong 2 giờ để tạo ra chất kết tủa màu trắng, và chất kết tủa này được nung ở môi trường khí xung quanh ở 900°C trong 2 giờ để tạo ra chất nung. Từ trọng lượng của mỗi chất nung và kết quả của phép phân tích SEM-EDX, tỷ lệ hàm lượng giữa các nguyên tố đất hiếm nhẹ và các nguyên tố đất hiếm nặng có mặt trong chất nung (W_{HR}/W_{LR} : tương đương với tỷ lệ hàm lượng giữa các nguyên tố đất hiếm nhẹ và các nguyên tố đất hiếm nặng có mặt trong dung dịch axit clohydric) được kiểm tra. Các kết quả được thể hiện trong Bảng 11 (trường hợp trong đó lượng được thêm vào bằng 2,5 lần giới hạn hòa tan trên) và Fig.7 (tỷ lệ hàm lượng bước thêm gấp 0,0 lần nghĩa là tỷ lệ hàm lượng trong mỗi chất nung trong số bảy loại chất nung). Rõ ràng là từ Bảng 11 và Fig.7, nhận thấy rằng mặc dù tỷ lệ hàm lượng giữa các nguyên tố đất hiếm nhẹ và các nguyên tố đất hiếm nặng có mặt trong bảy loại chất nung thay đổi trong khoảng từ 0,07 đến 0,15 (Bảng 10), ở tất cả các chất nung, khi lượng thêm vào không nhỏ hơn 2,0 lần giới hạn hòa tan trên, tỷ lệ hàm lượng giữa các nguyên tố đất hiếm nhẹ và các nguyên tố đất hiếm nặng có mặt trong chất nung tạo ra từ dung dịch axit clohydric rơi vào trong khoảng từ 0,02 đến 0,04 (khoảng biến thiên:

0,08 $\rightarrow$ 0,02). Ngẫu nhiên là, hiện tượng mà tỷ lệ hàm lượng giữa các nguyên tố đất hiếm nhẹ và các nguyên tố đất hiếm nặng có mặt trong chất nung tạo ra từ dung dịch axit clohydric rơi vào trong khoảng từ 0,02 đến 0,04 khi lượng được thêm vào không nhỏ hơn 2,0 lần giới hạn hòa tan trên được quan sát thấy ngay cả ở các nồng độ axit clohydric khác nhau (được xác nhận bằng axit clohydric có nồng độ 0,7mol/l và axit clohydric có nồng độ 1,5mol/l). Ngoài ra, cũng xác nhận được rằng bằng cách sử lý dung dịch axit clohydric là chất lẫn giàu nguyên tố đất hiếm nhẹ, bằng phương pháp chiết dung môi bằng phương pháp bản chất là đã biết, các nguyên tố đất hiếm nhẹ và các nguyên tố đất hiếm nặng có mặt trong dung dịch axit clohydric có thể được tách riêng, và còn xác nhận rằng bằng cách tách cặn là chất lẫn giàu nguyên tố đất hiếm nặng, ra khỏi dung dịch axit clohydric là chất lẫn giàu nguyên tố đất hiếm nhẹ, theo các bước tương tự như các bước từ 2 đến 6 của Ví dụ 1, lượng các nguyên tố đất hiếm nhẹ có mặt trong cặn có thể được giảm xuống (tỷ lệ hàm lượng các nguyên tố đất hiếm nặng và các nguyên tố đất hiếm nhẹ có thể được tăng lên).

Bảng 11

	Chất nung tạo ra từ dung dịch axit clohydric						
	A	B	C	D	E	F	G
W_{HR}/W_{LR}	0,03	0,03	0,03	0,02	0,04	0,02	0,03

Ví dụ 8: Đặc tính của tỷ lệ hàm lượng giữa các nguyên tố đất hiếm nhẹ và các nguyên tố đất hiếm nặng có mặt trong chất lẫn giàu nguyên tố đất hiếm nhẹ thu được dưới dạng dung dịch axit clohydric (Thử nghiệm mô hình số 2)

Khối B thu được theo cách tương tự như ở bước 1 của Ví dụ 1. Khối B thu được được nghiền bằng cối làm từ vonfram cacbit và chày làm từ đá mã não, và bột có kích thước nhỏ hơn 125 μ m thu được có sử dụng rây làm từ thép không gỉ; thao tác này được thực hiện vài lần, bằng cách đó điều chế được bột của khối B. Lượng dư của bột của khối B được điều chế theo cách như vậy được cho vào axit clohydric có nồng độ 1,0mol/l đã được gia nhiệt đến 60°C và khuấy trong 6 giờ, và sau đó cặn được lọc để tạo ra dung dịch axit clohydric bão hòa chứa khối B. Ngoài ra, lượng dư của chất phản ứng Tb₄O₇ được cho vào axit clohydric có nồng độ 1,0mol/l đã được gia nhiệt đến 60°C và khuấy trong 6 giờ, và sau đó cặn được lọc để tạo ra dung dịch axit clohydric bão hòa chứa Tb. 130g axit oxalic dihydrat được cho vào 1 lít dung dịch axit clohydric được

điều chế bằng cách trộn dung dịch axit clohydric bão hòa chứa khối B và dung dịch axit clohydric bão hòa chứa Tb theo tỷ lệ thể tích bằng 10:1, và khuấy trộn ở nhiệt độ trong phòng trong 2 giờ để tạo ra chất kết tủa dạng bột màu trắng có hàm lượng ẩm cao (oxalat của các nguyên tố đất hiếm nhẹ và các nguyên tố đất hiếm nặng). Chất kết tủa thu được cho vào trong cốc nung làm bằng nhôm oxit và nung ở môi trường khí xung quanh ở 900°C trong 2 giờ để tạo ra 65,4g chất nung màu nâu. Kết quả của phép phân tích SEM-EDX chất nung thu được và tỷ lệ hàm lượng (W_{HR}/W_{LR}) giữa các nguyên tố đất hiếm nhẹ (Nd, Pr) và các nguyên tố đất hiếm nặng (Dy, Tb) được thể hiện trong Bảng 12. Ngẫu nhiên là, phép phân tích nhiễu xạ tia X được thực hiện riêng rẽ để xác nhận rằng chất nung thu được là oxit hỗn hợp hoặc hỗn hợp bao gồm các oxit của các nguyên tố đất hiếm nhẹ và các nguyên tố đất hiếm nặng.

Bảng 12

	Nd (% khối lượng)	Pr (% khối lượng)	Dy (% khối lượng)	Tb (% khối lượng)	W_{HR}/W_{LR}
Chất nung	50,4	13,9	13,2	6,0	0,30

Tiếp đó, 100ml axit clohydric có nồng độ 1,0mol/l đã được gia nhiệt đến 60°C được bổ sung chất nung với các lượng tương đương với 1,1 lần, 1,2 lần, 1,3 lần, 1,4 lần, 1,5 lần, 1,6 lần, 1,8 lần, 2,0 lần, 2,5 lần, và 3,0 lần giới hạn hòa tan trên (6,54 g) và khuấy trong 6 giờ, và sau đó cần được lọc để tách dung dịch axit clohydric và cần. 13g axit oxalic dihydrat được cho vào 100ml dung dịch axit clohydric thu được và khuấy trộn ở nhiệt độ trong phòng trong 2 giờ để tạo ra chất kết tủa màu trắng, và chất kết tủa này được nung ở môi trường khí xung quanh ở 900°C trong 2 giờ để tạo ra chất nung. Từ trọng lượng của mỗi chất nung và kết quả của phép phân tích SEM-EDX, tỷ lệ hàm lượng giữa các nguyên tố đất hiếm nhẹ và các nguyên tố đất hiếm nặng có mặt trong chất nung (W_{HR}/W_{LR} : tương đương với tỷ lệ hàm lượng giữa các nguyên tố đất hiếm nhẹ và các nguyên tố đất hiếm nặng có mặt trong dung dịch axit clohydric) được xác định. Các kết quả được thể hiện trên Fig.8. Rõ ràng là từ Fig.8, nhận thấy rằng khi lượng được thêm vào không nhỏ hơn 2,0 lần giới hạn hòa tan trên, tỷ lệ hàm lượng giữa các nguyên tố đất hiếm nhẹ và các nguyên tố đất hiếm nặng có mặt trong chất nung tạo ra từ dung dịch axit clohydric bằng 0,04.

Khả năng ứng dụng trong công nghiệp

Sáng chế đề xuất phương pháp có thể được sử dụng để tách nguyên tố đất hiếm nhẹ và nguyên tố đất hiếm nặng, ví dụ, khi nguyên tố đất hiếm nhẹ và nguyên tố đất hiếm nặng được tách ra từ phối gia công chứa nguyên tố đất hiếm nhẹ và nguyên tố đất hiếm nặng bằng phương pháp chiết dung môi, làm cho có thể giảm được lượng dung môi chiết hoặc dung môi hữu cơ được sử dụng hoặc làm giảm được kích thước của thiết bị, hoặc làm cho có thể giảm được gánh nặng công việc lên quy trình, như phân tích tỷ lệ hàm lượng giữa nguyên tố đất hiếm nhẹ và nguyên tố đất hiếm nặng có mặt trong phối gia công. Theo khía cạnh này, sáng chế có khả năng áp dụng trong công nghiệp.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp để thu được chất lẫn giàu nguyên tố đất hiếm nhẹ và chất lẫn giàu nguyên tố đất hiếm nặng từ phối gia công chứa nguyên tố đất hiếm nhẹ và nguyên tố đất hiếm nặng để tách nguyên tố đất hiếm nặng và nguyên tố đất hiếm nhẹ, trong đó phương pháp này được đặc trưng bởi ít nhất là:

(1) bước thu hồi oxit hỗn hợp hoặc hỗn hợp bao gồm các oxit của nguyên tố đất hiếm nặng và nguyên tố đất hiếm nhẹ từ phối gia công chứa nguyên tố đất hiếm nhẹ và nguyên tố đất hiếm nặng;

(2) bước hòa tan oxit hỗn hợp hoặc hỗn hợp bao gồm các oxit của nguyên tố đất hiếm nhẹ và nguyên tố đất hiếm nặng thu được trong axit clohydric và/hoặc axit nitric;

(3) bước bổ sung chất gây kết tủa vào dung dịch thu được để tạo ra chất kết tủa;

(4) bước nung chất kết tủa thu được;

(5) bước bổ sung chất nung thu được với lượng gấp từ 1,1 lần đến 3,0 lần giới hạn hòa tan trên vào axit clohydric và/hoặc axit nitric có nồng độ lớn hơn hoặc bằng 0,7mol/l để tạo ra dung dịch và cặn; và

(6) bước tách dung dịch và cặn thu được, bằng cách đó tạo ra

(i) dung dịch là chất lẫn giàu nguyên tố đất hiếm nhẹ có tỷ lệ giữa hàm lượng của nguyên tố đất hiếm nhẹ so với hàm lượng của nguyên tố đất hiếm nặng cao hơn tỷ lệ tương ứng trong phối gia công; và

(ii) cặn là chất lẫn giàu nguyên tố đất hiếm nặng có tỷ lệ giữa hàm lượng của nguyên tố đất hiếm nặng so với hàm lượng của nguyên tố đất hiếm nhẹ cao hơn tỷ lệ tương ứng trong phối gia công.

2. Phương pháp theo điểm 1, khác biệt ở chỗ, ít nhất một thành phần được chọn từ axit oxalic, axit axetic, và muối kim loại của axit cacbonic được sử dụng làm chất gây kết tủa.

3. Phương pháp theo điểm 1, khác biệt ở chỗ, phối gia công là nam châm vĩnh cửu trên

cơ sở R-Fe-B.

4. Phương pháp theo điểm 1, khác biệt ở chỗ, tỷ lệ giữa hàm lượng của nguyên tố đất hiếm nặng so với hàm lượng của nguyên tố đất hiếm nhẹ có mặt trong phối gia công nằm trong khoảng từ 0,05 đến 0,50.

5. Phương pháp theo điểm 1, khác biệt ở chỗ, tỷ lệ giữa hàm lượng của nguyên tố đất hiếm nặng so với hàm lượng của nguyên tố đất hiếm nhẹ có mặt trong dung dịch mà đóng vai trò là chất lẫn giàu nguyên tố đất hiếm nhẹ nằm trong khoảng từ 0,02 đến 0,05, và tỷ lệ này bằng 0,01 hoặc nhỏ hơn tỷ lệ tương ứng trong phối gia công.

6. Phương pháp để thu được chất lẫn giàu nguyên tố đất hiếm nhẹ và chất lẫn giàu nguyên tố đất hiếm nặng từ oxit hỗn hợp hoặc hỗn hợp bao gồm các oxit của nguyên tố đất hiếm nhẹ và nguyên tố đất hiếm nặng để tách nguyên tố đất hiếm nhẹ và nguyên tố đất hiếm nặng, được đặc trưng bởi ít nhất là:

(1) bước hòa tan oxit hỗn hợp hoặc hỗn hợp bao gồm các oxit của nguyên tố đất hiếm nhẹ và nguyên tố đất hiếm nặng trong axit clohydric và/hoặc axit nitric;

(2) bước bổ sung chất gây kết tủa vào dung dịch thu được để tạo ra chất kết tủa;

(3) bước nung chất kết tủa thu được;

(4) bước bổ sung chất nung thu được với lượng gấp từ 1,1 lần đến 3,0 lần giới hạn hòa tan trên vào axit clohydric và/hoặc axit nitric có nồng độ lớn hơn hoặc bằng 0,7mol/l để tạo ra dung dịch và cặn; và

(5) bước tách dung dịch và cặn thu được, bằng cách đó tạo ra

(i) dung dịch là chất lẫn giàu nguyên tố đất hiếm nhẹ có tỷ lệ giữa hàm lượng của nguyên tố đất hiếm nhẹ so với hàm lượng của nguyên tố đất hiếm nặng cao hơn tỷ lệ tương ứng trong oxit hỗn hợp hoặc hỗn hợp bao gồm các oxit của nguyên tố đất hiếm nhẹ và nguyên tố đất hiếm nặng và;

(ii) cặn là chất lẫn giàu nguyên tố đất hiếm nặng có tỷ lệ giữa hàm lượng của nguyên tố đất hiếm nặng so với hàm lượng của nguyên tố đất hiếm nhẹ cao hơn tỷ lệ tương ứng trong oxit hỗn hợp hoặc hỗn hợp bao gồm các oxit của nguyên tố đất hiếm nhẹ và nguyên tố đất hiếm nặng.

1/4

Fig.1

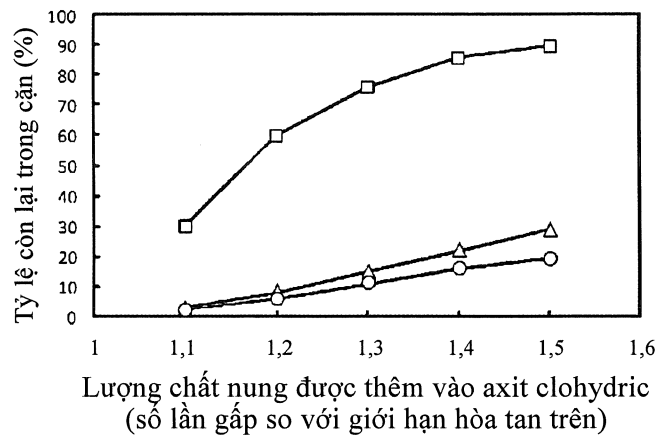


Fig. 2

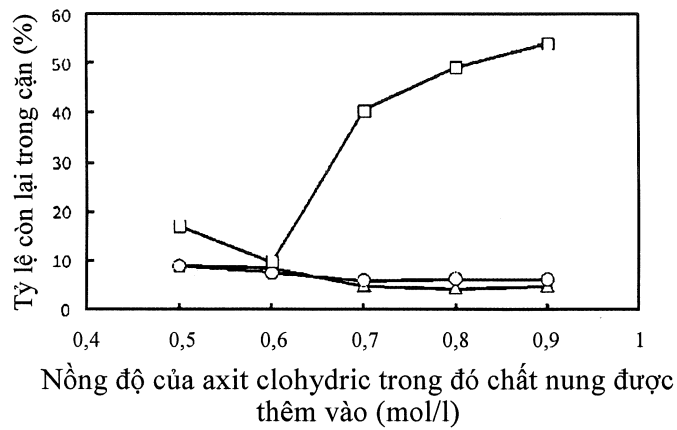


Fig. 3

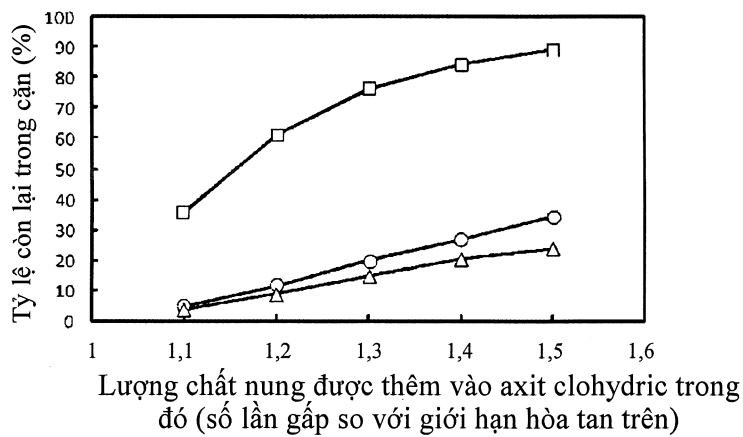


Fig.4

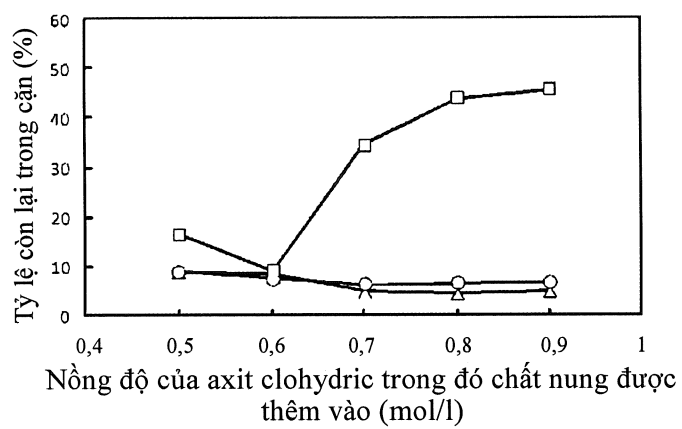


Fig.5

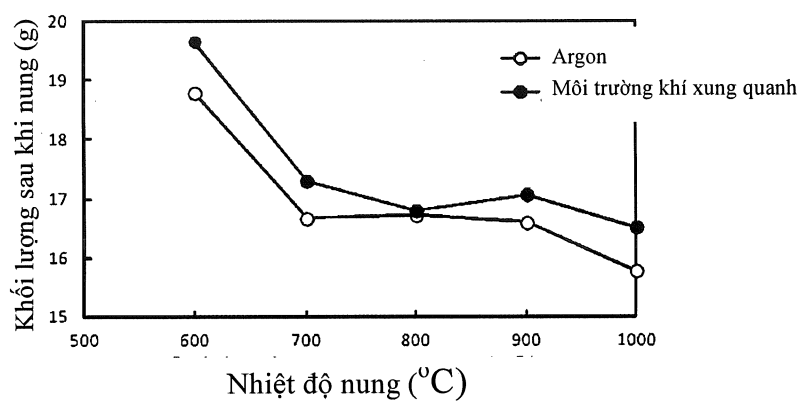


Fig. 6

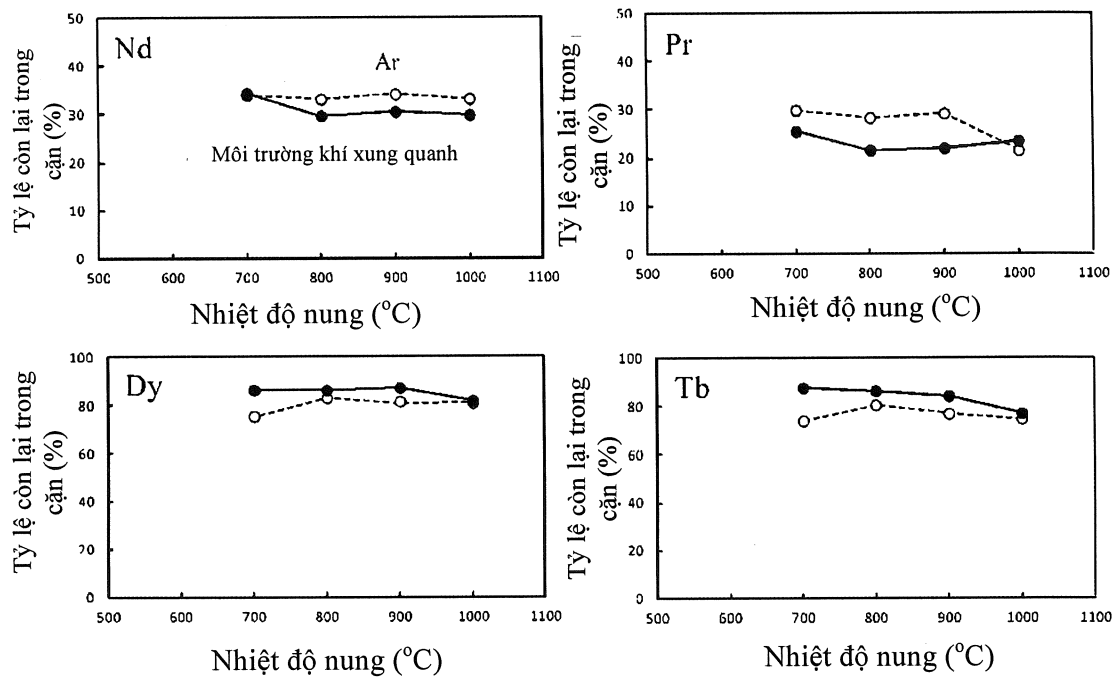


Fig.7

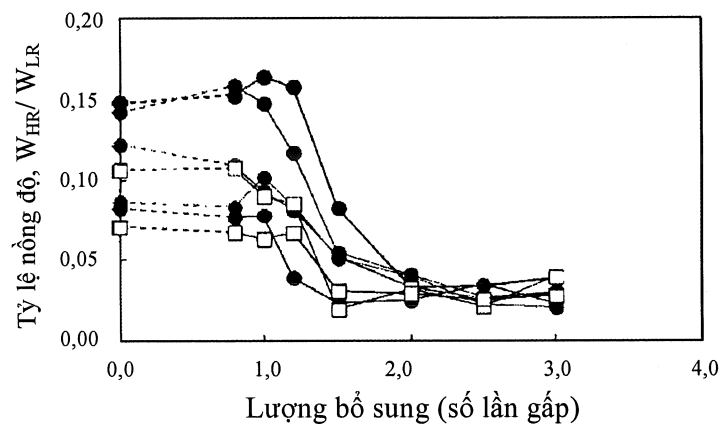


Fig.8

