



(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)



1-0044433

(51)^{2022.01} C22B 59/00

(13) B

(21) 1-2023-07936

(22) 10/11/2023

(45) 25/03/2025 444

(43) 25/12/2023 429A

(71) Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam (VN)
Viện Khoa Học Vật Liệu, Số 18 Hoàng Quốc Việt, Quận Cầu Giấy, Thành Phố Hà Nội

(72) Đào Ngọc Nhiệm (VN); Nguyễn Quang Bắc (VN); Phạm Ngọc Chức (VN); Nguyễn Thị Hà Chi (VN); Nguyễn Trung Kiên (VN); Lưu Thị Việt Hà (VN).

(54) PHƯƠNG PHÁP CHẾ BIẾN KHOÁNG VẬT XENOTIM

(21) 1-2023-07936

(57) Sáng chế đề xuất phương pháp chế biến khoáng vật xenotim khắc phục được nhược điểm của các phương pháp truyền thống, có các ưu điểm như sử dụng nguyên liệu rẻ tiền, thân thiện với môi trường. Đầu tiên, khoáng vật xenotim tinh được nung với MgO với tỷ lệ thích hợp ở nhiệt độ 550-600 °C trong khoảng 1,2 đến 1,5 trong lò quay để loại bỏ flo giúp hạn chế sự hình thành chất gây ăn mòn thiết bị. Bên cạnh đó, MgO cũng loại bỏ một phần nhỏ phospho bởi sự hình thành Mg_2FPO_4 . Tiếp theo, chất rắn thu được đem nung với hỗn hợp $\text{NaCl}+\text{CaO}$ ở nhiệt độ 600-700 °C trong 20 đến 30 phút để loại bỏ lượng phospho dưới dạng orthophosphat (RePO_4). Sau quá trình nung này, đất hiếm đang tồn tại dưới dạng Re_2O_3 trong hỗn hợp rắn. Hỗn hợp này được nung với $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{HCO}_3$ ở 400-450 °C trong lò quay có thổi khí N_2 sạch trong khoảng 10-20 phút để chuyển Re_2O_3 thành dạng ReCl_3 dễ tan trong nước. Tiếp đến, hỗn hợp sẽ được rửa bằng nước để thu được dung dịch đất hiếm clorua. Cuối cùng, đất hiếm clorua sẽ được kết tủa chọn lọc bằng axit oxalic và nung phân huỷ để thu được tổng oxit đất hiếm với độ sạch 98,7%.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp chế biến khoáng vật xenotim, sản phẩm cuối cùng có thể là tổng oxit đất hiếm có độ sạch $> 98\%$, thích hợp dùng làm tiền chất cho sản xuất trong lĩnh vực công nghệ cao.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Đất hiếm chủ yếu xuất hiện dưới ba dạng khoáng vật chính bao gồm (% dưới đây là % theo khối lượng): bastnasit $(\text{Ce,La})\text{FCO}_3$ chứa 70 – 75% tổng oxit đất hiếm (TREO), monazit $(\text{Ce,La,Nd})\text{PO}_4$ chứa 55 – 60% TREO, và xenotim $(\text{Y,Eu,Gd})(\text{PO}_4)$ chứa 55 – 60% TREO. Khoảng 90% tổng các nguyên tố đất hiếm được khai thác từ khoáng vật bastnasit và monazit. Cụ thể hơn, 70% được khai thác từ khoáng vật bastnasit và 20% khai thác từ khoáng vật monazit. Khoáng vật đất hiếm ở Việt Nam có trữ lượng vào khoảng 22 triệu tấn (khảo sát năm 2018), chưa hoàn toàn phát hiện hết các mỏ đất hiếm cũng như trữ lượng trên toàn lãnh thổ Việt Nam. Nguồn tài nguyên đất hiếm ở Việt Nam là rất lớn, do vậy để đáp ứng nhu cầu phát triển kinh tế, an ninh quốc phòng cần phải có giải pháp khai thác và sử dụng hiệu quả. Đây là nguồn tài nguyên quan trọng phục vụ sự phát triển lâu dài của đất nước cần được khai thác hợp lý và quản lý chặt chẽ không gây lãng phí và thất thoát tài nguyên. Trong đó, việc nghiên cứu nâng cao hiệu quả khai thác, tinh chế và tận thu đất hiếm cần được quan tâm nhằm phục vụ nền kinh tế.

Về nguyên tắc chung, các công nghệ đều chuyển các nguyên tố đất hiếm trong quặng từ pha rắn sang pha dung dịch. Sau đó, tổng oxit đất hiếm thu được bằng cách kết tủa với các muối oxalat, cacbonat, hydroxit hay sunfat kép. Các phương pháp truyền thống thường được sử dụng là bao gồm phương pháp hóa ướt sử dụng H_2SO_4 , HNO_3 , NaOH , Na_2CO_3 và phương pháp hóa khô sử dụng COCl_2 . Ưu điểm của các phương pháp truyền thống này là phương pháp phá hủy quặng tương đối đơn giản. Tuy nhiên, phương pháp đòi hỏi điều kiện phản ứng hết sức khắc nghiệt như axit, bazơ đặc có tính oxy hóa cao, nhiệt độ cao, tiêu tốn

nhiều năng lượng. Đi cùng với đó là hàng loạt các khí thải nguy hại cần được xử lý trước khi thải ra môi trường.

Nhận biết được điều đó, các nhà khoa học vẫn đang tìm cách để thu hồi đất hiếm từ quặng với phương pháp đơn giản hơn. Đã có đề xuất thu hồi đất hiếm từ khoáng vật basnasit bằng NH_4Cl kết hợp với khử hoạt tính flo mới sinh bằng MgO trong quá trình nung mẫu. Trong quá trình này, NH_4Cl bị phân hủy thành HCl ở dạng khí khi nung nóng. HCl mới sinh ở dạng khí phản ứng với oxit đất hiếm tạo thành RECl_3 , có thể dễ dàng hòa tan trong nước nóng. Phương pháp đã nâng cao đáng kể hiệu quả thu hồi TREO. Các oxit như Al_2O_3 , Fe_2O_3 và SiO_2 trong quặng không thể khử bằng HCl , và gần như không thay đổi trong quá trình nung.

Đối với monazit và xenotim, hai phương pháp thường được sử dụng là H_2SO_4 và NaOH . Điều quan trọng nhất ở đây khi áp dụng các điều kiện đó là làm sao phá vỡ cấu trúc orthophosphat một cách dễ dàng nhất đồng thời tạo điều kiện thuận lợi để tách thori ra khỏi sản phẩm. Chính vì thế mà phương pháp sử dụng NaOH thường được ưu tiên sử dụng. Ngoài ra, một số phương pháp khác cũng được sử dụng như bổ xung thêm CaO sau đó sử dụng HCl 3% để hòa tan các oxit đất hiếm thu được như phản ứng (1), (2). Phương pháp này cũng tận dụng được sự chọn lọc cao của ion Cl^- với các oxit đất hiếm như phản ứng (2).



Các phương pháp nêu trên vẫn còn sử dụng các trang bị đắt tiền, đòi hỏi khả năng chống ăn mòn cao, sử dụng hoá chất đắt tiền, trong một số phương pháp còn chưa thân thiện môi trường.

Khoáng vật xenotim là một khoáng vật phosphat đất hiếm được tìm thấy ở nhiều nơi trên thế giới. Xenotim có công thức hóa học là $(\text{Y,Ce,La,Th})\text{PO}_4$ và thường có màu vàng, nâu hoặc đỏ. Xenotim là một khoáng vật quan trọng vì nó là nguồn cung cấp đất hiếm, bao gồm ytri, xeri, lantani và thori. Sự khác biệt của xenotim so với các loại khoáng vật khác của đất hiếm như monazit hay bastnazit là hàm lượng nguyên tố đất hiếm nhóm nặng (Y, Eu, Gd,...) tương đối cao nên

giá trị kinh tế cao hơn. Xenotim thường được tìm thấy ở các mỏ quặng pegmatite, các trầm tích sông và các mỏ quặng cát đen. Tại Việt Nam, quặng xenotim được tìm thấy chủ yếu ở các mỏ Yên Phú, Mường Hum ở phía Bắc. Xenotim được khai thác bằng cách sử dụng phương pháp khai thác mỏ truyền thống. Khoáng vật được tách ra khỏi quặng bằng phương pháp tuyển nổi hóa học. Thông thường, khoáng vật xenotim chứa đất hiếm tổng > 45% khối lượng, trong đó đất hiếm nặng chiếm 50-60%, tính theo lượng YPO₄ quy đổi.

Do đó, vẫn có nhu cầu đối với phương pháp chế biến khoáng vật xenotim đơn giản, thân thiện hơn với môi trường, chi phí giảm do sử dụng hoá chất thông dụng, chi phí thấp.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là khắc phục tồn tại nêu trên. Sáng chế này đặc biệt phù hợp với đặc điểm của nguồn khoáng vật xenotim Việt Nam để thu được tổng oxit đất hiếm, do nguồn khoáng vật này dễ dàng thu hồi khỏi quặng đất hiếm nguyên khai nên có thể giảm chi phí đầu vào.

Dựa trên các khảo sát chuyên sâu về đặc tính, thành phần của nguồn khoáng vật xenotim các tác giả đã hạn chế được việc tạo thành khí thải chứa flo như phương pháp truyền thống, chuyển hoá các hợp chất không mong muốn thành các chất không tan, nhờ vậy dễ dàng thu được các hợp chất mong muốn.

Cụ thể, sáng chế đề xuất phương pháp chế biến khoáng vật xenotim để thu hồi tổng oxit đất hiếm bao gồm các bước sau:

bước 1: nung khoáng vật xenotim với MgO

trộn đều khoáng vật xenotim với MgO với tỷ lệ khoáng vật/MgO là từ 1/0,015 đến 1/0,03, tốt nhất nếu là 1/0,02, tính theo khối lượng,

nung ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 550 đến 600°C, trong lò quay kín khử khí oxy để chuyển hoá F trong khoáng vật được chuyển hoá thành MgF₂, Mg₂FPO₄ không tan;

bước 2: nung sản phẩm ở bước 1 với hỗn hợp CaO + NaCl

sản phẩm thu được từ bước 1 được trộn với hỗn hợp CaO+NaCl, trong đó:

- tỷ lệ theo khối lượng CaO/NaCl là từ 1/0,15 đến 1/0,3, tốt nhất là 1/0,2,
- tỷ lệ theo khối lượng sản phẩm ở bước 1/hỗn hợp $\text{CaO}+\text{NaCl}$ là 1/0,2 đến 1/0,4, tốt nhất nếu tỷ lệ này là 1/0,3,

nung trong lò quay kín ở nhiệt độ từ 600 đến 700°C để thu được sản phẩm mà trong đó đất hiếm tồn tại chủ yếu dưới dạng Re_2O_3 và P trong khoáng vật được chuyển hoá thành $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ không tan;

bước 3: nung sản phẩm ở bước 2 với hỗn hợp $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{HCO}_3$

sản phẩm thu được từ bước 2 được trộn với hỗn hợp $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{HCO}_3$, trong đó:

- tỷ lệ theo khối lượng $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{HCO}_3$ là từ 1/0,5 đến 1/1, tốt nhất là 1/0,7,
- tỷ lệ theo khối lượng sản phẩm ở bước 2/hỗn hợp $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{HCO}_3$ là 1/1,5 đến 1/2,5, tốt nhất nếu tỷ lệ này là 1/2,

nung trong lò quay kín khử khí oxy, ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 400 đến 450°C, để thu được sản phẩm mà trong đó đất hiếm tồn tại chủ yếu dưới dạng ReCl_3 ;

bước 4: rửa sản phẩm ở bước 3 với nước

rửa sản phẩm ở bước 3 với nước để thu được dung dịch muối ReCl_3 ;

bước 5: thu hồi kết tủa đất hiếm

bổ sung natri oxalat vào dung dịch muối ReCl_3 thu được từ bước 4 để thu được kết tủa $\text{Re}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$; lọc, rửa, tùy ý sấy khô để thu được kết tủa đất hiếm $\text{Re}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$.

Theo một phương án ưu tiên, kết tủa $\text{Re}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ được rửa sạch, sấy khô và đem nung phân huỷ để thu được tổng oxit đất hiếm.

Mô tả chi tiết sáng chế

Khoáng vật xenotim sau tuyển, tách thường có kích thước của hạt đạt dưới 0,074 mm. Phương pháp thu hồi khoáng vật xenotim từ quặng thô không bị hạn chế, tốt hơn nếu khoáng vật xenotim thu được bằng phương pháp được mô tả trong bài báo của chính nhóm tác giả [xem Kien Trung Nguyen, et al; A

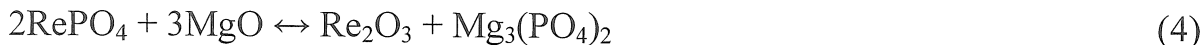
beneficiation study to recover xenotime minerals from rich-iron-silicate ores; Can J Chem Eng. 2023;1 – 10; DOI: 10.1002/cjce.25038].

Phương pháp chế biến khoáng vật xenotim bao gồm các bước sau:

Bước 1: nung khoáng vật xenotim với MgO

Khoáng vật xenotim sau quá trình tuyển có kích thước <0,074 mm được sấy khô bảo quản ở điều kiện khô ráo. Kích thước hạt có thể được kiểm tra lại, chẳng hạn như bằng phương pháp kính hiển vi điện tử quét (SEM). Khoáng vật xenotim được trộn đều với MgO với tỷ lệ khoáng vật/MgO là từ 1/0,015 đến 1/0,03 về khối lượng với mục đích loại bỏ flo dưới dạng MgF_2 , Mg_2FPO_4 không tan. Hỗn hợp được nung ở nhiệt độ tối ưu là 550 đến 600°C trong khoảng 1,2 đến 1,5 giờ trong lò quay kín để phản ứng xảy ra tối ưu, một phần phospho cũng được loại bỏ trong bước này. Nhiệt độ nung phản ứng được lựa chọn dựa vào phương pháp phân tích nhiệt khối lượng (TGA-DTA).

Các phản ứng chính xảy ra trong quá trình nung:



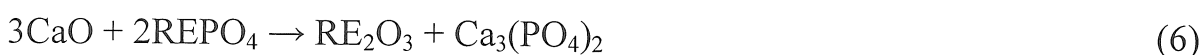
Lò nung được thiết kế sao cho khí oxy được loại bỏ một cách tối ưu bằng phương án thổi khí N_2 sạch. Sản phẩm thu được để nguội để phục bước tiếp theo trong sáng chế.

Bước 2: nung sản phẩm ở bước 1 với hỗn hợp CaO + NaCl

sản phẩm thu được từ bước 1 được trộn với hỗn hợp CaO+NaCl, trong đó:

- tỷ lệ theo khối lượng CaO/NaCl là từ 1/0,15 đến 1/0,3, tốt nhất là 1/0,2,
- tỷ lệ theo khối lượng sản phẩm ở bước 1/hỗn hợp CaO+NaCl là 1/0,2 đến 1/0,4, tốt nhất nếu tỷ lệ này là 1/0,3,

nung trong lò quay kín ở nhiệt độ từ 600 đến 700°C để thu được sản phẩm mà trong đó đất hiếm tồn tại chủ yếu dưới dạng Re_2O_3 và P trong khoáng vật được chuyển hoá thành $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ không tan theo phản ứng (6)



Thực nghiệm cho thấy ở các tỷ lệ tối ưu nêu trên, nhiệt độ nung giảm xuống thấp nhất và phản ứng xảy ra ở tốc độ tương đối nhanh. Thời gian nung từ 20 đến 30 phút. Tại bước này về cơ bản thì đất hiếm đã tồn tại dưới dạng Re_2O_3 .

Bước 3: Nung với hỗn hợp $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{HCO}_3$

Để chuyển hóa Re_2O_3 thành dạng ReCl_3 dễ tan trong nước nóng, chuyển tổng oxit đất hiếm từ pha rắn trong khoáng vật sang pha dung dịch một cách chọn lọc. Tỷ lệ $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{HCO}_3$ từ 1/0,5 đến 1/1 trong đó tỷ lệ tối ưu là 1/0,7. Tỷ lệ khoáng vật/hỗn hợp là 1/1,5 đến 1/2,5 với tỷ lệ tối ưu là 1/2. NH_4Cl khi phân hủy tạo ra nguồn Cl mới sinh phản ứng chọn lọc với oxit đất hiếm hình thành ReCl_3 . Trong khi đó, NH_4HCO_3 là thành phần thêm vào với mục đích điều tiết quá trình phân hủy của NH_4Cl để tránh phản ứng xảy ra quá nhanh dẫn tới sự hình thành của ReOCl không tan. Nhiệt độ được điều chỉnh về khoảng 400 đến 450°C trong lò quay có thổi khí N_2 sạch trong khoảng 10-20 phút. Tại bước này cần chú ý về nhiệt độ và sự xuất hiện của oxy trong không khí bởi nếu nhiệt độ nung quá cao dẫn đến sự phân hủy của ReCl_3 thành ReOCl không tan trong nước.

Các phản ứng chính xảy ra như sau:



Bước 4: rửa sản phẩm ở bước 3 với nước

Rửa sản phẩm ở bước 3 với nước để thu được dung dịch muối ReCl_3 . Tại bước này ReCl_3 sẽ được chuyển từ pha rắn sang pha dung dịch nước thuận lợi cho quá trình thu hồi tổng oxit đất hiếm. Tốt hơn nếu nước ấm, có nhiệt độ trên 40°C, tốt hơn nếu có nhiệt độ 65-75 °C, được sử dụng để hoà tách. Tỷ lệ (thể tích) sản phẩm rắn/nước là từ 1/8 đến 1/10 để đảm bảo hoà tách triệt để mà không tiêu tốn quá nhiều nước.

Bước 5: thu hồi kết tủa đất hiếm

Dung dịch nước thu được từ bước 4 mang đi kết tủa với axit oxalic để thu được kết tủa $\text{Re}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$. Lọc kết quả thu được bằng vải lọc 0,25 μm .

Kết tủa sau khi được lọc rửa, có thể được sấy khô để bảo quản chuẩn bị cho các quá trình chế biến tiếp theo.

Theo phương án khác, tùy theo điều kiện công nghệ và nhu cầu đối với sản phẩm, phương pháp kết tủa khác có thể được sử dụng, chẳng hạn như kết tủa với các dung dịch kiềm, kết tủa chọn lọc với dung dịch kiềm có độ pH khác nhau.

Nung phân huỷ kết tủa thu được để thu được tổng oxit đất hiếm sạch (độ sạch > 98%). Thông thường, nung ở nhiệt độ 800-850 °C trong khoảng 1,5 đến 2 giờ. Sản phẩm thu được bảo quản trong điều kiện khô ráo.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1: sản xuất 5kg tổng oxit đất hiếm từ nguồn xenotim Việt Nam

Cân 15 kg khoáng vật xenotim Việt Nam chứa khoảng ~45% tổng oxit đất hiếm có kích thước <0,074 mm kích thước hạt. Thành phần các nguyên tố trong khoáng vật được thể hiện như bảng 1 và bảng 2.

Bảng 1: Thành phần oxit trong khoáng vật xenotim Việt Nam

STT	Nguyên tố đất hiếm	Hàm lượng (%)	STT	Nguyên tố đất hiếm	Hàm lượng (%)
1	Al ₂ O ₃	3,70	9	TiO ₂	0,62
2	CaO	0,58	10	ThO ₂	0,14
3	CuO	0,20	11	U ₃ O ₈	0,03
4	Fe ₂ O ₃	13,72	12	Nb ₂ O ₅	0,37
5	K ₂ O	0,34	13	Ta ₂ O ₅	0,002
6	MgO	0,27	14	SiO ₂	15,69
7	MnO	1,65	15	TR ₂ O ₃	45,12
8	Na ₂ O	0,28			

Bảng 2: Thành phần từng nguyên tố đất hiếm trên tổng đất hiếm có trong khoáng vật xenotim.

STT	Nguyên tố đất hiếm	Hàm lượng (%)	STT	Nguyên tố đất hiếm	Hàm lượng (%)
1	La	10,55	8	Tb	0,69
2	Ce	26,34	9	Dy	3,06

3	Pr	4,40	10	Ho	0,75
4	Nd	14,31	11	Er	1,38
5	Sm	2,88	12	Tm	0,38
6	Eu	0,40	13	Yb	1,50
7	Gd	2,21	14	Lu	0,30
			15	Y	30,85

Khoáng vật được trộn đều với 0,36 kg MgO trộn đều trong 30 phút trong lò quay. Hỗn hợp được nung ở nhiệt độ 550°C trong khoảng 1,5 giờ trong lò quay kín đã khử khí oxy bằng cách thổi N₂ để phản ứng xảy ra tối ưu, một phần phospho cũng được loại bỏ trong bước này.

Sản phẩm thu được để nguội tự nhiên.

Thêm 4,8 kg hỗn hợp CaO+NaCl với tỷ lệ CaO/NaCl là 1/0,2. Tiếp tục nung trong lò quay kín ở nhiệt độ 650 °C trong 20 phút để thu được sản phẩm. Phospho được loại bỏ dưới dạng Ca₃(PO₄)₂ không tan. Tại bước này về cơ bản thì đất hiếm đã tồn tại dưới dạng Re₂O₃.

Trộn 36 kg hỗn hợp NH₄Cl+NH₄HCO₃ với tỷ lệ NH₄Cl/NH₄HCO₃ là 1 vào hỗn hợp sau nung ở trên. Nhiệt độ được điều chỉnh về khoảng 400 °C trong lò quay có thổi khí N₂ sạch trong khoảng 10 phút. Thu được đất hiếm tồn tại chủ yếu dưới dạng ReCl₃.

Tiếp theo, ReCl₃ sẽ được chuyển từ pha rắn sang pha dung dịch nước thuận lợi cho quá trình thu hồi tổng oxit đất hiếm. Nước ấm có nhiệt độ 70 °C được rót từ từ qua hỗn hợp sau nung trong 20 phút với tỷ lệ khoáng vật/nước là 1/10. Thu được dung dịch chứa chủ yếu là muối tan ReCl₃.

Dung dịch nước thu được mang đi kết tủa với 7,5 kg axit oxalic dư để thu được kết tủa Re₂(C₂O₄)₃. Lọc, rửa kết tủa thu được bằng vải lọc 0,25 µm và nước sạch.

Nung kết tủa thu được ở nhiệt độ 850 °C trong khoảng 2 giờ để thu được 5,11 kg tổng oxit đất hiếm với độ sạch 98,7%. Hiệu suất tổng thu hồi tổng oxit đất hiếm từ khoáng vật xenotim đạt 74,5%. Thành phần của tổng oxit đất hiếm

được kiểm tra lại bằng phương pháp ICP-MS. Sản phẩm thu được bảo quản trong điều kiện khô ráo.

Hiệu quả đạt được của sáng chế

Sáng chế đã đề xuất được phương pháp phù hợp, đơn giản để chế biến khoáng vật xenotim thành các hợp chất đất hiếm có độ sạch cao, chẳng hạn như oxit đất hiếm có độ sạch xấp xỉ 99%. Sản phẩm đất hiếm thu được có độ sạch cao, dễ dàng sử dụng tiếp trong quá trình tinh chế sâu.

Yêu cầu bảo hộ

1. Phương pháp chế biến khoáng vật xenotim bao gồm các bước:

bước 1: nung khoáng vật xenotim với MgO

trộn đều khoáng vật xenotim với MgO với tỷ lệ khoáng vật/MgO là từ 1/0,015 đến 1/0,03, tốt nhất nếu là 1/0,02, tính theo khối lượng,

nung ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 550 đến 600°C, trong lò quay kín khử khí oxy để chuyển hoá F trong khoáng vật được chuyển hoá thành MgF_2 , Mg_2FPO_4 không tan;

bước 2: nung sản phẩm ở bước 1 với hỗn hợp CaO + NaCl

sản phẩm thu được từ bước 1 được trộn với hỗn hợp CaO+NaCl, trong đó:

- tỷ lệ theo khối lượng CaO/NaCl là từ 1/0,15 đến 1/0,3, tốt nhất là 1/0,2,
- tỷ lệ theo khối lượng sản phẩm ở bước 1/hỗn hợp CaO+NaCl là 1/0,2 đến 1/0,4, tốt nhất nếu tỷ lệ này là 1/0,3,

nung trong lò quay kín ở nhiệt độ từ 600 đến 700°C để thu được sản phẩm mà trong đó đất hiếm tồn tại chủ yếu dưới dạng Re_2O_3 và P trong khoáng vật được chuyển hoá thành $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ không tan;

bước 3: nung sản phẩm ở bước 2 với hỗn hợp NH_4Cl + NH_4HCO_3

sản phẩm thu được từ bước 2 được trộn với hỗn hợp $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{HCO}_3$, trong đó:

- tỷ lệ theo khối lượng $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{HCO}_3$ là từ 1/0,5 đến 1/1, tốt nhất là 1/0,7,
- tỷ lệ theo khối lượng sản phẩm ở bước 2/hỗn hợp $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{HCO}_3$ là 1/1,5 đến 1/2,5, tốt nhất nếu tỷ lệ này là 1/2,

nung trong lò quay kín khử khí oxy, ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 400 đến 450°C, để thu được sản phẩm mà trong đó đất hiếm tồn tại chủ yếu dưới dạng ReCl_3 ;

bước 4: rửa sản phẩm ở bước 3 với nước

rửa sản phẩm ở bước 3 với nước để thu được dung dịch muối ReCl_3 ;

bước 5: thu hồi kết tủa đất hiếm

bổ sung natri oxalat vào dung dịch muối ReCl_3 thu được từ bước 4 để thu được kết tủa $\text{Re}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$; lọc, rửa, tùy ý sấy khô, để thu được kết tủa đất hiếm $\text{Re}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$.

2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó trong bước 1, thời gian nung nằm trong khoảng 1,2 đến 1,5 giờ.
3. Phương pháp theo điểm 1 hoặc 2, trong đó trong bước 2, thời gian nung nằm trong khoảng 20 đến 30 phút.
4. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó trong bước 3, thời gian nung nằm trong khoảng 10-20 phút.
5. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó còn bao gồm bước nung kết tủa $\text{Re}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ để thu được tổng oxit đất hiếm.
6. Phương pháp theo điểm 5, trong đó nhiệt độ nung là 850°C , thời gian nung từ 1,5 giờ đến 2 giờ.