



(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)



1-0044566

(51)^{2020.01} C22B 59/00; C22B 1/02; C22B 3/10

(13) B

(21) 1-2021-00811

(22) 09/08/2019

(86) PCT/CN2019/099932 09/08/2019

(87) WO2020/030084 A1 13/02/2020

(30) 201810912079.3 10/08/2018 CN

(45) 25/04/2025 445

(43) 25/05/2021 398A

(71) GRIREM ADVANCED MATERIALS CO., LTD. (CN)

No. 2, Xijiekouwai Street Beijing 100088, China

(72) HUANG, Xiaowei (CN); FENG, Zongyu (CN); SUN, Xu (CN); XU, Yang (CN);
WANG, Meng (CN); WANG, Liangshi (CN); XIA, Chao (CN); LIU, Xiangsheng
(CN); ZHAO, Longsheng (CN); ZHANG, Yongqi (CN).

(74) Công ty TNHH Sở hữu trí tuệ Trần & Trần (TRAN & TRAN CO., LTD.)

(54) QUY TRÌNH LUYỆN KIM VÀ PHÂN TÁCH TINH QUẶNG ĐẤT HIẾM BẰNG
CÁCH SỬ DỤNG PHƯƠNG PHÁP KẾT HỢP

(21) 1-2021-00811

(57) Sáng chế đề xuất quy trình luyện kim và tách tinh quặng đất hiếm bằng cách sử dụng phương pháp kết hợp, quy trình này bao gồm các bước: xử lý tinh quặng đất hiếm chứa bastnaesit bằng cách sử dụng phương pháp bao gồm bước nung trong môi trường, ngâm chiết với axit clohydric, và nung với axit sulfuric, trong đó việc ngâm chiết axit theo nấc với axit clohydric nồng độ thấp được kiểm soát trong quá trình ngâm chiết với axit clohydric để thu được dung dịch đất hiếm với nồng độ cao (150-250 g/l REO), sao cho mức độ ngâm chiết của Ce đạt 60% hoặc nhiều hơn, và hàm lượng F^- trong nước ngâm chiết được làm giảm bằng cách hóa già; và đất hiếm còn được thu hồi từ cặn ngâm chiết bằng cách nung với axit sulfuric và ngâm chiết với nước, và tổng hiệu suất thu hồi đất hiếm đạt 95% hoặc nhiều hơn. Toàn bộ quy trình có khả năng áp dụng công nghiệp ở phạm vi rộng hơn, có thể xử lý toàn diện nhiều loại khoáng vật đất hiếm phức tạp khác nhau, và có thể thực hiện quá trình sản xuất thân thiện với môi trường, hiệu quả và sạch đối với các tinh quặng đất hiếm loại khoáng vật.

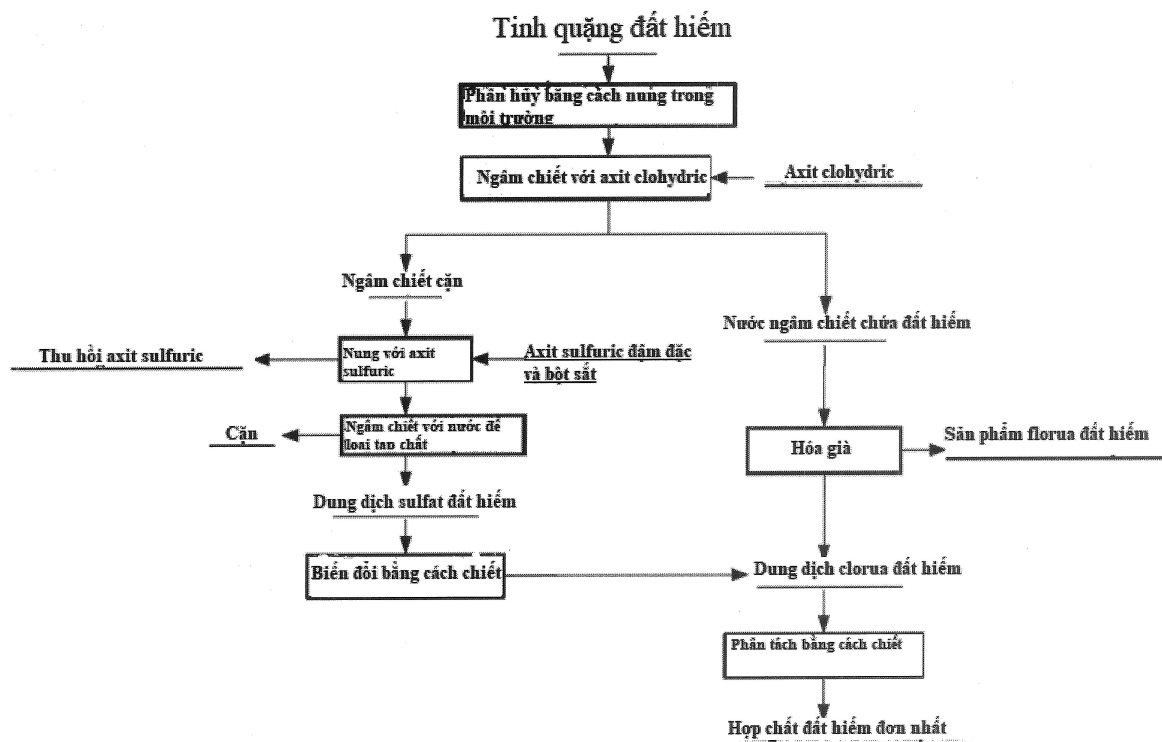


FIG. 1

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế thuộc về lĩnh vực kỹ thuật luyện kim và phân tách đất hiếm, và đề cập cụ thể đến quy trình luyện kim và phân tách tinh quặng đất hiếm bằng cách sử dụng phương pháp kết hợp. Quy trình này thích hợp cho bastnaesit, cũng như các khoáng vật đất hiếm hỗn hợp chứa bastnaesit và một hoặc nhiều trong số các khoáng vật đất hiếm như monazit, xenotim và apatit.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Các tài nguyên đất hiếm của Trung Quốc chủ yếu là tài nguyên khoáng vật đất hiếm nhẹ, chiếm hơn 90% tổng trữ lượng. Tuy nhiên, các khoáng vật đất hiếm công nghiệp chủ yếu là bastnaesit và monazit, chứa đất hiếm nhẹ với mức cao từ 96% đến 98%. Theo số liệu thống kê, các khoáng sàng đất hiếm nhẹ có các giá trị ứng dụng công nghiệp chủ yếu là tinh quặng đất hiếm hỗn hợp Bayan Obo ở Bao Đầu, bastnaesit Panxi Mianning ở Tứ Xuyên và bastnaesit Weishan ở Sơn Đông.

Hiện nay, khoảng 90% tinh quặng đất hiếm hỗn hợp ở Bao Đầu được xử lý bằng cách sử dụng phương pháp axit sulfuric được cấp bằng sáng chế thế hệ thứ ba được phát triển bởi Viện nghiên cứu tổng hợp về kim loại màu (the General Research Institute for Nonferrous Metals, GRINM), nghĩa là, việc nung để phân hủy được tăng cường bằng axit sulfuric đậm đặc, ngâm chiết với nước, trung hòa để loại bỏ tạp chất, và kết tủa bằng amoni bicacbonat và hòa tan bằng axit clohydric hoặc chuyển hóa bằng P507 và P204 và phân tách bằng cách chiết. Quy trình này đơn giản và có thể kiểm soát được, tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình sản xuất liên tục trên quy mô lớn, và có mức độ thu hồi đất hiếm cao, và không yêu cầu quá cao về hạng tinh quặng đất hiếm và có chi phí vận hành thấp. Tuy nhiên, trong quá trình nung được tăng cường bằng axit sulfuric, khí cuối dạng phức chứa lưu huỳnh và flo được tạo ra, dẫn đến việc tái tuần hoàn và xử lý rất khó và mức đầu tư thiết bị cao. Kết quả là, tổng chi phí vận hành bị gia tăng.

Bastnaesit thường được làm thích ứng với quy trình xử lý hóa học gồm bước nung oxy hóa và ngâm chiết với axit clohydric (HCl), và tinh quặng của nó tạo ra oxit

đất hiếm, florua đất hiếm hoặc oxyflorua đất hiếm tan trong axit clohydric nhờ quá trình phân hủy bằng cách nung oxy hóa. Xeri(III) được oxy hóa thành Xeri(IV), và trong quá trình ngâm chiết với axit clohydric, đất hiếm hóa trị ba được ngâm chiết để thu được clorua đất hiếm nghèo xeri. Xeri(IV) và một phần của đất hiếm hóa trị ba, flo và thori vẫn còn lại trong cặn ngâm chiết với HCl, và bước loại flo được thực hiện đối với cặn ngâm chiết với HCl nhờ sự phân hủy bằng kiềm để thu được cặn giàu xeri mà có thể được sử dụng để sản xuất hợp kim sắt-silic, hoặc bước ngâm chiết khử được thực hiện đối với cặn giàu xeri để sản xuất xeri oxit với độ tinh khiết khoảng 98%. Clorua đất hiếm nghèo xeri được phân tách thành đất hiếm đơn nhất bằng dung môi chiết P507. Quy trình này có ưu điểm là mức đầu tư thấp và chi phí sản xuất tương đối thấp, nhưng nhược điểm của nó là quy trình không liên tục, xeri không tan, thori và flo vẫn còn lại trong cặn trong bước ngâm chiết với axit clohydric, và sau khi cặn được đưa vào bước chuyển hóa bằng kiềm, flo đi vào nước thải ở dạng natri florua trong khi thori và flo được phân tán trong cặn và nước thải và do đó, khó tái tuần hoàn. Kết quả là, không chỉ toàn bộ quy trình gây ô nhiễm môi trường, mà độ tinh khiết tái tuần hoàn của xeri còn chỉ đạt khoảng 98%, dẫn đến giá trị thấp khi sử dụng.

Trong những năm gần đây, với sự cải thiện dần về các luật và quy định bảo vệ môi trường trong nước, các tiêu chuẩn phát thải đối với các chất gây ô nhiễm từ công nghiệp đất hiếm đã trở nên ngày càng nghiêm ngặt ở nhiều lĩnh vực khác nhau. Lần đầu tiên trên thế giới, Bộ Bảo vệ môi trường ban hành "Tiêu chuẩn phát thải các chất gây ô nhiễm từ công nghiệp đất hiếm" ("*Emission Standards of Pollutants from Rare Earth Industry*") (GB26451-2011) ngày 24.01.2011, thiết lập các yêu cầu rõ ràng đối với giới hạn phát thải, việc theo dõi và kiểm soát các chất gây ô nhiễm nước và không khí bởi các phương tiện sản xuất của các nhà máy công nghiệp đất hiếm hiện có và mới xây dựng. Ngày 10.05.2011, tài liệu "Một số ý kiến của Quốc vụ viện về việc thúc đẩy sự phát triển bền vững và lành mạnh của ngành công nghiệp đất hiếm (12[2011] được quy định bởi Quốc vụ viện" ("*Several Opinions of the State Council on Promoting the Sustainable and Healthy Development of the Rare Earth Industry (12 [2011] promulgated by the State Council*") được ban hành. Luật mới "Luật bảo vệ môi trường của nước Cộng hòa nhân dân Trung Hoa" ("*Environmental Protection Law of People's Republic of China*"), có hiệu lực ngày 01.01.2015, quy định rõ ràng về việc thi hành hệ

thống kiểm soát tổng lượng phát thải đối với các chất gây ô nhiễm chính trong các ngành công nghiệp quan trọng. Vào tháng Mười năm 2016, Bộ Công nghiệp và Kỹ thuật thông tin ban hành văn bản "Kế hoạch phát triển đối với ngành công nghiệp đất hiếm (2016-2020)" ("*Development Plan for Rare Earth Industry (2016-2020)*"), để làm rõ các yêu cầu đối với các chỉ tiêu sản xuất và các chỉ tiêu phát triển xanh của công nghiệp đất hiếm trong quá trình thực hiện "Kế hoạch năm năm lần thứ 13". Các chính sách quốc gia nêu trên có ý nghĩa chiến lược quan trọng đối với việc kiểm soát sự ô nhiễm của quá trình sản xuất đất hiếm, và công nghiệp đất hiếm cũng có các nhu cầu cấp bách đối với các công nghệ luyện kim và phân tách mới thân thiện với môi trường.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Để giải quyết các vấn đề của quy trình xử lý bastnaesit hiện có, nghĩa là nước ngâm chiết bằng axit clohydric có hàm lượng Ce thấp và xeri oxit thu được bằng cách tái tuần hoàn cặn giàu xeri có độ tinh khiết thấp, và để giải quyết các vấn đề của quy trình xử lý tinh quặng hỗn hợp, nghĩa là vì flo được chứa trong khi nung với axit sulfuric, nên mức phát thải của khí ống khói chứa flo và lưu huỳnh sẽ cao, chi phí xử lý và thu hồi cao và nước ngâm chiết đất hiếm có nồng độ thấp, sáng chế đề xuất quy trình luyện kim và phân tách tinh quặng đất hiếm bằng cách sử dụng phương pháp kết hợp, quy trình này bao gồm các bước:

(1) phân hủy tinh quặng đất hiếm bằng cách nung trong môi trường nung nhất định để thu được tinh quặng nung;

(2) thêm axit clohydric vào tinh quặng nung để ngâm chiết đất hiếm, và lần lượt thu gom nước ngâm chiết chứa đất hiếm và cặn ngâm chiết sau khi phân tách rắn-lỏng; và

(3) loại nước cặn ngâm chiết, sau đó thêm axit sulfuric đậm đặc vào cặn ngâm chiết đã loại nước, nung, thu gom sản phẩm nung, ngâm chiết sản phẩm nung với nước, và trung hòa để loại bỏ tạp chất để thu được dung dịch sulfat đất hiếm.

Tốt hơn, nếu tinh quặng đất hiếm bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, bastnaesit hoặc khoáng vật đất hiếm hỗn hợp chứa bastnaesit và một hoặc nhiều chất trong số monazit và xenotim.

Trong bước (1), môi trường nung trong khi nung bao gồm môi trường hơi nước hoặc môi trường oxy hóa yếu; môi trường oxy hóa yếu bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, một hoặc nhiều chất trong số N_2 , CO, CO_2 , không khí, và khí trơ, và hàm lượng oxy có thể được làm giảm bằng cách kiểm soát sự nạp khí; môi trường hơi nước là cho mục đích loại flo để thu được hydro florua (HF) tinh khiết ở dạng sản phẩm thu hồi; và môi trường oxy hóa yếu là cho các mục đích làm giảm tốc độ oxy hóa của xeri và cải thiện hiệu suất ngâm chiết của đất hiếm.

Trong bước (1), khí HF thu được sau khi loại flo được hấp phụ để thu hồi bởi oxit đất hiếm hoặc oxit đất hiếm được hydrat hóa để thu được sản phẩm đất hiếm được flo hóa, và nguyên tắc của việc này là đất hiếm oxit tạo ra hợp chất hydroxyl đa nhân trong nước, sao cho sự trao đổi ion xảy ra giữa ion OH^- và florua ở hợp chất hydroxyl đa nhân trong nước để đạt được hiệu quả loại flo gấp đôi. Thông qua quá trình thu hồi bằng cách hấp phụ, HF được tạo ra trong quá trình loại flo, nung và phân hủy tinh quặng đất hiếm có thể được thu hồi hữu hiệu để thu được sản phẩm đất hiếm được flo hóa, thực hiện sự phát thải khí cuối theo tiêu chuẩn, điều này có lợi đáng kể trong việc bảo vệ môi trường.

Trong bước (1), việc nung được thực hiện ở nhiệt độ nung nằm trong khoảng từ $350^\circ C$ đến $650^\circ C$, tốt hơn là từ $400^\circ C$ đến $600^\circ C$, và mức độ ngâm chiết của đất hiếm có thể được gia tăng khi nhiệt độ nung được làm gia tăng trong phạm vi nhất định. Bước nung kéo dài trong thời gian từ 0,5 giờ đến 6 giờ, và mức độ ngâm chiết có thể được gia tăng khi thời gian nung được kéo dài trong phạm vi nhất định.

Trong quy trình theo sáng chế, bước nung tinh quặng đất hiếm chủ yếu là sự phân hủy $RECO_3F$ trong tinh quặng, và công thức phản ứng của nó là $REFCO_3 = REOF(CeOF) + CO_2 \uparrow$. Với sự có mặt của hơi nước, quá trình loại flo xảy ra, và công thức phản ứng của nó là $REOF + H_2O = RE_2O_3 + HF \uparrow$. Flo được thu hồi từ khí HF thoát ra nhờ chất hấp phụ như oxit đất hiếm, và công thức phản ứng của nó là $6HF \uparrow + RE_2O_3 = 2REF_3 + 3H_2O$.

Trong bước (2), nồng độ của axit clohydric là 3-10 mol/l, tốt hơn là 4-7 mol/l, và tỷ lệ sử dụng của axit clohydric đối với tinh quặng nung là 0,4-2,0 mol axit clohydric/100 g tinh quặng đất hiếm, tốt hơn là 0,7-1,5 mol axit clohydric/100 g tinh quặng đất hiếm.

Trong bước (2), quá trình ngâm chiết với axit clohydric tốt hơn là bao gồm hai hoặc nhiều hơn hai bước ngâm chiết dòng ngược với axit clohydric; trong bước thứ nhất,

sự phân tách rắn-lỏng được thực hiện sau khi ngâm chiết với axit clohydric để thu được nước ngâm chiết chứa đất hiếm ở bước thứ nhất và cặn ngâm chiết ở bước thứ nhất; tiếp theo, cặn ngâm chiết ở bước thứ nhất được ngâm chiết với axit clohydric, và sự phân tách rắn-lỏng được thực hiện để thu được nước ngâm chiết chứa đất hiếm ở bước thứ hai và cặn ngâm chiết ở bước thứ hai; nước ngâm chiết chứa đất hiếm ở bước thứ hai được đưa trở về để được sử dụng làm nước đáy để ngâm chiết với axit clohydric ở bước trước; và tiếp theo, cặn ngâm chiết ở bước thứ hai được ngâm chiết với axit clohydric.

Trong bước (2), axit clohydric được thêm vào theo cách sao cho từ 2 đến 5 giai đoạn ngâm chiết dòng song song liên tục được thực hiện trong quá trình ngâm chiết, và được kiểm soát để được thêm vào theo gradien nồng độ trong mỗi giai đoạn ngâm chiết. Điều đó nghĩa là, axit clohydric với nồng độ thấp được thêm vào ở giai đoạn thứ nhất và axit clohydric với nồng độ cao hơn được thêm vào ở các giai đoạn sau để duy trì độ axit của dung dịch hỗn hợp ở 0,01-0,6 mol/l, tốt hơn là 0,05-0,3 mol/l. Độ axit càng thấp thì càng tốt cho quá trình ngâm chiết đất hiếm. Mục đích là để đảm bảo rằng Ce hóa trị bốn không bị khử sau khi đi vào dung dịch, và để làm tăng mức độ ngâm chiết của cả đất hiếm và flo. Thông qua quá trình ngâm chiết từng nấc, có thể thu được nồng độ đất hiếm cao hơn, và nồng độ đất hiếm trong nước ngâm chiết đạt giá trị 150-250 g/l. Trong khi đó, vì hàm lượng axit dư trong nước ngâm chiết được làm giảm hiệu quả, mức tiêu thụ chất trung hòa trong các quá trình sau đó được làm giảm theo đó.

Trong quy trình ngâm chiết tinh quặng nung với axit clohydric, việc ngâm chiết với axit clohydric được thực hiện ở nhiệt độ thấp vì F chủ yếu có mặt trong dung dịch ở dạng phức chất phối trí $[CeFx]^{4-x}$. Nhiệt độ thấp là có lợi cho trạng thái ổn định của phức chất phối trí $[CeFx]^{4-x}$, sao cho càng nhiều đất hiếm và F có thể được hòa tan, và mức độ ngâm chiết của đất hiếm đạt giá trị nằm trong khoảng từ 70% đến 95%.

Nhiệt độ ngâm chiết trong quá trình ngâm chiết với axit clohydric được kiểm soát để nằm trong khoảng từ 10°C đến 75°C, tốt hơn là từ 20°C đến 65°C, và tổng thời gian phản ứng được kiểm soát để nằm trong khoảng từ 0,5 giờ đến 10 giờ, tốt hơn là từ 1 giờ đến 6 giờ, chủ yếu là để làm gia tăng mức độ ngâm chiết của đất hiếm và F.

Trong bước (3), sự loại nước được thực hiện bằng cách làm khô tự nhiên và/hoặc làm khô. Tốt hơn, nếu hàm lượng ẩm của cặn ngâm chiết đã loại nước sau khi xử lý là ít hơn 10%, và cặn ngâm chiết đã loại nước chứa từ 20% đến 60% oxit đất hiếm (Rare

Earth Oxide, REO), chủ yếu là REPO_4 , mà có thể được trộn với các tinh quặng đất hiếm khác để nung với axit sulfuric.

Trong bước (3), tỷ lệ khối lượng (w/w) của axit sulfuric đậm đặc với cặn ngâm chiết đã loại nước là (từ 0,3 đến 1,2): 1, tốt hơn là 0,5: 1. So với lĩnh vực kỹ thuật đã biết, giải pháp theo sáng chế có ưu điểm là lượng lớn của đất hiếm được ngâm chiết trong bước 1 và 2, và mức tiêu thụ axit sulfuric trong khi nung với axit sulfuric được làm giảm đáng kể.

Trong bước (3), việc nung với axit sulfuric được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 200°C đến 450°C, tốt hơn là từ 200°C đến 220°C hoặc từ 250°C đến 350°C, và bước nung kéo dài trong 1 giờ đến 4 giờ.

Việc ngâm chiết với nước được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 20°C đến 50°C, tốt hơn là từ 25°C đến 40°C, và quá trình này tốt hơn là kéo dài trong 2 giờ đến 5 giờ. Tốt hơn, nếu nước ngâm chiết có thể được trung hòa bằng chất kiềm để có độ pH nằm trong khoảng từ 4 đến 4,5, và nồng độ của dung dịch sulfat đất hiếm thu được là 25-45 g/l (REO).

Trong bước (3), cặn ngâm chiết với axit clohydric trước tiên được rửa bằng nước, và tỷ lệ (w/w) của nước rửa và cặn ngâm chiết được kiểm soát để nằm trong khoảng (từ 0,5 đến 10): 1, tốt hơn là (từ 0,5 đến 5): 1. Hàm lượng ẩm của cặn ngâm chiết đã làm khô là 0-50%, tốt hơn là 0-30%. Trong nước rửa đã xử lý, nồng độ của đất hiếm là 5-50 g/l (REO) và nồng độ của H^+ là ít hơn 0,1 mol/l. Mục đích của việc rửa bằng nước là để rửa clorua đất hiếm được cuốn trong cặn ngâm chiết vào dung dịch để làm gia tăng hơn nữa mức độ ngâm chiết của đất hiếm, và để loại bỏ ion clorua mà có thể ăn mòn thiết bị nung sulfat hóa sau đó. Mức độ loại nước nhất định có thể làm giảm độ pha loãng của axit sulfuric đậm đặc trong quá trình nung tăng cường với axit sulfuric, và chất lỏng rửa chứa nước được tái sử dụng cho việc trộn tinh quặng đất hiếm theo định cỡ hoặc điều chế axit clohydric ở bước (2) để thực hiện sự tuần hoàn vòng kín.

Bước (3) còn bao gồm bước thêm bột sắt vào dung dịch sulfat đất hiếm thu được để điều chế, trong đó lượng thêm bột sắt nằm trong khoảng từ 2% đến 10% khối lượng của cặn ngâm chiết với axit clohydric.

Bước (3) còn bao gồm bước biến đổi dung dịch sulfat đất hiếm thu được bằng cách chiết để thu được dung dịch clorua đất hiếm, và phân tách dung dịch clorua đất hiếm bằng cách chiết để thu được hợp chất đất hiếm đơn nhất.

Bước biến đổi bằng cách chiết là để biến đổi nhờ quá trình kết tủa hoặc chiết.

Bước (2) còn bao gồm bước hóa già nước ngâm chiết chứa đất hiếm và thực hiện quá trình phân tách rắn-lỏng để thu được dung dịch clorua đất hiếm và sản phẩm đất hiếm được flo hóa; và kết hợp dung dịch clorua đất hiếm thu được với dung dịch clorua đất hiếm thu được bằng cách biến đổi dung dịch sulfat đất hiếm, và phân tách bằng cách chiết để thu được hợp chất đất hiếm đơn nhất.

Bước hóa già được thực hiện trong điều kiện tĩnh hoặc khuấy, và việc lọc được thực hiện để thu được sản phẩm lantan xeri florua. Việc hóa già được kiểm soát để được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 60°C đến 90°C, tốt hơn là từ 65°C đến 80°C. Tốt hơn, nếu nhiệt độ hóa già phải được kiểm soát để lớn hơn hoặc bằng nhiệt độ ngâm chiết với axit clohydric. Bước hóa già kéo dài trong thời gian từ 0,5 giờ đến 10 giờ, tốt hơn là từ 1 giờ đến 4 giờ.

Vì F trong nước ngâm chiết có mặt trong dung dịch chủ yếu ở dạng phức chất phối trí $[CeF_x]^{4-x}$, và thế điện cực của Cl_2/Cl^- giảm khi tăng nhiệt độ và thấp hơn đáng kể so với thế điện cực của Ce^{4+}/Ce^{3+} , phức chất phối trí $[CeF_x]^{4-x}$ tạo ra được khử bởi Cl^- và giải phóng F^- . F^- tạo ra lập tức gắn với RE^{3+} (chủ yếu là các ion F ở quanh Ce) để tạo ra kết tủa của florua đất hiếm. Ngoài ra, sản phẩm hòa tan của florua đất hiếm lại tương quan ngược chiều với nhiệt độ. Nhiệt độ càng cao, thì sản phẩm hòa tan càng ít, ví dụ CeF_3 , 25°C, $K_{sp}=8,0 \times 10^{-16}$; 100°C, $K_{sp}=9,3 \times 10^{-18}$, điều này càng thúc đẩy sự kết tủa của florua đất hiếm. Theo cách này, việc hóa già ở nhiệt độ cao được sử dụng trong quy trình của sáng chế, và có thể phân tách hiệu quả F ra khỏi nước ngâm chiết để tạo điều kiện cho F đi vào cặn. Hàm lượng của F trong nước ngâm chiết là ít hơn 8 mg/l. Việc tăng nhiệt độ hóa già và kéo dài thời gian hóa già có thể làm giảm hơn nữa hàm lượng F và ngăn không cho F tác động bất lợi đến bước phân tách bằng cách chiết sau đó.

Trong bước này, có thể thu được sự kết tủa florua đất hiếm bằng cách hóa già, và ưu tiên là F trong nước ngâm chiết được kiểm soát để nằm trong khoảng ít hơn 8 mg/l, tốt hơn là ít hơn 2 mg/l. Lượng còn lại của F trong cặn ngâm chiết thu được bằng cách

phân tách rắn-lỏng ở bước (2) chiếm ít hơn 5%, tốt hơn là ít hơn 1%, của hàm lượng F trong tinh quặng đất hiếm. Trong dung dịch clorua đất hiếm thu được sau khi hóa già và lọc, nồng độ của đất hiếm là 150-250 g/l (REO), mức độ ngâm chiết của đất hiếm nằm trong khoảng từ 70% đến 95%, và mức độ ngâm chiết của Ce nằm trong khoảng từ 60% đến 95%. Bảng 1 sau đây thể hiện sự so sánh nước ngâm chiết chứa axit clohydric thu được bằng quy trình này và phương pháp xử lý bastnaesit truyền thống. Có thể thấy được rằng nồng độ của nước ngâm chiết, tổng mức độ ngâm chiết của đất hiếm và mức độ ngâm chiết của Ce, thu được bằng quy trình này là cao hơn so với giá trị thu được bằng phương pháp xử lý bastnaesit truyền thống, nồng độ của H^+ trong nước ngâm chiết thì thấp hơn, và nước ngâm chiết hầu như không chứa F, nên thu được các lợi ích kỹ thuật rõ rệt.

Bảng 1 So sánh nước ngâm chiết chứa axit clohydric thu được bằng quy trình này và phương pháp xử lý bastnaesit truyền thống

	Nồng độ của nước ngâm chiết (REO g/l)	Tổng mức độ ngâm chiết của đất hiếm (%)	Mức độ ngâm chiết của Ce (%)	Nồng độ của H^+ trong nước ngâm chiết (mol/l)
Phương pháp xử lý bastnaesit truyền thống	-150	<50	<20	0,2-0,3
Quy trình này	150-250	70%-95%	60%-95%	<0,1

Quy trình luyện kim và phân tách tinh quặng đất hiếm bằng phương pháp kết hợp còn bao gồm bước: phun khí cuối chứa flo được tạo ra ở bước (1) với nước hoặc dung dịch kiềm, hoặc thực hiện quá trình loại flo đối với khí cuối chứa flo bằng cách sử dụng một hoặc hai chất hấp phụ của oxit đất hiếm và oxit đất hiếm được hydrat hóa để thu hồi sản phẩm florua đất hiếm; và/hoặc, loại lưu huỳnh và tái tuần hoàn khí cuối chứa lưu huỳnh được tạo ra ở bước (3) để thu được sản phẩm axit sulfuric.

Sau khi khí cuối chứa lưu huỳnh được tạo ra trong khi nung với axit sulfuric được đưa vào quá trình loại lưu huỳnh và thu hồi, không chỉ sự phát thải khí cuối đáp ứng tiêu chuẩn, mà sản phẩm axit sulfuric có độ tinh khiết cao cũng có thể được thu hồi và nồng độ có thể đạt hơn 80%, giải quyết hiệu quả các vấn đề của quy trình truyền thống, đó là khí cuối chứa F, mức tổn thất do ăn mòn thiết bị trở nên trầm trọng, khó phân tách các

chất chứa F và S, không dễ dàng thực hiện việc xử lý theo tiêu chuẩn, và chi phí vận hành thì cao.

Sáng chế đề xuất quy trình luyện kim và tách tinh quặng đất hiếm bằng cách sử dụng phương pháp kết hợp. Quy trình này bao gồm các bước: xử lý tinh quặng đất hiếm chứa bastnaesit bằng cách sử dụng phương pháp bao gồm bước nung trong môi trường, ngâm chiết với axit clohydric và nung với axit sulfuric, trong đó việc ngâm chiết axit theo nấc với axit clohydric nồng độ thấp trong quá trình ngâm chiết với axit clohydric được kiểm soát để thu được dung dịch đất hiếm với nồng độ cao hơn (150-250 g/l REO). Trong khi đó, do các đặc điểm của phức chất phối trí $[\text{CeF}_x]^{4-x}$, càng nhiều Ce đi vào dung dịch, sao cho mức độ ngâm chiết của Ce đạt giá trị nằm trong khoảng từ 60% đến 95%, và tổng mức độ ngâm chiết của đất hiếm đạt giá trị nằm trong khoảng từ 70% đến 95%. Hơn nữa, do khả năng khử của Cl^- và mối liên hệ giữa sản phẩm hòa tan là florua đất hiếm và nhiệt độ, quy trình này làm giảm hơn nữa hàm lượng F^- trong nước ngâm chiết nhờ việc hóa già ở nhiệt độ cao. So với quy trình xử lý bastnaesit truyền thống bao gồm các bước nung oxy hóa và ngâm chiết với axit clohydric, quy trình được đề xuất bởi sáng chế có ưu điểm là cả nồng độ của nước ngâm chiết và mức độ ngâm chiết của đất hiếm được cải thiện đáng kể, loại bỏ được bước trong quy trình truyền thống mà cần làm bay hơi và cô đặc thêm để thu được dung dịch clorua đất hiếm với nồng độ cao. Ngoài ra, vì hàm lượng F trong dung dịch rất thấp, nên F được ngăn không cho đi vào hệ chiết để tạo ra ba pha, và có thể trực tiếp đi vào hệ P507-HCl để được phân tách, vì vậy nguyên tố đất hiếm đơn nhất có thể được tinh chế.

Theo quy trình luyện kim và phân tách tinh quặng đất hiếm bằng phương pháp kết hợp, sau khi tinh quặng đất hiếm được nung trong môi trường, ngâm chiết với axit clohydric, và hóa già ở nhiệt độ cao, chỉ từ 5% đến 30% đất hiếm còn lại trong cặn ngâm chiết với axit clohydric. So với quy trình truyền thống để xử lý tinh quặng đất hiếm hỗn hợp, quy trình được đề xuất bởi sáng chế làm giảm đáng kể mức tiêu thụ axit sulfuric đậm đặc, và đồng thời, làm giảm đáng kể mức tiêu thụ nước trong quá trình ngâm chiết với nước. Vì từ 70% đến 95% đất hiếm trực tiếp đi vào hệ clo hóa để phân tách đất hiếm bằng cách chiết, mức tiêu thụ axit và kiềm để biến đổi nước ngâm chiết chứa axit sulfuric thành dung dịch clorua đất hiếm bằng cách chiết được làm giảm đáng kể.

Trong quy trình luyện kim và phân tách tinh quặng đất hiếm bằng phương pháp kết hợp, khuynh hướng của flo được kiểm soát hữu hiệu. Trước tiên, trong khi nung trong môi trường, hầu hết flo được chuyển hóa thành khí HF để đi vào khí cuối, và sản phẩm chứa flo được điều chế nhờ quá trình hấp phụ và thu hồi. Thứ hai, trong quá trình ngâm chiết với axit clohydric, lượng nhỏ của flo được ngâm chiết vào dung dịch clorua đất hiếm, và thu được sản phẩm đất hiếm được flo hóa nhờ quá trình hóa già, sao cho nồng độ của F^- trong dung dịch clorua đất hiếm là ít hơn 8 mg/l, và flo được ngăn không cho đi vào cặn ngâm chiết. Do vậy, vấn đề khó xử lý khí cuối hỗn hợp chứa flo và chứa lưu huỳnh trong khi nung với axit sulfuric được giải quyết. Khi lượng đất hiếm còn lại trong cặn ngâm chiết với axit clohydric được làm giảm đáng kể, mức tiêu thụ axit sulfuric đậm đặc được sử dụng trong khi nung với axit sulfuric cũng được làm giảm, và sự phát thải của khí ống khói SO_2 được tạo ra trong khi nung với axit sulfuric cũng được làm giảm hơn 60%, chi phí xử lý khí thải và nước thải được làm giảm đáng kể. Quy trình đến được càng gần mục tiêu về quá trình sản xuất sạch hơn, thân thiện với sinh thái, và có các ưu điểm đáng kể về mặt kinh tế và môi trường nói chung. Việc thu hồi và xử lý F hữu hiệu cũng giải quyết vấn đề là quá trình xử lý khó đáp ứng tiêu chuẩn do lượng lớn của nước thải chứa F trong quy trình truyền thống. Toàn bộ quy trình có khả năng áp dụng công nghiệp ở phạm vi rộng hơn, có thể xử lý toàn diện nhiều loại khoáng vật đất hiếm phức tạp khác nhau, và có thể thực hiện quá trình sản xuất thân thiện với môi trường, hiệu quả và sạch đối với các tinh quặng đất hiếm loại khoáng vật như tinh quặng đất hiếm hỗn hợp và bastnaesit ở Bao Đầu, đạt được các lợi ích đáng kể về mặt kinh tế và xã hội.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Để làm nội dung sáng chế được hiểu rõ một cách dễ dàng hơn, sáng chế sẽ được mô tả chi tiết hơn dựa trên các phương án cụ thể của sáng chế và các hình vẽ kèm theo.

Fig.1 là lưu đồ về quy trình luyện kim và phân tách tinh quặng đất hiếm bằng phương pháp kết hợp theo sáng chế.

Mô tả chi tiết sáng chế

Phương án 1

Tinh quặng đất hiếm được xử lý bởi quy trình được mô tả trong phương án này là tinh quặng đất hiếm hỗn hợp chứa bastnaesit và monazit. Theo lưu đồ quy trình được thể hiện trên Fig.1, quy trình luyện kim và phân tách tinh quặng đất hiếm bằng cách sử dụng phương pháp kết hợp bao gồm các bước sau đây.

(1) Tinh quặng đất hiếm hỗn hợp chứa bastnaesit và monazit được nung trong môi trường không khí (hàm lượng oxy là 21%) ở 500°C trong 4 giờ để thu được tinh quặng nung.

Trong bước này, HF mà thoát ra trong khi nung được phun nước.

(2) Tinh quặng nung thu được được thêm axit clohydric và đưa vào 4 giai đoạn ngâm chiết dòng song song liên tục ở 25°C. Nồng độ ban đầu của axit clohydric là 6 mol/l, và tỷ lệ sử dụng của axit clohydric với tinh quặng nung là 1,0 mol axit clohydric/100 g tinh quặng đất hiếm. Sau khi phân tách rắn-lỏng, nước ngâm chiết chứa đất hiếm và cặn ngâm chiết lần lượt được thu gom, và hàm lượng đất hiếm trong nước ngâm chiết chứa đất hiếm thu được là 238 g/l, mức độ ngâm chiết của đất hiếm là 77%, và mức độ ngâm chiết của Ce là 70%.

Trong bước này, tốt hơn là quá trình ngâm chiết với axit clohydric bao gồm hai hoặc nhiều hơn hai bước ngâm chiết dòng ngược với axit clohydric. Trong bước thứ nhất, quá trình phân tách rắn-lỏng được thực hiện sau khi ngâm chiết với axit clohydric để thu được nước ngâm chiết chứa đất hiếm ở bước thứ nhất và cặn ngâm chiết ở bước thứ nhất. Tiếp theo, cặn ngâm chiết ở bước thứ nhất được ngâm chiết với axit clohydric, và quá trình phân tách rắn-lỏng được thực hiện để thu được nước ngâm chiết chứa đất hiếm ở bước thứ hai và cặn ngâm chiết ở bước thứ hai, trong đó nước ngâm chiết chứa đất hiếm ở bước thứ hai được đưa trở về để được sử dụng làm nước đáy để ngâm chiết với axit clohydric ở bước trước; và tiếp theo, cặn ngâm chiết ở bước thứ hai được ngâm chiết với axit clohydric.

Trong bước này, axit clohydric được thêm vào theo cách sao cho 4 giai đoạn ngâm chiết dòng song song liên tục được thực hiện trong quá trình ngâm chiết, nồng độ của axit clohydric được kiểm soát, axit clohydric với lượng 1,5 mol/l, 2 mol/l, 6 mol/l và 8 mol/l lần lượt được thêm vào ở 1 đến 4 giai đoạn, và độ axit của dung dịch hỗn hợp giảm dần dần trong khoảng 0,1-0,05 mol/l.

Trong bước này, nước ngâm chiết chứa đất hiếm được hóa già ở 65°C trong 4 giờ. Qua trình phân tách rắn-lỏng được thực hiện để thu được dung dịch clorua đất hiếm và kết tủa florua đất hiếm. Hàm lượng của F trong dung dịch clorua đất hiếm là 1,9 mg/l. Kết tủa florua đất hiếm được làm khô để thu được sản phẩm florua đất hiếm.

(3) Sau khi cặn ngâm chiết thu được được rửa, làm khô và loại nước đến khi hàm lượng ẩm là 9%, axit sulfuric đậm đặc được thêm vào và quá trình nung được thực hiện ở 300°C trong 3 giờ, trong đó tỷ lệ khối lượng (w/w) của axit sulfuric đậm đặc với cặn ngâm chiết được kiểm soát để nằm trong khoảng 0,3: 1.

Sản phẩm nung được thu gom, thêm nước và ngâm chiết với nước ở 25°C trong 4 giờ, và sau khi trung hòa để loại bỏ tạp chất, dung dịch sulfat đất hiếm với nồng độ 32 g/l được điều chế. Tổng hiệu suất thu hồi đất hiếm là 97%. Dung dịch sulfat đất hiếm thu được được biến đổi bằng cách chiết để thu được dung dịch clorua đất hiếm, mà được kết hợp với dung dịch clorua đất hiếm ở bước (2). Dung dịch kết hợp được phân tách bằng cách chiết để thu được sản phẩm hợp chất đất hiếm đơn nhất.

Trong bước này, khí thải chứa lưu huỳnh được tạo ra trong khi nung với axit sulfuric được thu hồi nhờ việc rửa bằng nước, phun và hấp thụ để thu được sản phẩm axit sulfuric.

Phương án 2

Tinh quặng đất hiếm được xử lý bởi quy trình được mô tả trong phương án này là tinh quặng đất hiếm hỗn hợp chứa bastnaesit và monazit. Quy trình luyện kim và phân tách tinh quặng đất hiếm bằng phương pháp kết hợp bao gồm các bước sau đây.

(1) Tinh quặng đất hiếm hỗn hợp chứa bastnaesit và monazit được nung trong môi trường không khí oxy hóa thấp (hàm lượng oxy được kiểm soát để nằm trong khoảng 12% bằng cách điều chỉnh độ mở của van nạp không khí) ở 500°C trong 4 giờ để thu được tinh quặng nung, trong đó độ mở của van nạp không khí là 50%.

Trong bước này, HF mà thoát ra trong khi nung được phun nước để thu hồi.

(2) Tinh quặng nung thu được được thêm axit clohydric và đưa vào 4 giai đoạn ngâm chiết dòng song song liên tục ở 25°C. Nồng độ ban đầu của axit clohydric là 6 mol/l, và tỷ lệ sử dụng của axit clohydric với tinh quặng nung là 1,0 mol axit clohydric/100 g tinh quặng đất hiếm. Sau khi phân tách rắn-lỏng, nước ngâm chiết chứa đất hiếm và cặn ngâm chiết lần lượt được thu gom, và hàm lượng đất hiếm trong nước

ngâm chiết chứa đất hiếm thu được là 250 g/l, mức độ ngâm chiết của đất hiếm là 80%, và mức độ ngâm chiết của Ce là 75%.

Trong bước này, tốt hơn là quá trình ngâm chiết với axit clohydric bao gồm hai hoặc nhiều hơn hai bước ngâm chiết dòng ngược với axit clohydric. Trong bước thứ nhất, quá trình phân tách rắn-lỏng được thực hiện sau khi ngâm chiết với axit clohydric để thu được nước ngâm chiết chứa đất hiếm ở bước thứ nhất và cặn ngâm chiết ở bước thứ nhất. Tiếp theo, cặn ngâm chiết ở bước thứ nhất được ngâm chiết với axit clohydric, và quá trình phân tách rắn-lỏng được thực hiện để thu được nước ngâm chiết chứa đất hiếm ở bước thứ hai và cặn ngâm chiết ở bước thứ hai, trong đó nước ngâm chiết chứa đất hiếm ở bước thứ hai được đưa trở về để được sử dụng làm nước đáy để ngâm chiết với axit clohydric ở bước trước; và tiếp theo, cặn ngâm chiết ở bước thứ hai được ngâm chiết với axit clohydric.

Trong bước này, axit clohydric được thêm vào theo cách sao cho 4 giai đoạn ngâm chiết dòng song song liên tục được thực hiện trong quá trình ngâm chiết, nồng độ của axit clohydric được kiểm soát, axit clohydric với lượng 1,5 mol/l, 2 mol/l, 6 mol/l và 8 mol/l lần lượt được thêm vào ở 1 đến 4 giai đoạn, và độ axit của dung dịch hỗn hợp giảm dần dần trong khoảng 0,1-0,05 mol/l.

Trong bước này, nước ngâm chiết chứa đất hiếm được hóa già ở 80°C trong 4 giờ. Quá trình phân tách rắn-lỏng được thực hiện để thu được dung dịch clorua đất hiếm và kết tủa florua đất hiếm. Hàm lượng của F trong dung dịch clorua đất hiếm là 1,2 mg/l. Kết tủa florua đất hiếm được làm khô để thu được sản phẩm florua đất hiếm.

(3) Sau khi cặn ngâm chiết thu được được rửa, làm khô và loại nước đến khi hàm lượng ẩm là 9%, axit sulfuric đậm đặc được thêm vào và quá trình nung được thực hiện ở 300°C trong 3 giờ, trong đó tỷ lệ khối lượng (w/w) của axit sulfuric đậm đặc với cặn ngâm chiết được kiểm soát để nằm trong khoảng 0,3: 1.

Sản phẩm nung được thu gom, thêm nước và ngâm chiết với nước ở 25°C trong 4 giờ, và sau khi trung hòa để loại bỏ tạp chất, dung dịch sulfat đất hiếm với nồng độ 32 g/l được điều chế. Tổng hiệu suất thu hồi đất hiếm là 97%. Dung dịch sulfat đất hiếm thu được được biến đổi bằng cách chiết để thu được dung dịch clorua đất hiếm, mà được kết hợp với dung dịch clorua đất hiếm ở bước (2). Dung dịch kết hợp được phân tách bằng cách chiết để thu được sản phẩm hợp chất đất hiếm đơn nhất.

Trong bước này, khí thải chứa lưu huỳnh được tạo ra trong khi nung với axit sulfuric được thu hồi nhờ việc rửa bằng nước, phun và hấp thụ để thu được sản phẩm axit sulfuric.

Phương án 3

Tinh quặng đất hiếm được xử lý bởi quy trình được mô tả trong phương án này là tinh quặng đất hiếm hỗn hợp chứa bastnaesit và monazit. Quy trình luyện kim và phân tách tinh quặng đất hiếm bằng phương pháp kết hợp bao gồm các bước sau đây.

(1) Tinh quặng đất hiếm hỗn hợp chứa bastnaesit và monazit được nung trong môi trường hơi nước ở 650°C trong 4 giờ để thu được tinh quặng nung, trong đó độ mở của van nạp không khí là 100%.

Trong bước này, HF mà thoát ra trong khi nung được thu hồi bằng chất hấp phụ oxit đất hiếm để thu được sản phẩm florua đất hiếm.

(2) Tinh quặng nung thu được được thêm axit clohydric và đưa vào 4 giai đoạn ngâm chiết dòng song song liên tục ở 25°C. Nồng độ ban đầu của axit clohydric là 6 mol/l, và tỷ lệ sử dụng của axit clohydric với tinh quặng nung là 1,0 mol axit clohydric/100 g tinh quặng đất hiếm. Sau khi phân tách rắn-lỏng, nước ngâm chiết chứa đất hiếm và cặn ngâm chiết lần lượt được thu gom, và hàm lượng đất hiếm trong nước ngâm chiết chứa đất hiếm thu được là 235 g/l, mức độ ngâm chiết của đất hiếm là 75%, và mức độ ngâm chiết của Ce là 69%.

Trong bước này, tốt hơn là quá trình ngâm chiết với axit clohydric bao gồm hai hoặc nhiều hơn hai bước ngâm chiết dòng ngược với axit clohydric. Trong bước thứ nhất, quá trình phân tách rắn-lỏng được thực hiện sau khi ngâm chiết với axit clohydric để thu được nước ngâm chiết chứa đất hiếm ở bước thứ nhất và cặn ngâm chiết ở bước thứ nhất. Tiếp theo, cặn ngâm chiết ở bước thứ nhất được ngâm chiết với axit clohydric, và quá trình phân tách rắn-lỏng được thực hiện để thu được nước ngâm chiết chứa đất hiếm ở bước thứ hai và cặn ngâm chiết ở bước thứ hai, trong đó nước ngâm chiết chứa đất hiếm ở bước thứ hai được đưa trở về để được sử dụng làm nước đáy để ngâm chiết với axit clohydric ở bước trước; và tiếp theo, cặn ngâm chiết ở bước thứ hai được ngâm chiết với axit clohydric.

Trong bước này, axit clohydric được thêm vào theo cách sao cho 4 giai đoạn ngâm chiết dòng song song liên tục được thực hiện trong quá trình ngâm chiết, nồng độ của

axit clohydric được kiểm soát, axit clohydric với lượng 1,5 mol/l, 2 mol/l, 6 mol/l và 8 mol/l lần lượt được thêm vào ở 1 đến 4 giai đoạn, và độ axit của dung dịch hỗn hợp giảm dần dần trong khoảng 0,1-0,05 mol/l.

Trong bước này, nước ngâm chiết chứa đất hiếm được hóa già ở 80°C trong 4 giờ. Quá trình phân tách rắn-lỏng được thực hiện để thu được dung dịch clorua đất hiếm và kết tủa florua đất hiếm. Hàm lượng của F trong dung dịch clorua đất hiếm là 1,5 mg/l. Kết tủa florua đất hiếm được làm khô để thu được sản phẩm florua đất hiếm.

(3) Sau khi cạn ngâm chiết thu được được rửa, làm khô và loại nước đến khi hàm lượng ẩm là 9%, axit sulfuric đậm đặc được thêm vào và quá trình nung được thực hiện ở 300°C trong 3 giờ, trong đó tỷ lệ khối lượng (w/w) của axit sulfuric đậm đặc với cạn ngâm chiết được kiểm soát để nằm trong khoảng 0,3: 1.

Sản phẩm nung được thu gom, thêm nước và ngâm chiết với nước ở 25°C trong 4 giờ, và sau khi trung hòa để loại bỏ tạp chất, dung dịch sulfat đất hiếm với nồng độ 32 g/l được điều chế. Tổng hiệu suất thu hồi đất hiếm là 95%. Dung dịch sulfat đất hiếm thu được được biến đổi bằng cách chiết để thu được dung dịch clorua đất hiếm, mà được kết hợp với dung dịch clorua đất hiếm ở bước (2). Dung dịch kết hợp được phân tách bằng cách chiết để thu được sản phẩm hợp chất đất hiếm đơn nhất.

Trong bước này, khí thải chứa lưu huỳnh được tạo ra trong khi nung với axit sulfuric được thu hồi nhờ việc rửa bằng nước, phun và hấp thụ để thu được sản phẩm axit sulfuric.

Các bước của các phương án 4 đến 23 là như được thể hiện trong các phương án 1 đến 3. Các điều kiện của mỗi bước là như được thể hiện trong các bảng 2 đến 4 dưới đây. Tổng sản lượng cuối của đất hiếm là như được thể hiện trong bảng 4.

Bảng 2

Số thứ tự của phương án	Loại khoáng vật	Bước 1			
		Môi trường	Nhiệt độ nung	Thời gian nung	Xử lý khí cuối chứa flo
			°C	giờ	
Phương án 4	Bastnaesit và monazit	Môi trường không khí oxy hóa thấp (hàm lượng oxy 12%)	400	4	Phun nước
Phương án 5	Bastnaesit và monazit	Môi trường không khí oxy hóa thấp (hàm lượng oxy 12%)	500	0,5	Phun nước
Phương án 6	Bastnaesit và monazit	Môi trường không khí oxy hóa thấp (hàm lượng oxy 12%)	500	4	Phun nước
Phương án 7	Bastnaesit và monazit	Môi trường không khí oxy hóa thấp (hàm lượng oxy 12%)	500	4	Phun nước
Phương án 8	Bastnaesit và monazit	Môi trường không khí oxy hóa thấp (hàm lượng oxy 12%)	500	4	Phun nước
Phương án 9	Bastnaesit và monazit	Môi trường không khí oxy hóa thấp (hàm lượng oxy 18%)	500	4	Phun nước
Phương án 10	Bastnaesit và monazit	Môi trường không khí oxy hóa thấp (hàm lượng oxy 8%)	500	4	Phun nước
Phương án 11	Bastnaesit và monazit	Môi trường không khí oxy hóa thấp (hàm lượng oxy 12%)	500	2	Phun nước
Phương án 12	Bastnaesit và monazit	Môi trường không khí oxy hóa thấp (hàm lượng oxy 12%)	500	4	Phun nước
Phương án 13	Bastnaesit và monazit	Môi trường không khí oxy hóa thấp (hàm lượng oxy 12%)	500	4	Phun nước
Phương án 14	Bastnaesit và monazit	Môi trường không khí oxy hóa thấp (hàm lượng oxy 12%)	500	4	Phun nước
Phương án 15	Bastnaesit và monazit	Môi trường không khí oxy hóa thấp (hàm lượng oxy 12%)	500	4	Phun nước
Phương án 16	Bastnaesit	Khí hỗn hợp gồm hơi nước và không khí	450	3	Hấp phụ bằng oxit đất hiếm loại nước
Phương án 17	Tinh quặng đất hiếm hỗn hợp ở Bao Đầu	Khí hỗn hợp gồm hơi nước và CO	600	4	Hấp phụ bằng oxit đất hiếm
Phương án 18	Tinh quặng đất hiếm hỗn hợp ở Bao Đầu	Môi trường không khí oxy hóa thấp (hàm lượng oxy 12%)	650	3	Phun với kiềm lỏng
Phương án 19	Bastnaesit và xenotim	Khí hỗn hợp gồm không khí và CO ₂	350	4	Phun nước
Phương án 20	Bastnaesit, monazit và xenotim	Khí hỗn hợp gồm hơi nước và N ₂	500	6	Hấp phụ bằng oxit đất hiếm loại nước
Phương án 21	Bastnaesit và monazit	Khí hỗn hợp gồm hơi nước và CO ₂	400	3	Hấp phụ bằng oxit đất hiếm
Phương án 22	Bastnaesit và apatit	Khí hỗn hợp gồm hơi nước và không khí	500	3	Hấp phụ bằng oxit đất hiếm loại nước
Phương án 23	Bastnaesit	Khí hỗn hợp gồm CO và CO ₂	450	4	Phun nước

Bảng 3

Số thứ tự của phương án	Loại khoáng vật	Bước 2																
		Mật độ hoặc nhiệt độ bước gãy chiết	Nhiệt độ âm chiết	Nồng độ axit clohydric	Tỷ lệ axit-quặng	Hàm lượng đất hiếm trong mẫu	Mức độ ăn mòn đất hiếm	Mức độ ăn mòn đất hiếm của Ce	Số giai đoạn ăn mòn chỉ độ ăn mòn của Ce	Giá trị độ ăn mòn tại độ ăn mòn nhất	Giá trị độ ăn mòn tại độ ăn mòn nhất	Giá trị độ ăn mòn tại độ ăn mòn nhất	Giá trị độ ăn mòn tại độ ăn mòn nhất	Giá trị độ ăn mòn tại độ ăn mòn nhất	Duy trì độ axit của chất lỏng hỗn hợp	Nhiệt độ hòa giải	Thời gian hòa giải	Hàm lượng F trong mẫu đất hiếm
						g/l	%	%		mol/l	mol/l	mol/l	mol/l	mol/l				mol/l
Phương án 4	Bastnaesit và monazit	Có	25	6	1,0	210	72	71	4	1,5	2	6	8		0,1-0,05	80	4	1,4
Phương án 5	Bastnaesit và monazit	Có	25	6	1,0	190	71	62	4	1,5	2	6	8		0,1-0,05	80	4	1,5
Phương án 6	Bastnaesit và monazit	Không	25	6	1,0	218	74	69	4	1,5	2	6	8		0,1-0,05	80	4	1,2
Phương án 7	Bastnaesit và monazit	Có	40	6	1,0	215	72	62	4	1,5	2	6	8		0,1-0,05	80	4	2
Phương án 8	Bastnaesit và monazit	Có	25	6	1,0	202	75	61	4	1,5	2	6	8		0,3-0,2	80	4	1,8
Phương án 9	Bastnaesit và monazit	Có	25	6	1,0	243	78	73	4	1,5	2	6	8		0,1-0,05	80	4	1,5
Phương án 10	Bastnaesit và monazit	Có	25	6	1,0	250	81	76	4	1,5	2	6	8		0,1-0,05	80	4	1,2
Phương án 11	Bastnaesit và monazit	Có	25	6	1,0	230	75	69	4	1,5	2	6	8		0,1-0,05	80	4	1,4
Phương án 12	Bastnaesit và monazit	Có	65	6	1,0	195	70	60	4	1,5	2	6	8		0,1-0,05	80	4	2,5
Phương án 13	Bastnaesit và monazit	Có	25	6	1,0	250	77	68	4	1,5	2	6	8		0,2-0,1	80	4	1,6
Phương án 14	Bastnaesit và monazit	Có	25	6	1,0	250	80	75	4	1,5	2	6	8		0,1-0,05	80	2	2,2
Phương án 15	Bastnaesit và monazit	Có	25	6	1,0	250	80	75	4	1,5	2	6	8		0,1-0,05	80	4	1,2
Phương án 16	Bastnaesit	Không	25	3,5	0,7	186	90	89	3	2	4	6			0,1-0,05	65	3	2,3
Phương án 17	Tinh quặng đất hiếm hỗn hợp ở Bao Đầu	Có	10	4	1,5	150	70	60	5	1,6	2,2	4,2	5,8	7,5	0,6-0,5	60	2	4,5
Phương án 18	Tinh quặng đất hiếm hỗn hợp ở Bao Đầu	Có	20	10	1,2	170	71	62	4	2	3	4	6		0,4-0,3	90	3	1,5
Phương án 19	Bastnaesit và xenotim	Không	30	7	2,0	195	75	73	3	2	4	7			0,6-0,55	80	3	1,1
Phương án 20	Bastnaesit, monazit và xenotim	Có	55	5	0,4	180	70	65	3	3	5	8			0,1-0,02	70	1	7,5
Phương án 21	Bastnaesit và monazit	Có	40	4	0,9	245	76	69	4	3	4	6	8		0,2-0,1	70	5	1,5
Phương án 22	Bastnaesit và apatit	Không	75	4	0,9	199	65	60	3	2	5	7			0,15-0,05	90	3	5,6
Phương án 23	Bastnaesit	Không	25	3	1,9	152	95	95	2	3	5				0,1-0,05	80	2	2,3

Bảng 4

Số thứ tự của phương án	Loại khoáng vật	Bước 3							Tổng hiệu suất thu hồi đất hiếm
		Hàm lượng ẩm của cặn ngâm chiết đã loại nước	Nhiệt độ nung	Thời gian nung	Tỷ lệ axit-quặng	Nhiệt độ ngâm chiết với nước	Thời gian ngâm chiết với nước	Nồng độ của dung dịch sulfat đất hiếm	
		%	°C	giờ	w/w	°C	giờ	g/l	
Phương án 4	Bastnaesit và monazit	9	300	3	0,5:1	25	4	30	95
Phương án 5	Bastnaesit và monazit	9	230	4	0,4:1	28	5	25	90
Phương án 6	Bastnaesit và monazit	9	300	3	0,4:1	25	4	32	94
Phương án 7	Bastnaesit và monazit	8	250	3	0,5:1	30	4	30	95
Phương án 8	Bastnaesit và monazit	8	300	4	0,6:1	25	4	27	95
Phương án 9	Bastnaesit và monazit	9	300	3	0,3:1	25	4	32	97
Phương án 10	Bastnaesit và monazit	9	300	3	0,3:1	25	4	32	98
Phương án 11	Bastnaesit và monazit	9	300	3	0,4:1	25	4	30	95
Phương án 12	Bastnaesit và monazit	8	250	3	0,5:1	30	4	29	94
Phương án 13	Bastnaesit và monazit	9	300	3	0,3:1	25	4	31	96
Phương án 14	Bastnaesit và monazit	9	300	3	0,3:1	25	4	32	97
Phương án 15	Bastnaesit và monazit	9	300	3	0,3:1	40	4	28	92
Phương án 16	Bastnaesit	9	200	4	0,4:1	35	3	26	94
Phương án 17	Tinh quặng đất hiếm hỗn hợp ở Bao Đầu	8	350	3	1,2:1	40	2	28	92
Phương án 18	Tinh quặng đất hiếm hỗn hợp ở Bao Đầu	9	450	1	0,5:1	50	3	45	96
Phương án 19	Bastnaesit và xenotim	9	300	4	0,3:1	40	4	31	96
Phương án 20	Bastnaesit, monazit và xenotim	8	400	3	0,4:1	32	3	30	95
Phương án 21	Bastnaesit và monazit	10	350	2	0,4:1	35	4	31	97
Phương án 22	Bastnaesit và apatit	9	400	3	0,8:1	20	3	33	95
Phương án 23	Bastnaesit	8	400	4	0,5:1	38	3	32	96

Do đó, có thể thấy rằng các khoáng vật đất hiếm phức tạp khác nhau có thể được xử lý toàn diện thông qua quy trình được đề xuất bởi sáng chế, và toàn bộ quy trình có khả năng áp dụng công nghiệp ở phạm vi rộng hơn. Hầu hết flo được chuyển hóa thành khí HF để đi vào khí cuối bằng cách nung trong môi trường, và sản phẩm chứa flo được điều chế nhờ quá trình hấp phụ và thu hồi. Thông qua nhiều giai đoạn ngâm chiết liên tục với axit clohydric và điều chỉnh và kiểm soát độ axit, thì thu được dung dịch clorua đất hiếm với nồng độ cao (150-250 g/l REO). Trong khi đó, mức độ ngâm chiết của đất hiếm đạt hơn 70%. Hàm lượng của F^- trong nước ngâm chiết được làm giảm bằng cách hóa già, và thu được sản phẩm florua đất hiếm để ngăn không cho flo đi vào cặn ngâm chiết. Do vậy, vấn đề khó xử lý khí cuối hỗn hợp chứa flo và chứa lưu huỳnh trong khi nung với axit sulfuric được giải quyết. Đất hiếm trong cặn ngâm chiết được thu hồi thêm bằng cách nung với axit sulfuric và ngâm chiết với nước, và tổng hiệu suất thu hồi đất hiếm đạt hơn 95%. Quá trình sản xuất thân thiện với môi trường, hiệu quả và sạch đối với các tinh quặng đất hiếm loại khoáng vật được thực hiện.

Rõ ràng là, các phương án trên đây chỉ là các ví dụ để mô tả rõ ràng, và không phải là các giới hạn về việc thực hiện sáng chế. Đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này, các dạng khác nhau về sự thay đổi hoặc cải biến có thể được thực hiện dựa trên phần mô tả trên đây. Không cần và cũng không thể liệt kê tất cả các phương án thực hiện ở đây. Các thay đổi hoặc sửa đổi thu được từ đó vẫn thuộc phạm vi bảo hộ của sáng chế.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình luyện kim và tách tinh quặng đất hiếm bằng cách sử dụng phương pháp kết hợp, quy trình này bao gồm các bước:

(1) phân hủy tinh quặng đất hiếm bằng cách nung trong môi trường nung nhất định để thu được tinh quặng nung;

(2) thêm axit clohydric vào tinh quặng nung để ngâm chiết đất hiếm, và lần lượt thu gom nước ngâm chiết chứa đất hiếm và cặn ngâm chiết sau khi phân tách rắn-lỏng; và

(3) loại nước cặn ngâm chiết, sau đó thêm axit sulfuric đậm đặc vào cặn ngâm chiết đã loại nước, nung, thu gom sản phẩm nung, ngâm chiết sản phẩm nung với nước, và trung hòa để loại bỏ tạp chất để thu được dung dịch sulfat đất hiếm,

trong đó ở bước (1), môi trường nung trong khi nung bao gồm một hoặc nhiều chất trong số hơi nước, N_2 , không khí, CO, CO_2 và khí trơ.

2. Quy trình luyện kim và phân tách tinh quặng đất hiếm sử dụng phương pháp kết hợp theo điểm 1, trong đó ở bước (1), việc nung được thực hiện ở nhiệt độ nung nằm trong khoảng từ $350^{\circ}C$ đến $650^{\circ}C$.

3. Quy trình luyện kim và phân tách tinh quặng đất hiếm sử dụng phương pháp kết hợp theo điểm 1, trong đó ở bước (2), quá trình ngâm chiết với axit clohydric tốt hơn là bao gồm hai hoặc nhiều hơn hai bước ngâm chiết dòng ngược với axit clohydric, trong đó trong bước thứ nhất, sự phân tách rắn-lỏng được thực hiện sau khi ngâm chiết với axit clohydric để thu được nước ngâm chiết chứa đất hiếm ở bước thứ nhất và cặn ngâm chiết ở bước thứ nhất, và tiếp theo, cặn ngâm chiết ở bước thứ nhất được ngâm chiết với axit clohydric, và sự phân tách rắn-lỏng được thực hiện để thu được nước ngâm chiết chứa đất hiếm ở bước thứ hai và cặn ngâm chiết ở bước thứ hai, trong đó nước ngâm chiết chứa đất hiếm ở bước thứ hai được đưa trở về để được sử dụng làm nước đáy để ngâm chiết với axit clohydric ở bước trước, và tiếp theo, cặn ngâm chiết ở bước thứ hai được ngâm chiết với axit clohydric.

4. Quy trình luyện kim và phân tách tinh quặng đất hiếm sử dụng phương pháp kết

hợp theo điểm 1, trong đó ở bước (2), axit clohydric được thêm vào theo cách sao cho từ 2 đến 5 giai đoạn ngâm chiết dòng song song liên tục được thực hiện trong quá trình ngâm chiết, và axit clohydric được kiểm soát để được thêm vào theo gradien nồng độ trong mỗi giai đoạn ngâm chiết để duy trì độ axit của dung dịch hỗn hợp nằm trong khoảng từ 0,01 mol/l đến 0,6 mol/l trong quá trình ngâm chiết.

5. Quy trình luyện kim và phân tách tinh quặng đất hiếm sử dụng phương pháp kết hợp theo điểm 1, trong đó ở bước (2), nhiệt độ ngâm chiết trong quá trình ngâm chiết với axit clohydric được kiểm soát để nằm trong khoảng từ 10°C đến 75°C.

6. Quy trình luyện kim và phân tách tinh quặng đất hiếm sử dụng phương pháp kết hợp theo điểm 1, trong đó ở bước (3), tỷ lệ khối lượng (w/w) của axit sulfuric đậm đặc với cặn ngâm chiết đã loại nước là (từ 0,3 đến 1,2): 1.

7. Quy trình luyện kim và phân tách tinh quặng đất hiếm sử dụng phương pháp kết hợp theo điểm 1, trong đó ở bước (3), việc nung với axit sulfuric được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 200°C đến 450°C, và việc ngâm chiết với nước được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 20°C đến 50°C.

8. Quy trình luyện kim và phân tách tinh quặng đất hiếm sử dụng phương pháp kết hợp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 7, trong đó bước (3) còn bao gồm: bước phân tách dung dịch sulfat đất hiếm thu được bằng cách chiết, hoặc biến đổi dung dịch sulfat đất hiếm thu được bằng cách chiết hoặc biến đổi dung dịch sulfat đất hiếm thu được bằng cách kết tủa để thu được dung dịch clorua đất hiếm; và phân tách dung dịch clorua đất hiếm bằng cách chiết để thu được hợp chất đất hiếm đơn nhất.

9. Quy trình luyện kim và phân tách tinh quặng đất hiếm sử dụng phương pháp kết hợp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 7, trong đó ở bước (2), nước ngâm chiết chứa đất hiếm thu được được hóa già ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 60°C đến 90°C trong thời gian từ 1 đến 5 giờ, và sự phân tách rắn-lỏng được thực hiện để thu được dung dịch clorua đất hiếm và sản phẩm bột florua đất hiếm; và dung dịch clorua đất hiếm thu

được được kết hợp với dung dịch clorua đất hiếm thu được bằng cách biến đổi dung dịch sulfat đất hiếm ở bước (3), và phân tách dung dịch kết hợp bằng cách chiết để thu được hợp chất đất hiếm đơn nhất.

10. Quy trình luyện kim và phân tách tinh quặng đất hiếm sử dụng phương pháp kết hợp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 7, trong đó nước hoặc dung dịch kiềm được phun lên khí cuối chứa flo được tạo ra trong khi nung ở bước (1) hoặc quá trình loại flo được thực hiện đối với khí cuối chứa flo bằng cách sử dụng một hoặc hai chất hấp phụ của oxit đất hiếm và oxit đất hiếm được hydrat hóa để thu hồi sản phẩm florua đất hiếm; và khí cuối chứa lưu huỳnh được tạo ra trong quá trình nung với axit sulfuric ở bước (3) được loại lưu huỳnh và tái tuần hoàn để thu được sản phẩm axit sulfuric.

Tình trạng đất hiếm

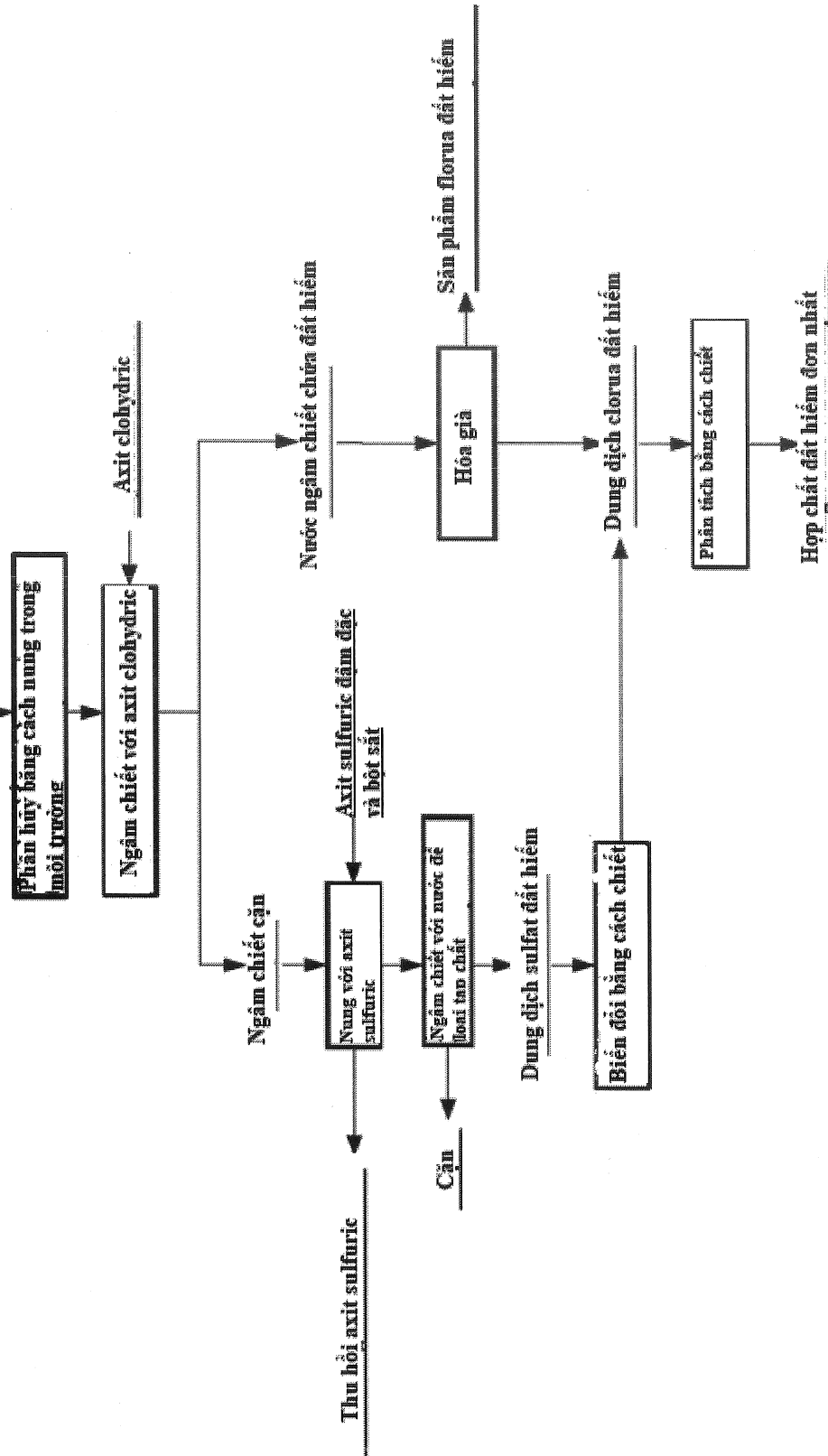


FIG. 1