



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

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN) (11)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ



1-0051155

(51)^{2022.01} C22B 59/00; C22C 38/02; C01F 17/00; (13) B
C22B 3/00

(21) 1-2023-07888

(22) 08/11/2023

(45) 25/09/2025 450

(43) 25/12/2023 429A

(73) Khoa Các khoa học liên ngành, Đại học Quốc gia Hà Nội (VN)

Nhà G7, 144 Xuân Thủy, phường Dịch Vọng Hậu, quận Cầu Giấy, thành phố Hà Nội

(72) Nguyễn Văn Huân (VN); Dương Văn Hào (VN).

(54) QUY TRÌNH SẢN XUẤT HỢP KIM FERRO SILIC ĐẤT HIẾM TỪ QUẶNG GỐC
BASTNEZIT

(21) 1-2023-07888

(57) Sáng chế đề cập đến quy trình sản xuất hợp kim ferro silic đất hiếm từ quặng gốc bastnezit. Quặng bastnezit là loại quặng phổ biến và chiếm tỉ trọng lớn về đất hiếm không chỉ ở Việt Nam và trên thế giới. Quy trình được thực hiện từ việc tuyển, làm giàu quặng gốc đến hàm lượng công nghiệp quặng tinh trên 20-35%. Sau đó quặng tinh được tiếp tục được làm giàu thủy luyện khoáng hóa tách, thu hồi từ pha lỏng, kết tủa thu được oxit đất hiếm TR_2O_3 tổng hàm lượng từ 80-92%. Quặng giàu tiếp tục được hóa tách phân cấp chiết riêng biệt pha lỏng/rắn thu hồi riêng CeO và LaO hàm lượng lớn hơn 99%, quặng oxit tiếp tục được hoàn nguyên trong lò cảm ứng nhiệt độ cao bằng C và Fe thu được kim loại Ce , La . Sau đó, hòa tan nóng chảy kim loại Ce , La trong môi trường của ferro silic 75 nóng chảy bằng lò cảm ứng nhiệt độ cao bọc than chì nhiệt độ $1600\text{ }^{\circ}C$ màng chắn CaF_2 .

Sản phẩm được sản xuất không chỉ đảm bảo sử dụng hợp lý tài nguyên đất hiếm giá trị, có giá trị ứng dụng cao mà còn áp dụng được cho nhiều quy trình sản xuất các hợp kim, kim loại với đất hiếm khác. Hợp kim ferro silic đất hiếm được coi là một một trong những hợp kim có ý nghĩa quan trọng cả về mặt ứng dụng trong ngành luyện thép, công nghiệp nặng, công nghiệp sử dụng thép chất lượng cao mà nó còn có ý nghĩa trong việc bảo vệ an ninh của đất nước.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến quy trình mới để sản xuất hợp kim ferro silic đất hiếm từ quặng gốc bastnezit. Hợp kim ferro silic đất hiếm được coi là một trong những hợp kim phụ gia có ý nghĩa quan trọng trong ứng dụng và thúc đẩy phát triển các thép chất lượng cao, thép đặc biệt, gang cầu, công nghiệp nặng, nâng cao chất lượng cho các sản phẩm phân bón, công nghiệp điện tử và quốc phòng. Sản phẩm sản xuất ra không chỉ đảm bảo sử dụng hợp lý tài nguyên đất hiếm, có giá trị ứng dụng cao mà còn tối ưu được cho nhiều quy trình sản xuất các hợp kim, kim loại với đất hiếm khác nhau.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Đất hiếm (tên tiếng anh là Rare Earth) chỉ nhóm 17 nguyên tố kim loại có tính chất hóa học tương tự nhau hay còn được biết đến là họ lantanit, cụ thể bao gồm 15 nguyên tố Lantan (La), Ceri (Ce), Praseodymi (Pr), Neodymi (Nd), Promethi (Pm) hay còn gọi là Illini (II), Samari (Sm), Europi (Eu), Gadolini (Gd), Terbi (Tb), Dysprosi (Dy), Holmi (Ho), Erbi (Er), Thuli (Tm hoặc Lu), Ytterbi (Yb), Luteci (Lu) hay Cassiopei (Ce), và 02 nguyên tố có tính chất hoá lý tương tự là scandi (Sc) và ytri (Y hoặc Yt). Theo các công bố khoa học đã thực hiện thì cho đến nay có khoảng 250 khoáng vật có chứa các nguyên tố kim loại đất hiếm trong lớp vỏ của trái đất. Trong số đó, có trên 60 khoáng vật chứa hàm lượng tổng các nguyên tố đất hiếm dưới dạng quặng tinh đất hiếm TR_2O_3 từ 5,0% - 8,0% trở lên và khoảng hơn 10 loại dùng làm nguyên liệu sản xuất kim loại đất hiếm.

Trên thế giới hiện nay, theo tính toán của các nhà khoa học thì đất hiếm với tổng trữ lượng ôxít lên đến trên 150 triệu tấn phân bố ở nhiều quốc gia (trong đó Việt Nam được dự báo có khoảng 25 triệu tấn, nằm trong top 10 nước có tiềm năng về đất hiếm) đem lại một tiềm năng khai thác và sử dụng rất lớn. Các quặng đất hiếm được phát hiện trên thế giới chủ yếu nằm trong các mỏ, điểm mỏ quặng gốc và tồn tại trong hai khoáng vật chính là bastnezit và monazit. Điều này cho

thấy tiềm năng sử dụng rộng rãi của quặng bastnezit trong tương lai. Việt Nam là quốc gia có tiềm năng về đất hiếm. Trữ lượng đất hiếm ở Việt Nam nằm chủ yếu trong các mỏ đất hiếm gốc và phong hóa (lên đến trên 99% tổng trữ lượng), còn lại là ở trong các điểm mỏ sa khoáng lục địa và sa khoáng ven biển. Các mỏ đất hiếm lớn nhất ở Việt Nam chứa quặng đất hiếm bastnezit phải kể đến như Đông Pao, Nam Nậm Xe, Bắc Nậm Xe, Mường Hum. Các mỏ này chủ yếu đất hiếm nhóm nhẹ La, Ce, Nd, Pr... Dự báo chung nhu cầu tiêu thụ đất hiếm trên toàn cầu sẽ tăng trưởng từ 4 đến 7%/năm. Việc ứng dụng và sử dụng nguồn quặng bastnezit cho tương lai là rất hiện hữu phục vụ cho sản xuất ferro silic đất hiếm (FeSiREE_{30}), nguyên liệu phụ trợ cho các ngành công và nông nghiệp kể ở trên.

Trong sáng chế này đề cập đến quặng đất hiếm công nghiệp sử dụng để sản xuất hợp kim ferro silic đất hiếm là quặng gốc bastnezit. Các nguyên tố đất hiếm chứa trong hợp kim ferro silic đất hiếm thuộc nhóm nhẹ (theo trọng lượng nguyên tử và vị trí của chúng trong bảng tuần hoàn), có công thức thành phần chính $(\text{Ce,La}).\text{CO}_3. \text{F}_2$. Do đặc điểm kết cấu nguyên tử của nguyên tố đất hiếm mà các nguyên tố đất hiếm có nhiều đặc tính đặc biệt như mịn đặc trưng, cán mỏng được, uốn, kéo được và phản ứng. Chúng có các đặc tính duy nhất như xúc tác, hoá học, điện tử, nguyên tử, từ tính và quang học. Ngoài ra, tính đặc hiệu và tính đa dụng của chúng khiến chúng ngày càng trở nên quan trọng về mặt kinh tế, môi trường và công nghệ. Theo đó, tùy theo hàm lượng, tỉ lệ thành phần và loại nguyên tố được hòa luyện mà con người có thể tạo ra những sản phẩm thép chất lượng cao theo mục đích sử dụng hoặc đặc tính kỹ thuật mà con người mong muốn, hay tạo ra những vật liệu công nghệ cao, vật liệu cho các ngành điện tử... Để tối ưu chi phí, hiệu quả hòa luyện hợp kim trong phạm vi sáng chế này, chủ đơn cùng các tác giả chỉ đề cập đến hợp kim ferro silic đất hiếm với hàm lượng đất hiếm từ 30% - 33%. Khi đưa vào sử dụng, tùy theo thực tế hợp kim ferro silic đất hiếm được đưa vào theo tỉ lệ nhất định để có tính hiệu quả cao.

Hợp kim ferro silic đất hiếm thường chứa tổng nguyên tố đất hiếm từ 20% - 47%, Si 35% - 46%, Mn 3% - 5% Ca 3% - 8%, Ti 1% - 6%, còn lại là Fe. Hợp

kim có màu tro bạc, nhiệt độ chảy ở mức khoảng 1450°C. Hợp kim ferro silic đất hiếm được dùng làm phụ gia cho nhiều lĩnh vực vật liệu vì chứa thành phần đất hiếm. Theo đó, thành phần đất hiếm trong dạng hợp kim này có thể cải thiện được đặc tính của vật liệu mong muốn. Ví dụ: chúng có thể tác dụng để khử lưu huỳnh (S) giảm độ giòn của thép, khử khí và nâng cao được mức độ sạch của nước thép cho sản phẩm chất lượng cao; đất hiếm trong hợp kim ferro silic đất hiếm dùng trong ngành luyện thép có tác dụng khử oxy, tinh luyện, biến tính và trung hoà tác hại của các thành phần tạp chất có nhiệt độ nóng chảy thấp (Pb, As), có tác dụng tốt đối với tính thấm tôi, cải thiện độ dẻo ở nhiệt độ cao của thép không gỉ, thép chịu ăn mòn và thép bền nhiệt.

Hiện tại, việc sản xuất nguyên liệu hợp kim ferro silic đất hiếm với quy mô lớn, chỉ có 2 loại quặng photphat đất hiếm và quặng florua cacbonat đất hiếm được sử dụng phổ biến. Về đặc điểm, florua cacbonat đất hiếm là nhóm nhẹ có công thức $(Ce,La)(CO_3)F$, độ cứng là 4,0 - 4,5, tỷ trọng là 4,27 - 5,12. Trong khi photphat đất hiếm (monazit) độ cứng 5,0 - 5,5 tỷ trọng 5,0 - 5,3.

Một số quốc gia như Mỹ, Trung Quốc thậm chí cả Việt Nam được đánh giá là có tiềm năng khai thác đất hiếm rất lớn. Tuy nhiên thực tế hiện nay, số lượng các công bố sáng chế (tính trên cả thế giới), hoặc một số các công trình (dự án, đề tài nghiên cứu tại Việt Nam) là không nhiều. Các nghiên cứu về việc tinh chế ra các dạng hợp kim từ đất hiếm phục vụ sản xuất của các ngành công nghiệp có thể kể đến như công bố sáng chế Trung Quốc số CN102286662A của tác giả Lục Huệ Mẫn (2011) về việc sản xuất ferro silic trong công nghiệp thông qua việc khử hỗn hợp quặng nhôm bao gồm sắt carbon, silic, quặng hỗn hợp nhôm... bằng cách cung cấp liên tục nguyên liệu dạng bột và cung cấp liên tục khí than kết hợp với lò treo flash nhằm giảm lượng carbon; bằng sáng chế Hàn Quốc số KR101994111B1 của nhóm tác giả Jin Seon-gu, Kim Jin-ho, Yoon Beom-sik (2017) đề cập đến quy trình sản xuất thanh dây ferro silic có kích thước và hình dạng phù hợp để đưa vào quy trình sản xuất thép.

Ở Việt Nam, chưa có đơn vị, tổ chức nào sản xuất hợp kim ferro silic đất hiếm từ quặng gốc bastnezit. Các sản phẩm này được nhập khẩu vào thị trường

Việt Nam nhưng nguồn cung từ các nước trên thế giới bị khống chế về số lượng. Nguồn nhập khẩu chủ yếu từ Trung Quốc. Tuy nhiên nguyên liệu để sản xuất ra hợp kim ferro silic đất hiếm ở trên thế giới cũng như ở Trung Quốc chủ yếu là sử dụng xỉ đất hiếm. Các oxit đất hiếm trong xỉ có thành phần CeO_2 , La_2O_3 , Pr_2O_3 , Nb_2O_5 , Sm_2O_3 , Ga_2O_3 , trong đó CeO_2 chiếm 47% - 50%, Nb_2O_5 27% - 30%, La_2O_3 13% - 18%, còn các oxit khác tương đối thấp. Có thể thấy, việc khai thác và sử dụng các công nghệ phục vụ tạo hợp kim ferro silic đất hiếm định hướng không những giúp hỗ trợ, phát triển cho một số ngành công nghiệp, kỹ thuật mà còn đem lại một nguồn thu rất lớn từ thị trường khan hiếm và hiệu quả cao này.

Hiện tại, ở Việt Nam các tỉnh quặng đất hiếm (không chỉ riêng quặng bastnezit) mới chỉ được tuyển luyện quặng tinh đạt tổng TR_2O_3 hàm lượng khoảng 60%. Trong sáng chế này, quặng bastnezit sau khi tuyển làm giàu quặng tinh được tiếp tục được làm giàu thủy luyện khoáng hóa tách, thu hồi từ pha lỏng, pha rắn thu được oxit đất hiếm TR_2O_3 với tổng hàm lượng từ 80% - 92%.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích chính của sáng chế là đề xuất quy trình sản xuất hợp kim ferro silic đất hiếm từ quặng gốc bastnezit trên cơ sở các tiêu chí thực hiện như sau:

Tự chủ về mặt công nghệ sản xuất hợp kim ferro silic đất hiếm từ quặng gốc bastnezit (quặng phổ biến ở Việt Nam và trên thế giới) với quy trình hiệu quả, tiết kiệm tài nguyên. Quy trình được đề xuất của sáng chế không những được đảm bảo việc sử dụng hợp lý tài nguyên đất hiếm giá trị, có ứng dụng thực tiễn mà còn hiệu quả để có thể phát triển mở rộng được nhiều quy trình sản xuất các hợp kim, kim loại với đất hiếm khác.

Xây dựng quy trình hoàn chỉnh trong việc sản xuất hợp kim ferro silic đất hiếm từ quặng gốc bastnezit.

Để đạt được mục đích nêu trên, sáng chế đề xuất quy trình xuất hợp kim ferro silic đất hiếm từ quặng gốc bastnezit bao gồm các bước:

i) tuyển quặng bastnezit từ quặng gốc, trong đó quặng nguyên khai với hàm lượng công nghiệp từ 3-15% được tuyển làm giàu thành quặng tinh đến 20-35% thông qua bước tuyển huyền phù, sấy khô thu được quặng tinh;

ii) luyện quặng giàu bằng phương pháp thủy luyện khoáng hóa tách trong môi trường axit H_2SO_4 , thu hồi từ pha lỏng/pha rắn, kết tủa thu được là oxit đất hiếm TR_2O_3 với tổng hàm lượng từ 80-92% sau sấy;

iii) phương pháp tách nhóm bằng cách chiết theo bậc trong môi trường HCl 5M thu được 3 nhóm LaCe, nhóm NdPr và nhóm Y, oxit sau sấy tổng hàm lượng các nhóm đạt trên 99%;

iv) hoàn nguyên kim loại Ce, La bằng lò nung chân không, trong đó quặng oxit tiếp tục được hoàn nguyên trong lò nung chân không ở nhiệt độ cao bằng FeC để thu được kim loại Ce, La;

v) hợp kim hóa nóng chảy tạo hợp kim ferro silic đất hiếm bằng cách làm nóng chảy kim loại Ce, La trong môi trường nóng chảy của ferro silic 75 (FeSi75) trong lò cảm ứng nhiệt độ cao bọc than chì ở nhiệt độ $1600^{\circ}C$ và sử dụng màng chắn CaF_2 .

Theo đó, sáng chế đề xuất quy trình sản xuất hợp kim ferro silic đất hiếm từ quặng gốc bastnezit, quy trình này bao gồm các bước:

i) tuyển quặng bastnezit từ quặng gốc, trong đó quặng nguyên khai với hàm lượng công nghiệp từ 3% -15% được tuyển làm giàu thành quặng tinh đến 20% -35% thông qua bước tuyển huyền phù, sấy khô thu được quặng tinh bằng cách:

- quặng nguyên khai/gốc được tuyển làm giàu thành quặng tinh đến 20-35% thông qua quy trình tuyển huyền phù phân cấp hạt;
- tuyển huyền phù dưới tác dụng của tỷ trọng bằng lực li tâm ở tốc độ khoảng 80-150 vòng/phút và lực đẩy pít tông màng cao su;
- quặng sau khi tuyển sẽ được sấy khô ở nhiệt độ $250-300^{\circ}C$ thu được quặng tinh đất hiếm để dùng cho bước thủy luyện;

ii) luyện quặng giàu bằng phương pháp thủy luyện khoáng hóa tách, thu hồi từ pha lỏng, pha rắn thu được là oxit đất hiếm TR_2O_3 với tổng hàm lượng từ 80-92% sau sấy, cụ thể:

- tinh quặng tiếp tục được làm giàu bằng phương pháp thủy luyện có gia nhiệt trong môi trường H_2SO_4 đặc 96% tỉ lệ 0,5:1 về thể tích (so với tinh quặng), thu pha lỏng và pha rắn, rồi đưa về các hợp chất mang nhóm

chức (OH), (C₂O₄), (CO₃);

- thu hồi kết tủa pha rắn, sau đó sấy nhiệt độ 450-550 °C để thu được quặng TR₂O₃ có tổng hàm lượng từ 80-92%;

iii) áp dụng phương pháp tách nhóm bằng cách chiết theo bậc trong môi trường HCl 5M để thu được 3 nhóm LaCe, nhóm NdPr và nhóm Y, yêu cầu sau sấy tổng hàm lượng các nhóm đạt trên 99% bằng cách:

- thu được TR₂O₃(80-92%) sẽ tiếp tục được hòa tan trong axit HCl 5M, tỉ lệ lỏng: TR₂O₃(80-92%) là 4:1 và chiết theo bậc theo pH để thu các nhóm khác nhau, trong đó nhóm LaCe pH từ 3-5,5, nhóm NdPr từ 5,5-6,5, nhóm Y từ 6,5-7,5, sau đó đưa các nhóm về hợp chất mang các nhóm chức (OH), (C₂O₄), (CO₃);
- CeO và LaO tiếp tục được cho gia nhiệt, phân tách trong môi trường HNO₃ 3M-5M (tỉ lệ lỏng và oxit 4:1) để thu được CeO không tan và LaO trong môi trường pha lỏng;
- sau khi phân tách pha CeO và LaO, hai oxit tiến hành sấy ở nhiệt độ lớn hơn 600°C trong khoảng thời gian 6-10 giờ để thu được LaO và CeO hàm lượng lớn hơn 99%;

iv) hoàn nguyên kim loại Ce, La bằng lò nung chân không, trong đó quặng oxit tiếp tục được hoàn nguyên trong lò nung chân không ở nhiệt độ cao bằng FeC để thu được kim loại Ce, La bằng cách:

- các oxit LaO và CeO sau khi thu được từ bước iii sẽ được sấy khô ở nhiệt độ lớn hơn 600°C;
- sau đó LaO và CeO đem đi hoàn nguyên kim loại Ce, La bằng lò nung chân không nhiệt độ 1300 °C bằng sắt chứa cacbon (FeC tỉ lệ 0,2:1) để thu được kim loại Ce, La;

v) hợp kim hóa nóng chảy tạo hợp kim ferro silic đắt hiếm bằng cách làm nóng chảy kim loại Ce, La trong môi trường nóng chảy của ferro silic 75 (FeSi75) trong lò cảm ứng nhiệt độ cao bọc than chì ở nhiệt độ 1600°C và sử dụng CaF₂ làm màng chắn, cụ thể:

- cho CaF₂ vào lò cảm ứng than chì, tăng nhiệt độ để nguyên liệu nóng

chảy ở nhiệt độ trên 1450°C ;

- cho ferro silic 75 (FeSi75) ở dạng bột vào lò đang nóng để chuyển hóa thành pha lỏng, tỉ trọng của FeSi75 nặng hơn CaF_2 nên nó chìm xuống dưới, CaF_2 ở bên trên sẽ tránh bay hơi, giữ ổn định nhiệt trong lò;
- khi FeSi75 đã nóng chảy hoàn toàn thì đổ bột kim loại đất hiếm vào trong thời gian khoảng 1 - 4 giờ, đồng thời duy trì tăng nhiệt độ đến 1600°C để tạo hợp kim ferro silic đất hiếm.

Theo một phương án, trong đó bước v nêu trên được thực hiện theo các giai đoạn:

i) giai đoạn nóng chảy được thực hiện bằng cách:

- sử dụng lò cảm ứng phát hồ quang điện áp ba pha, đợi hồ quang đã ổn định, qua ống máng ở đỉnh lò nạp trình tự các nguyên liệu vào lò, dùng dòng điện lớn nhất để tăng nhanh nóng chảy;
- thao tác trong bước này được thực hiện bằng cách nạp liệu theo thứ tự chất tạo xỉ CaF_2 (vôi) vào lò hồ quang để nóng chảy trước ở nhiệt độ 1450°C ,
- bổ sung ferro silic 75 vào đợi nóng chảy 100% (ở nhiệt độ lớn hơn 1215°C);
- tăng cường khuấy trộn để xỉ và hợp kim dễ tách ra mặc dù lò hồ quang có cơ chế tự khuấy;

ii) giai đoạn hoàn nguyên được thực hiện bằng cách:

- khống chế nhiệt độ luyện trong phạm vi 1450°C - 1600°C từ 1-4 giờ;
- khi kim loại và hỗn hợp đã chảy hết, xỉ trở nên sệt, bọt khí tăng lên, khói bốc ở đỉnh, nồng độ đậm đặc, nhiệt độ lò đã đạt yêu cầu thì tiến hành ngừng cấp điện, khuấy trộn hỗn hợp lò, trước khi khuấy trộn nên đưa các điện cực lên cao, điều chỉnh lò, cắm ngập ống trộn và thổi không khí nén hoặc hơi nước với áp lực khoảng 2 - 5 kg/cm, khống chế lưu lượng khí cho thích hợp, tránh để lưu lượng và áp lực khí quá lớn dẫn đến hiện tượng phản ứng quá mạnh trào ra ngoài;

- Ống trộn được chuyển dịch quanh là để lò sôi mạnh và đều, khi quan sát thấy phản ứng chuyển từ mạnh sang yếu dần thì ngừng khuấy trộn, và lấy mẫu phân tích đánh giá chất lượng của hợp kim;

iii) giai đoạn ra hợp kim ferro silic đất hiếm và đúc được thực hiện bằng cách:

- trước khi quyết định ra lò, nâng nhiệt, duy trì trong khoảng 10 phút ở nhiệt độ từ 1400 °C - 1650 °C;
- ngừng cấp điện khoảng 5 - 10 phút để tách xỉ và hợp kim ferro silic đất hiếm;
- để nguội tự nhiên cho nhiệt độ hợp kim ferro silic đất hiếm hạ xuống đến 300-400 °C, sau đó tiến hành lật khuôn chứa lấy hợp kim ferro ra.

Trong đó ở bước i) có thể bổ sung CaO vào cùng với ferro silic 75 (FeSi75) để hoàn nguyên oxit đất hiếm.

Điểm mới chính của phương pháp theo sáng chế là quy trình được thực hiện bằng việc tuyển, làm giàu quặng gốc bastnezit thành quặng tinh đất hiếm TR_2O_3 đạt hàm lượng công nghiệp từ 20% -35%. Sau đó quặng tinh tiếp tục được làm giàu bằng cách thủy luyện khoáng hóa tách, thu hồi từ pha lỏng và pha rắn (kết tủa) từ đó thu được oxit đất hiếm TR_2O_3 đạt hàm lượng từ 80% - 92%. Quặng giàu tiếp tục được hóa tách phân cấp chiết riêng biệt pha lỏng/rắn thu hồi riêng CeO và LaO hàm lượng lớn hơn 99%. Oxit tiếp tục được hoàn nguyên trong lò chân không nhiệt độ cao bằng FeC thu được kim loại Ce, La. Hợp kim ferro silic đất hiếm hoàn thiện bằng cách làm nóng chảy kim loại Ce, La trong môi trường nóng chảy của ferro silic 75 bằng lò cảm ứng nhiệt độ cao bọc than chì nhiệt độ 1600 °C và màng chắn CaF_2 nóng chảy.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Sau đây, sáng chế sẽ được mô tả thông qua các phương án cụ thể với sự tham chiếu đến các hình vẽ, trong đó:

- Hình 1: Quặng bastnezit thô
- Hình 2: Hình ảnh bước tuyển nổi quặng thô bastnezit

- Hình 3: Sản phẩm quặng tinh đất hiếm tổng TR_2O_3 với hàm lượng 80-92%
- Hình 4: Sản phẩm oxit đất hiếm CeO và LaO hàm lượng 99%
- Hình 5: Sản phẩm kim loại Ce, La sau khi hoàn nguyên (chưa nghiền nhỏ)
- Hình 6: Sản phẩm hợp kim ferro silic đất hiếm thành phẩm (dạng khối)
- Hình 7: Sơ đồ khối tuyển nguyên liệu đầu vào cho thủy luyện
- Hình 8: Sơ đồ khối thủy luyện tách đất hiếm
- Hình 9: Sơ đồ khối thủy luyện tách đất hiếm 80-92%

Mô tả chi tiết sáng chế

Dưới đây, sáng chế có thể được hiểu rõ hơn thông qua việc mô tả chi tiết các phương án ưu tiên thực hiện có dựa vào các hình vẽ kèm theo. Tuy nhiên, cần hiểu rằng các phương án này chỉ được mô tả với mục đích để hiểu rõ hơn về bản chất và các ưu điểm của sáng chế, mà không giới hạn phạm vi của sáng chế theo các phương án được mô tả này.

Sáng chế đề xuất quy trình xuất hợp kim ferro silic đất hiếm từ quặng gốc bastnezit. Quy trình này bao gồm các bước được mô tả chi tiết dưới đây

Bước i) tuyển quặng bastnezit từ quặng gốc, trong đó quặng nguyên khai với hàm lượng công nghiệp từ 3-15% được tuyển làm giàu thành quặng tinh đến 20-35% thông qua bước tuyển huyền phù, sấy khô thu được quặng tinh

Trong bước đầu tiên này, quặng bastnezit sau khi khai thác được từ mỏ quặng gốc có hàm lượng công nghiệp từ 3-15% sẽ được nghiền nhỏ đến kích thước hạt nhỏ hơn 0,5 mm. Tiến hành sàng phân cấp hạt và tuyển thành tinh quặng có hàm lượng cao hơn. Quặng nguyên khai/gốc được tuyển làm giàu thành quặng tinh đến 20-35% thông qua quy trình tuyển huyền phù từ bước phân cấp hạt (sơ đồ tuyển nguyên liệu đầu vào hình 7). Quá trình tách chọn lọc quặng từ hỗn hợp bùn quặng bằng cách sử dụng chất Tenomul 3250 hoạt động bề mặt hoặc các chất thấm ướt. Tuyển huyền phù dưới tác dụng của tỷ trọng bằng lực li tâm ở tốc độ khoảng 80-150 vòng/phút của hệ thống phân cấp hạt và

sử dụng bơm pit tong đẩy màng cao su, các hạt quặng có tỷ trọng lớn sẽ chuyển động sát với thân máy, còn các hạt quặng có tỷ trọng nhỏ hơn sẽ chuyển động gần trục tâm máy. Quặng sau khi được tách tuyển sẽ được sấy khô ở nhiệt độ 250-300°C thu được quặng tinh đất hiếm để dùng cho bước thủy luyện;

Bước ii) luyện quặng giàu bằng phương pháp thủy luyện khoáng hóa tách, thu hồi từ pha lỏng, kết tủa thu được là oxit đất hiếm TR_2O_3 với tổng hàm lượng từ 80-92% sau sấy

Trong bước này, tinh quặng tiếp tục được làm giàu bằng phương pháp thủy luyện có gia nhiệt trong môi trường H_2SO_4 đặc 96% tỉ lệ 0,5:1 về thể tích (so với tinh quặng), thu pha lỏng và pha rắn bằng việc đưa về hợp chất nhóm chức (OH), (C_2O_4) , (CO_3) ; sau khi thu hồi pha rắn, các oxit được ở sấy nhiệt độ 450-550 °C để thu được quặng TR_2O_3 có tổng hàm lượng từ 80-92%;

Bước iii) áp dụng phương pháp tách nhóm bằng cách chiết theo bậc trong môi trường HCL 5M để thu được 3 nhóm LaCe, nhóm NdPr và nhóm Y, yêu cầu sau sấy tổng hàm lượng các nhóm đạt trên 99%

Với TR_2O_3 có tổng hàm lượng từ 80-92% sẽ tiếp tục được hòa tan trong axit HCl 5M, tỉ lệ lỏng: TR_2O_3 (80-92%) là 4:1, và chiết theo bậc theo pH để thu các nhóm khác nhau, trong đó nhóm LaCe pH từ 3-5,5, nhóm NdPr từ 5,5-6,5, nhóm Y từ 6,5-7,5, sau đó đưa các nhóm về hợp chất mang các nhóm chức (OH), (C_2O_4) , (CO_3) , sau đó CeO và LaO tiếp tục được cho gia nhiệt, phân tách trong môi trường HNO_3 65% (tỉ lệ lỏng và oxit 4:1) để thu được CeO không tan và LaO trong môi trường pha lỏng, và cuối cùng của bước này, tiến hành sấy CeO và LaO ở nhiệt độ lớn hơn 600°C trong khoảng thời gian 6-10 giờ để thu được LaO và CeO hàm lượng lớn hơn 99%;

Bước iv) hoàn nguyên kim loại Ce, La bằng lò nung chân không, trong đó quặng oxit tiếp tục được hoàn nguyên trong lò nung chân không ở nhiệt độ cao bằng FeC để thu được kim loại Ce, La

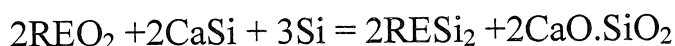
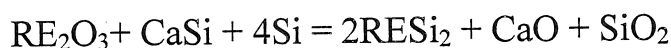
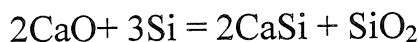
Các oxit LaO và CeO sau khi thu được từ bước iii sẽ được sấy khô ở nhiệt độ lớn hơn 600°C, LaO và CeO đem đi hoàn nguyên kim loại Ce, La bằng lò nung chân không nhiệt độ 1300 °C bằng sắt chứa cacbon (FeC tỉ lệ 0,2:1) để thu

được kim loại Ce, La;

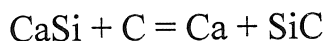
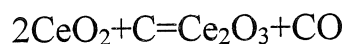
Bước v) hợp kim hóa nóng chảy tạo hợp kim ferro silic đất hiếm bằng cách làm nóng chảy kim loại Ce, La trong môi trường nóng chảy của ferro silic 75 (FeSi75) trong lò cảm ứng nhiệt độ cao bọc than chì ở nhiệt độ 1600°C và sử dụng màng chắn CaF₂

Trong bước này, liệu CaF₂ được cho vào lò cảm ứng than chì đầu tiên, tăng nhiệt độ để liệu nóng chảy ở nhiệt độ trên 1450 °C, sau đó, cho ferro silic 75 (FeSi75) kèm theo CaO khoảng 3-5% ở dạng bột vào lò đang nóng để chuyển hóa thành pha lỏng, tỉ trọng của FeSi75(tỷ trọng 3,3) nặng hơn CaF₂(tỷ trọng 2,6) nên nó chìm xuống dưới, CaF₂ ở bên trên sẽ tránh bay hơi, giữ ổn định nhiệt trong lò, khi FeSi75 đã nóng chảy hoàn toàn thì đổ bột kim loại đất hiếm vào trong thời gian khoảng 1 - 4 giờ, đồng thời duy trì tăng nhiệt độ đến 1600 °C để tạo hợp kim ferro silic đất hiếm.

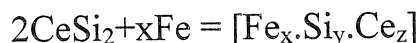
CaO bổ sung cùng với ferro silic 75 vào để hoàn nguyên oxit đất hiếm trong quá trình luyện hợp kim ferro silic đất hiếm. Khi đó CaO tạo thành CaSi, hợp chất CaSi kết hợp với oxit đất hiếm tạo ra REESi₂.



Ba phản ứng liệt kê ở trên đều phát nhiệt lượng. Dùng cacbon hoàn nguyên tương đương như xỉ oxit đất hiếm cho thành phần CaSi:



Khi lò ở trạng thái nhiệt độ cao, Si và SiC hình thành trong lò sẽ tác dụng ngay với Ce₂O₃ tạo thành CeSi₂, chính CeSi₂ kết hợp với phôi sắt tạo thành hợp kim ferro silic đất hiếm:



Ví dụ thực hiện sáng chế

Dưới đây là ví dụ minh họa nhằm làm sáng tỏ bản chất của sáng chế trong việc sản xuất ferro silic đất hiếm từ quặng gốc bastnezit Đông Pao.

Trong phương án ví dụ cụ thể này, sáng chế được ứng dụng thực tế từ phương pháp hợp kim hóa nóng chảy được sử dụng ở khâu tạo hợp kim ferro silic đất hiếm (trong 4 phương pháp luyện ferro silic đất hiếm phổ biến, cụ thể như phương pháp nhiệt điện silic, phương pháp lò điện hoàn nguyên, phương pháp điện phân muối nóng chảy, phương pháp hợp kim hoá nóng chảy). Trong ví dụ này, tiến hành phối liệu theo thành phần hợp kim có kim loại đất hiếm, rồi nung nóng chảy và hợp kim hoá trong lò cảm ứng. Nguyên liệu được sử dụng tại Đông Pao có thông số như sau:

- + Quặng Bastnezit hàm lượng tổng đất hiếm từ 3% - 15%, được nghiền dạng bột.
- + Kim loại đất hiếm sau hoàn nguyên: La, Ce dạng bột hoặc cục, Mn nhỏ hơn 2%, ΣFe nhỏ hơn 18%, C nhỏ hơn 0,2, độ vón cục 10 - 250 mm.
- + Caxiflorua: CaF_2 lớn hơn 75% độ cục 0 - 100 mm.
- + FeSi75 : Si lớn hơn 75% độ cục 0 - 100 mm.

Lò than chì cabon theo ví dụ thực hiện này được yêu cầu thông số nhiệt độ lò cảm ứng nóng chảy đạt trên 1600 °C. Do vậy, áo lò được dùng là gạch than chì chịu nhiệt độ cao kết hợp các phụ gia, sơn chịu nhiệt hoặc các vật liệu tương đương chịu được nhiệt độ này.

Sau đây, mỗi bước i) đến v) của ví dụ thực hiện sáng chế sẽ được mô tả một cách chi tiết, cụ thể như sau:

Bước i) quặng bastnezit với công suất là 500kg/giờ từ mỏ Đông Pao từ quặng gốc có hàm lượng công nghiệp từ 3-15% được nghiền nhỏ và tiến hành tuyển thành tinh quặng có hàm lượng cao hơn. Quặng được vận chuyển đến khu vực tuyển tinh quặng. Quặng nguyên khai/gốc được tuyển làm giàu thành quặng tinh đến 20-35% thông qua quy trình tuyển huyền phù bằng hệ thống phân cấp hạt. Quá trình tách chọn lọc quặng từ hỗn hợp bùn quặng bằng cách sử dụng các

chất hoạt động bề mặt hoặc các chất thấm ướt. Tuyến huyền phù đạt được dưới tác dụng của tỷ trọng huyền phù cộng với lực li tâm của hệ thống phân cấp hạt, và tác dụng lực của bơm pit tong màng cao su, các hạt quặng có tỷ trọng lớn sẽ chuyển động sát với thân máy, còn các hạt quặng có tỷ trọng nhỏ hơn sẽ chuyển động gần trục tâm máy. Quặng tinh sau khi được tách tuyến sẽ được thu gom, rồi đưa vào hệ thống lò sấy khô công nghiệp thu được quặng tinh đất hiếm ở nhiệt độ 250-300 °C, quặng tiếp tục được nghiền nhỏ để đưa vào quy trình tiếp theo;

Bước ii) tinh quặng nghiền nhỏ tiếp tục được làm giàu bằng phương pháp thủy luyện trong môi trường H_2SO_4 96% tỉ lệ 0,5:1 về thể tích (so với tinh quặng), thu pha lỏng và pha rắn và đưa về hợp chất có nhóm chức (OH), (C_2O_4), (CO_3), thu hồi từ pha rắn được oxit đất hiếm TR_2O_3 tổng hàm lượng từ 80-92%;

Bước iii) oxit TR_2O_3 tổng hàm lượng từ 80-92% tiếp tục được hòa tan trong axit HCL 5M tỉ lệ lỏng: TR_2O_3 80-92% 4:1 từ đó hóa phân cấp chiết theo pH để thu các nhóm khác nhau, trong đó nhóm LaCe pH từ 3-5,5, nhóm NdPr từ 5,5-6,5, nhóm Y từ 6,5-7,5, sau đó đưa các nhóm về hợp chất mang các nhóm chức (OH), (C_2O_4), (CO_3). CeO và LaO tiếp tục cho gia nhiệt phân tách trong môi trường HNO_3 3M-5M (tỉ lệ lỏng và oxit 4:1) thu được CeO không tan và LaO trong môi trường pha lỏng (đưa về đuôi kết tủa). Sau đó thu pha rắn LaO và CeO và sấy ở nhiệt độ lớn hơn 600°C trong khoảng thời gian 6-10 giờ thu được LaO và CeO hàm lượng lớn hơn 99%;

Bước iv) các oxit LaO và CeO sau khi thu được sẽ sấy khô và đem đi hoàn nguyên kim loại Ce, La bằng lò nung chân không nhiệt độ 1300 °C bằng sắt chứa cacbon (FeC tỉ lệ 0,2:1) thu được kim loại Ce, La;

Bước v) hợp kim hóa nóng chảy tạo hợp kim ferro silic đất hiếm bằng việc hòa tan kim loại Ce, La đã lựa chọn theo tỉ lệ trong môi trường nóng chảy của ferro silic 75 (FeSi75) trong lò cảm ứng nhiệt độ cao bọc than chì ở nhiệt độ 1600°C và sử dụng màng chắn CaF_2 .

Tính toán phối liệu cho sản xuất ferro silic đất hiếm trong đó:

$$\frac{M}{N} = \frac{g \times La, Ce\%}{0.755 \times k \times REE\%}$$

$$M \times 0,755 \times k \times REE = N \times g \times La, Ce\%$$

Trong đó:

M - lượng kim loại đất hiếm trong hợp kim ferro silic đất hiếm

REE - hàm lượng kim loại đất hiếm được cho vào,

k - hiệu suất thu hồi kim loại đất hiếm La, Ce kinh nghiệm lấy 85% - 90%;

0,755 - hệ số chuyển đổi oxit đất hiếm thành kim loại đất hiếm:

N – tổng lượng FeSi75;

g - hiệu suất thu được hợp kim khoảng 1,1 - 1,2

La, Ce - hàm lượng kim loại đất hiếm La, Ce trong hợp kim ferro silic đất hiếm.

Từ công thức trên ta tính được tỷ số M/N: 1:1

$$\text{Độ kiềm } R = \frac{(CaO\% - 1,47 \times F\%) + B(CaO\%)}{D \times SiO_2 + B(SiO_2\%)}$$

Trong đó:

D - lượng kim loại đất hiếm;

B - lượng CaO;

1,47 là tỷ số $\frac{CaO}{CaF_2} \left(\frac{56}{38} \right)$

Không chế độ kiềm 3,0 - 3,5,

Đưa những số đã biết vào công thức trên tính ra được lượng vôi.

Thường tính theo công thức kinh nghiệm sau:

$$B = D \times (0,7 \div 0,8)$$

Từ đây tính ra được lượng nguyên đất hiếm, FeSi và CaO cùng với tỷ lệ hỗn hợp liệu.

Quy trình tiếp theo đó, được tóm tắt gồm ba công đoạn:

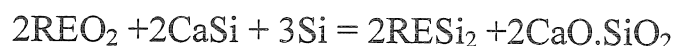
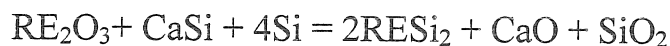
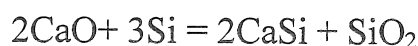
Giai đoạn nóng chảy: trong giai đoạn này, sử dụng lò cảm ứng phát hồ quang điện áp ba pha, đợi hồ quang đã ổn định, qua ống máng ở đỉnh lò nạp trình tự các nguyên liệu vào lò, dùng dòng điện lớn nhất để tăng nhanh nóng chảy. Ở giai đoạn này, thao tác công nghệ thực hiện trong bước này được thực hiện bằng cách nạp liệu theo thứ tự chất tạo xỉ CaF_2 (vôi) vào lò hồ quang để nóng chảy trước ở nhiệt độ 1450°C , tiếp theo là bổ sung ferro silic 75 có kèm theo CaO từ 3-5% vào đợi nóng chảy 80% (ở nhiệt độ lớn hơn 1215°C). Tỷ trọng của xỉ và ferro silic có khác biệt nhau. Xỉ nhẹ (tỷ trọng 2,6), ferro silic nặng hơn (tỷ trọng 3,3) nên ở phí dưới, khi ferro silic 75 nóng chảy hoàn toàn, tiếp đến cho kim loại đất hiếm La, Ce để tạo ra FeSiREE30 (REE từ 30-33%; Si 35-38%; Mn từ 0.4-0.6%; $\text{Ca} < 2.5\%$; $\text{C} < 0.3\%$), tỷ trọng của hợp kim cũng tăng đến khoảng 4,6. Lúc này nên tăng cường khuấy trộn để xỉ và hợp kim dễ tách ra mặc dù lò hồ quang có cơ chế tự khuấy.

Giai đoạn hoàn nguyên: khi nạp liệu trong lò nhiệt độ cao chú ý tránh va đập vào điện cực và kịp thời ấn chìm các cực liệu nhẹ nổi trên mặt xỉ. Lúc này cấp nguồn điện cần chú ý theo chế độ điện áp thì thấp nhưng dòng điện cao, khống chế nhiệt độ luyện trong phạm vi $1450^\circ\text{C} - 1600^\circ\text{C}$ từ 1-4 giờ. Khi kim loại và hỗn hợp đã chảy hết, xỉ trở nên sệt, bọt khí tăng lên, khói bốc ở đỉnh, nồng độ đậm đặc, điều đó chứng tỏ nhiệt độ lò đã đạt yêu cầu. Ngừng điện, khuấy trộn hỗn hợp lò, trước khi khuấy trộn nên đưa các điện cực lên cao, điều chỉnh lò, cảm ngập ống trộn và thổi không khí nén hoặc hơi nước với áp lực khoảng 2 - 5 kg/cm, khống chế lưu lượng khí cho thích hợp, tránh để lưu lượng và áp lực khí quá lớn dẫn đến hiện tượng phản ứng quá mạnh "trào ra ngoài". Ống trộn nên chuyển dịch quanh là để lò sôi mạnh và đều. Khi quan sát thấy phản ứng chuyển từ mạnh sang yếu dần thì ngừng khuấy trộn và lấy mẫu phân tích đánh giá chất lượng của hợp kim. Khi mẫu đó hợp quy cách thì ra lò, không đạt quy định thì lấy mẫu thứ hai tiếp theo phân tích. Nếu lấy mẫu thứ hai phân tích vẫn không đạt thì phải chuyển sang nấu luyện tiếp. Sau đó tiếp tục cấp điện cho bổ sung hàm lượng đất hiếm, ferro silic và vôi vào tiếp tục luyện tùy theo kết quả phân tích. Quá trình hình thành hợp kim hóa nóng

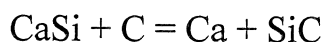
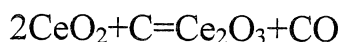
chảy hòa tan kim loại Ce, La trong môi trường nóng chảy của ferro silic 75 bằng lò cảm ứng nhiệt độ cao bọc than chì nhiệt độ 1600 °C màng chắn CaF_2 đạt được khi mẫu phân tích đạt chỉ tiêu yêu cầu.

Giai đoạn ra hợp kim ferro silic đất hiếm và đúc: trước khi quyết định ra lò, nâng nhiệt, duy trì trong khoảng 10 phút cho nhiệt độ từ 1400 °C - 1650 °C. Ngừng cấp điện khoảng 5 - 10 phút để tách xỉ và hợp kim ferro silic đất hiếm. Bước đầu cho ra xỉ trước và ra ferro sau và cuối là xỉ hỗn hợp vào khuôn. Để nguội tự nhiên cho nhiệt độ hợp kim ferro silic đất hiếm hạ xuống đến 300-400 °C, thì lật khuôn chứa lấy hợp kim ferro ra. Chú ý cần tách xỉ và hợp kim ferro. Trước khi cho vào đóng thùng phải lấy mẫu phân tích đánh giá chất lượng.

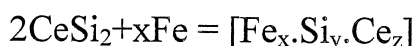
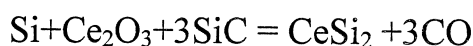
Ngoài ra có thể bổ sung CaO cùng với FeSi 75 khoảng 3-5%. Trong quá trình luyện hợp kim ferro silic đất hiếm CaO được cho cùng với ferro silic 75 (FeSi75) với hàm lượng 3-5% để hoàn nguyên oxit đất hiếm và tách xỉ, tạo nền cho sản phẩm hợp kim ferro silic đất hiếm đạt chất lượng.



Ba phản ứng liệt kê ở trên đều phát nhiệt lượng. Dùng cacbon hoàn nguyên tương đương như xỉ oxit đất hiếm cho thành phần CaSi:



Khi lò ở trạng thái nhiệt độ cao, Si và SiC hình thành trong lò sẽ tác dụng ngay với Ce_2O_3 tạo thành CeSi_2 , chính CeSi_2 kết hợp với phôi sắt tạo thành hợp kim ferro silic đất hiếm:



Chỉ tiêu cho sản xuất 1 tấn ferro hợp kim theo ví dụ này được ước tính như sau:

- Kim loại La, Ce 500-550 kg

- CaF_2 150-200 kg
- FeSi75 500-550 kg
- Tiêu hao điện 3500-4000 kW.h

Hiệu quả có lợi của sáng chế

Quy trình theo sáng chế có nhiều ưu điểm vượt trội so với các phương pháp đã biết như:

- Quy trình sản xuất hợp kim ferro silic đất hiếm của sáng chế hoàn toàn mới, sử dụng cho quặng gốc đất hiếm phổ biến bastnezit không chỉ ở Việt Nam và trên thế giới. Quy trình sản xuất hợp kim ferro có ý nghĩa quan trọng trong việc tạo tiền đề và thúc đẩy phát triển các ngành luyện thép chất lượng cao, thép đặc biệt, gang cầu, công nghiệp nặng, ngành nông nghiệp phân bón đất hiếm thông minh, công nghiệp điện tử và quốc phòng, góp phần vào nâng cao hiệu quả kinh tế và sự thịnh vượng của một đất nước.

- Quy trình lần đầu đi từ quặng gốc bastnezit tách riêng biệt kim loại đất hiếm nhóm nhẹ, tiết kiệm và sử dụng hợp lý tài nguyên, tăng hiệu quả kinh tế (so với các phương pháp truyền thống và các phương pháp đã có).

- Quy trình sản xuất hợp kim ferro silic đất hiếm đi từ phối trộn kim loại đất hiếm chứ không phải oxit hay xỉ đất hiếm, giúp tối ưu quy trình, nâng cao chất lượng hợp kim sạch, linh hoạt trong sử dụng và phát triển sản phẩm. Sản phẩm đầu ra ổn định về hàm lượng đất hiếm góp phần ổn định chất lượng các sản phẩm thép chất lượng cao và đặc biệt.

- Quy trình sản xuất hợp kim của đất hiếm sẽ thúc đẩy các ngành công nghiệp phụ trợ được phát triển.

- Quy trình sản xuất không chỉ đưa ra giải pháp sử dụng hiệu quả nguồn tài nguyên đất hiếm quý giá mà còn có thể phát triển sản xuất nhiều sản phẩm có giá trị từ các hợp kim kim loại với đất hiếm.

- Hiệu quả của quy trình còn được nhắc đến: La trong dung môi HNO_3 sẽ lấy 1 phần đưa vào chất mang dùng làm vi lượng đất hiếm bổ sung cho phân bón phục vụ cho nông nghiệp; Nhóm NdPr được tách để sản xuất nam châm đất

hiêm; Nhóm Y tiếp tục chiết tách riêng rẽ sử dụng hiệu quả cao hơn.

Yêu cầu bảo hộ

1. Quy trình sản xuất hợp kim ferro silic đất hiếm từ quặng gốc bastnezit, quy trình này bao gồm các bước:

i) tuyển quặng bastnezit từ quặng gốc, trong đó quặng nguyên khai với hàm lượng công nghiệp từ 3% -15% được tuyển làm giàu thành quặng tinh đến 20%-35% thông qua bước tuyển huyền phù, sấy khô thu được quặng tinh bằng cách:

- quặng nguyên khai/gốc được tuyển làm giàu thành quặng tinh đến 20-35% thông qua quy trình tuyển huyền phù phân cấp hạt;
- tuyển huyền phù dưới tác dụng của tỷ trọng bằng lực li tâm ở tốc độ khoảng 80-150 vòng/phút và lực đẩy pít tông màng cao su;
- quặng sau khi tuyển sẽ được sấy khô ở nhiệt độ 250-300°C thu được quặng tinh đất hiếm để dùng cho bước thủy luyện;

ii) luyện quặng giàu bằng phương pháp thủy luyện khoáng hóa tách, thu hồi từ pha lỏng, pha rắn thu được là oxit đất hiếm TR_2O_3 với tổng hàm lượng từ 80-92% sau sấy, cụ thể:

- tinh quặng tiếp tục được làm giàu bằng phương pháp thủy luyện có gia nhiệt trong môi trường H_2SO_4 đặc 96% tỉ lệ 0,5:1 về thể tích (so với tinh quặng), thu pha lỏng và pha rắn, rồi đưa về các hợp chất mang nhóm chức (OH), (C_2O_4) , (CO_3) ;
- thu hồi kết tủa pha rắn, sau đó sấy nhiệt độ 450-550 °C để thu được quặng TR_2O_3 có tổng hàm lượng từ 80-92%;

iii) áp dụng phương pháp tách nhóm bằng cách chiết theo bậc trong môi trường HCl 5M để thu được 3 nhóm LaCe, nhóm NdPr và nhóm Y, yêu cầu sau sấy tổng hàm lượng các nhóm đạt trên 99% bằng cách:

- thu được TR_2O_3 (80-92%) sẽ tiếp tục được hòa tan trong axit HCl 5M, tỉ lệ lỏng: TR_2O_3 (80-92%) là 4:1 và chiết theo bậc theo pH để thu các nhóm khác nhau, trong đó nhóm LaCe pH từ 3-5,5, nhóm NdPr từ 5,5-6,5, nhóm Y từ 6,5-7,5, sau đó đưa các nhóm về hợp chất mang các nhóm chức (OH), (C_2O_4) , (CO_3) ;

- CeO và LaO tiếp tục được cho gia nhiệt, phân tách trong môi trường HNO_3 3M-5M (tỉ lệ lỏng và oxit 4:1) để thu được CeO không tan và LaO trong môi trường pha lỏng;
- sau khi phân tách pha CeO và LaO, hai oxit tiến hành sấy ở nhiệt độ lớn hơn 600°C trong khoảng thời gian 6-10 giờ để thu được LaO và CeO hàm lượng lớn hơn 99%;

iv) hoàn nguyên kim loại Ce, La bằng lò nung chân không, trong đó quặng oxit tiếp tục được hoàn nguyên trong lò nung chân không ở nhiệt độ cao bằng FeC để thu được kim loại Ce, La bằng cách:

- các oxit LaO và CeO sau khi thu được từ bước iii sẽ được sấy khô ở nhiệt độ lớn hơn 600°C ;
- sau đó LaO và CeO đem đi hoàn nguyên kim loại Ce, La bằng lò nung chân không nhiệt độ 1300°C bằng sắt chứa cacbon (FeC tỉ lệ 0,2:1) để thu được kim loại Ce, La;

v) hợp kim hóa nóng chảy tạo hợp kim ferro silic đắt hiếm bằng cách làm nóng chảy kim loại Ce, La trong môi trường nóng chảy của ferro silic 75 (FeSi75) trong lò cảm ứng nhiệt độ cao bọc than chì ở nhiệt độ 1600°C và sử dụng CaF_2 làm màng chắn, cụ thể:

- cho CaF_2 vào lò cảm ứng than chì, tăng nhiệt độ để nguyên liệu nóng chảy ở nhiệt độ trên 1450°C ;
- cho ferro silic 75 (FeSi75) ở dạng bột vào lò đang nóng để chuyển hóa thành pha lỏng, tỉ trọng của FeSi75 nặng hơn CaF_2 nên nó chìm xuống dưới, CaF_2 ở bên trên sẽ tránh bay hơi, giữ ổn định nhiệt trong lò;
- khi FeSi75 đã nóng chảy hoàn toàn thì đổ bột kim loại đắt hiếm vào trong thời gian khoảng 1 - 4 giờ, đồng thời duy trì tăng nhiệt độ đến 1600°C để tạo hợp kim ferro silic đắt hiếm.

2. Quy trình theo điểm 1, trong đó bước v được thực hiện theo các giai đoạn:

i) giai đoạn nóng chảy được thực hiện bằng cách:

- sử dụng lò cảm ứng phát hồ quang điện áp ba pha, đợi hồ quang đã

ổn định, qua ống máng ở đỉnh lò nạp trình tự các nguyên liệu vào lò, dùng dòng điện lớn nhất để tăng nhanh nóng chảy;

- thao tác trong bước này được thực hiện bằng cách nạp liệu theo thứ tự chất tạo xỉ CaF_2 (vôi) vào lò hồ quang để nóng chảy trước ở nhiệt độ 1450°C ,
- bổ sung ferro silic 75 vào đợt nóng chảy 100% (ở nhiệt độ lớn hơn 1215°C);
- tăng cường khuấy trộn để xỉ và hợp kim dễ tách ra mặc dù lò hồ quang có cơ chế tự khuấy;

ii) giai đoạn hoàn nguyên được thực hiện bằng cách:

- không chế nhiệt độ luyện trong phạm vi $1450^\circ\text{C} - 1600^\circ\text{C}$ từ 1-4 giờ;
- khi kim loại và hỗn hợp đã chảy hết, xỉ trở nên sệt, bọt khí tăng lên, khói bốc ở đỉnh, nồng độ đậm đặc, nhiệt độ lò đã đạt yêu cầu thì tiến hành ngừng cấp điện, khuấy trộn hỗn hợp lò, trước khi khuấy trộn nên đưa các điện cực lên cao, điều chỉnh lò, cấm ngập ống trộn và thổi không khí nén hoặc hơi nước với áp lực khoảng 2 - 5 kg/cm, không chế lưu lượng khí cho thích hợp, tránh để lưu lượng và áp lực khí quá lớn dẫn đến hiện tượng phản ứng quá mạnh trào ra ngoài;
- Ống trộn được chuyển dịch quanh lò để sôi mạnh và đều, khi quan sát thấy phản ứng chuyển từ mạnh sang yếu dần thì ngừng khuấy trộn, và lấy mẫu phân tích đánh giá chất lượng của hợp kim;

iii) giai đoạn ra hợp kim ferro silic đất hiếm và đúc được thực hiện bằng cách:

- trước khi quyết định ra lò, nâng nhiệt, duy trì trong khoảng 10 phút ở nhiệt độ từ $1400^\circ\text{C} - 1650^\circ\text{C}$;
- ngừng cấp điện khoảng 5 - 10 phút để tách xỉ và hợp kim ferro silic đất hiếm;
- để nguội tự nhiên cho nhiệt độ hợp kim ferro silic đất hiếm hạ xuống đến $300-400^\circ\text{C}$, sau đó tiến hành lật khuôn chứa lấy hợp kim ferro ra.

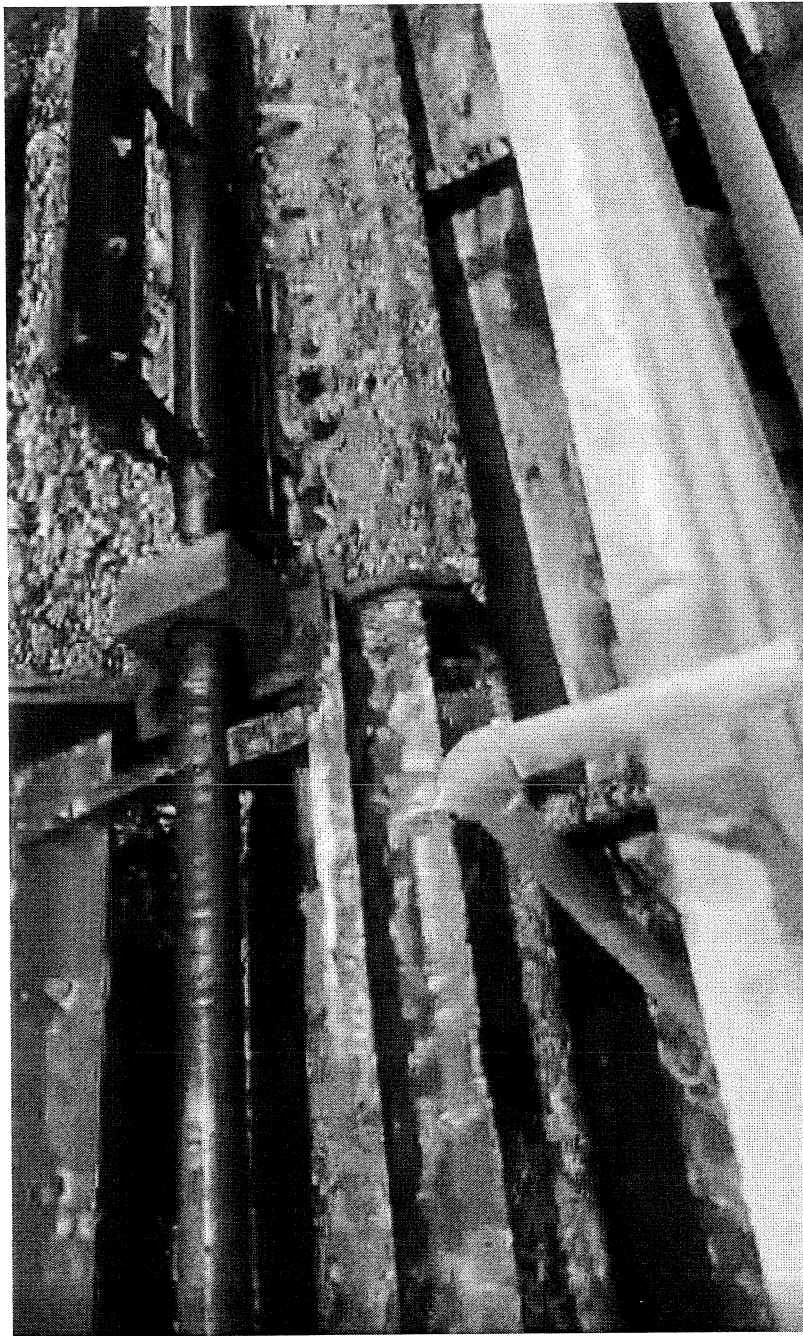
3. Quy trình theo điểm 2, trong đó ở bước i) có thể bổ sung CaO vào cùng với ferro silic 75 (FeSi75) để hoàn nguyên oxit đất hiếm.

1/7



Hình 1: Quặng bastnezit thô

2/7

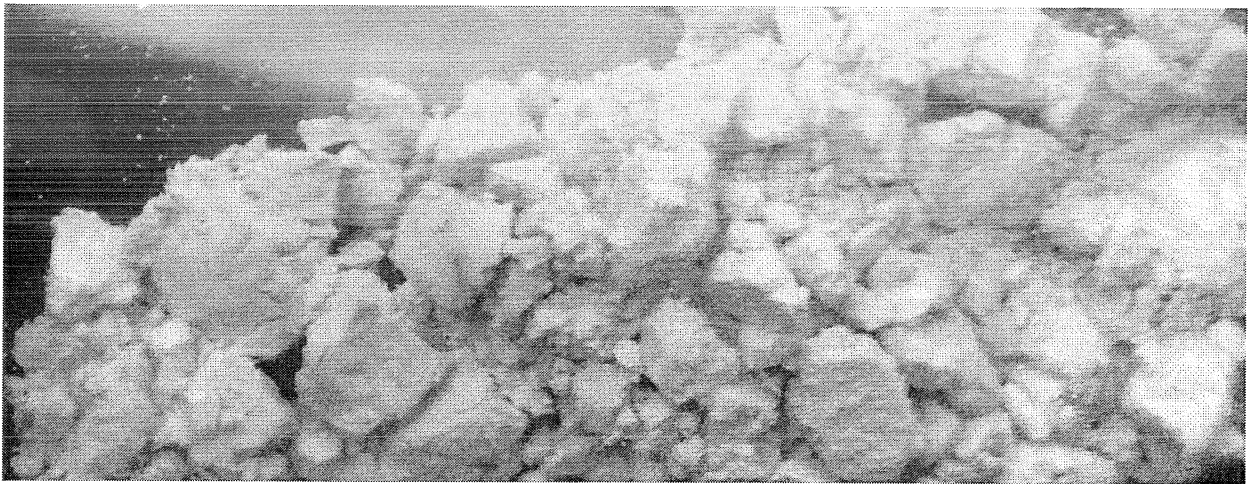


Hình 2: Hình ảnh bước tuyển nổi quặng thô bastnezit

3/7

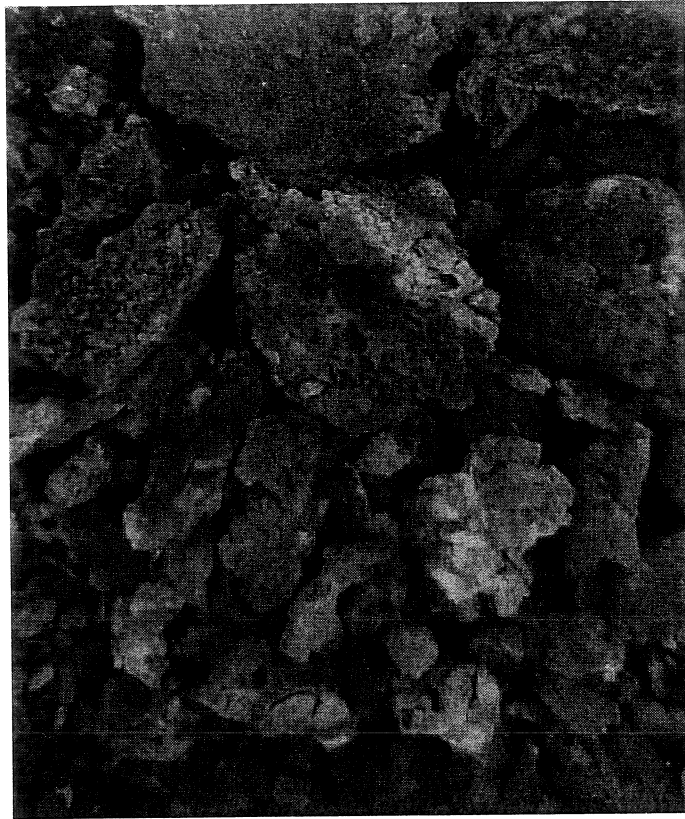


Hình 3: Sản phẩm quặng tinh đất hiếm tổng TR_2O_3 với hàm lượng 80-92%



Hình 4: Sản phẩm oxit đất hiếm CeO và LaO hàm lượng 99%

4/7

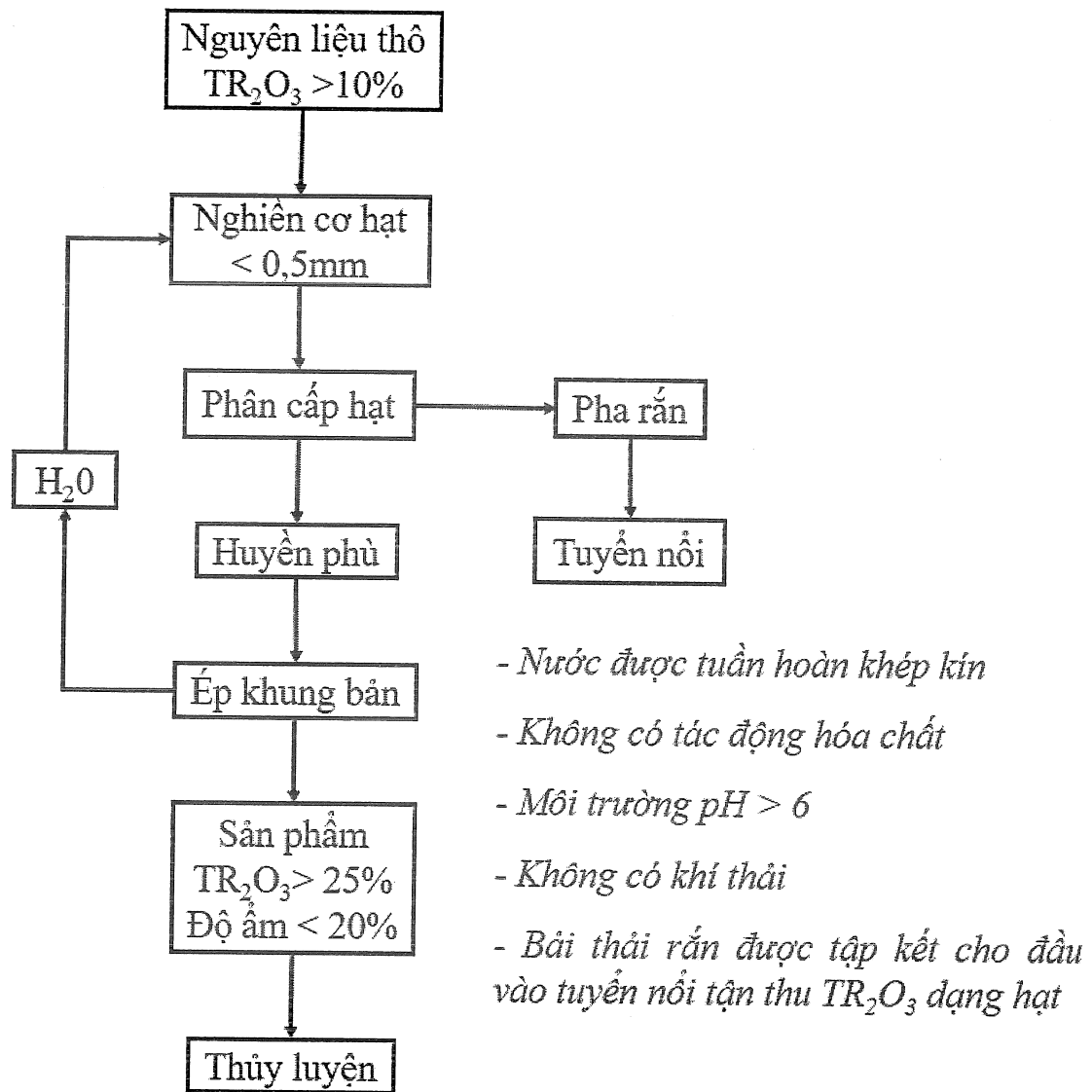


Hình 5: Sản phẩm kim loại Ce, La sau khi hoàn nguyên (chưa nghiền nhỏ)



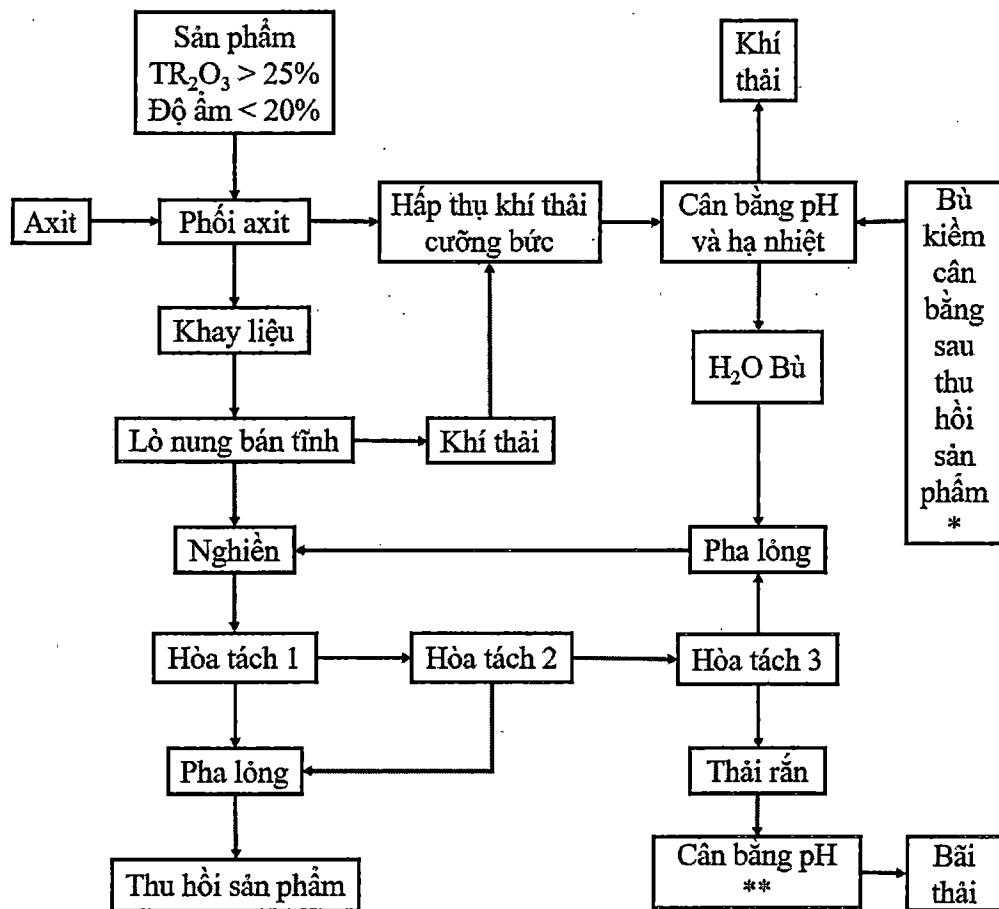
Hình 6: Sản phẩm hợp kim ferro silic đất hiếm thành phẩm (dạng khối)

5/7



Hình 7: Sơ đồ khối tuyển nguyên liệu đầu vào cho thủy luyện

6/7



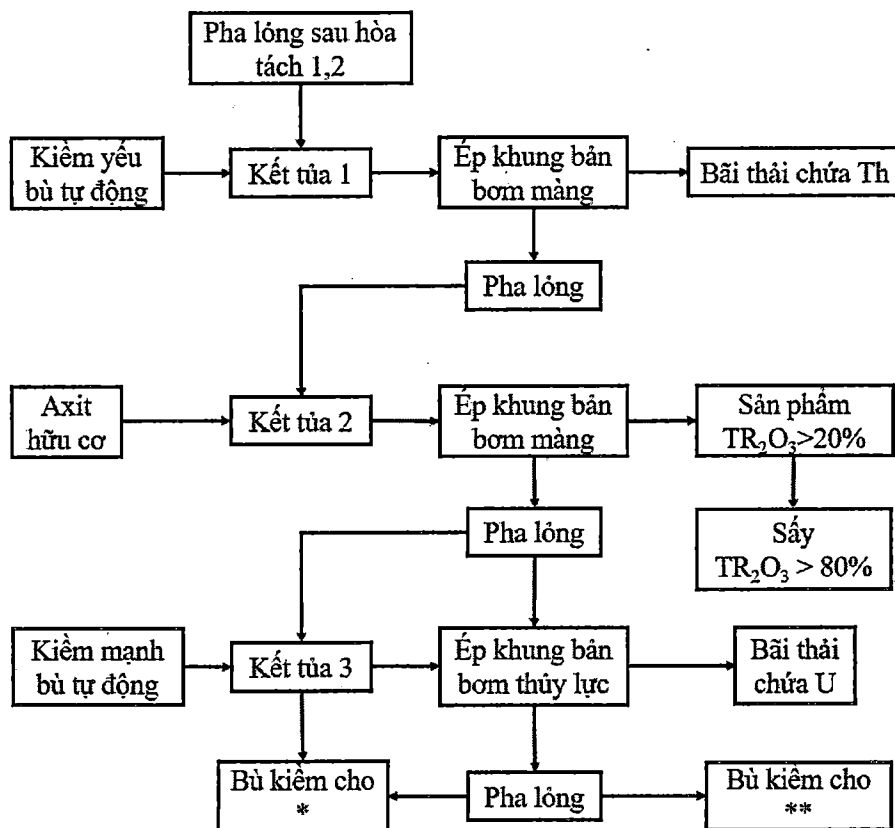
- Pha lỏng hấp thụ khí cưỡng bức tuần hoàn

- Phân pha lỏng và rắn trong quá trình hòa tách bằng ép khung bán bơm màng

- Tất cả pha lỏng đều trong môi trường pH thấp

Hình 8: Sơ đồ khối thủy luyện tách đất hiếm

7/7



- Sau quá trình thu hồi bã thải Kết tủa 1 và 2 được chuyển đuôi oxit và đưa vào kho bảo quan có bọc Pb dày 5cm tường bê tông dày 30cm.

- Sản phẩm tổng $TR_2O_3 > 80\%$ đạt tiêu chuẩn xuất khẩu hoặc đầu vào cho triết nhóm.

- Pha lỏng cuối dư kiềm được đưa quá trình bù pha lỏng cho hấp thụ khí thải cường bức để điều chỉnh pH thu hồi khí tro PX và cân bằng bã thải.

Hình 9: Sơ đồ khối thủy luyện tách đất hiếm hiếm 80-92%