



(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) 

1-0020488

(51)<sup>7</sup> C22B 34/22, 3/10, 3/38

(13) B

(21) 1-2012-03558

(22) 05.05.2011

(86) PCT/AU2011/000519 05.05.2011

(87) WO 2011/143689 24.11.2011

(30) 2010902191 19.05.2010 AU

(45) 25.02.2019 371

(43) 25.03.2013 300

(73) TNG LIMITED (AU)

Level 1, 282 Rokeby Road, Subiaco, Western Australia 6008, Australia

(72) CONNELLY, Damian Edward Gerard (AU), YAN, Denis Stephen (AU), LAM, Sai Wei (MY)

(74) Công ty TNHH Tâm nhìn và Liên danh (VISION & ASSOCIATES CO.LTD.)

(54) PHƯƠNG PHÁP CHIẾT VANADI

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp (10) để chiết và thu hồi vanadi từ quặng chứa vanadi, phương pháp (10) này bao gồm các bước:

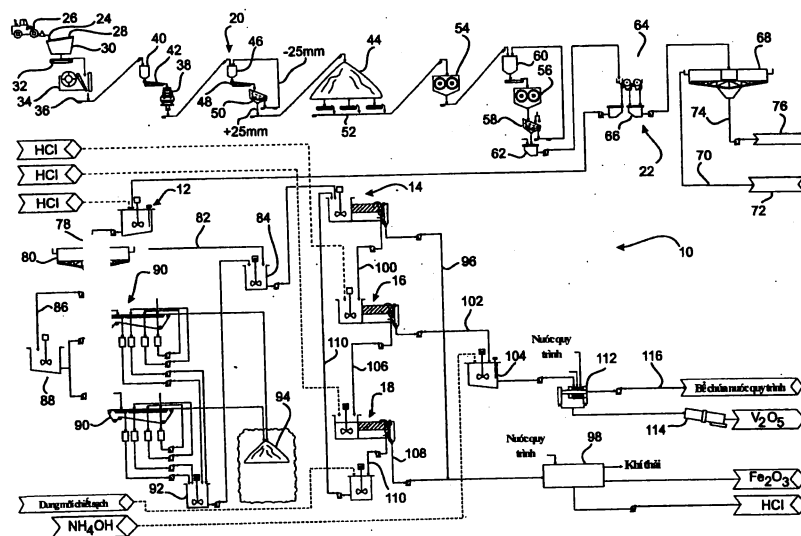
(i) ngâm chiết bằng axit (12) quặng chứa vanadi, titan và sắt để chiết vanadi và sắt vào dung dịch;

(ii) chuyển sản phẩm (78) của bước ngâm chiết (i) sang bước tách rắn/lỏng (80);

(iii) chuyển sản phẩm dạng lỏng của (82) của bước tách (ii) sang bước chiết bằng dung môi (14), trong đó vanadi và sắt được chiết từ sản phẩm dạng lỏng này vào dung môi chiết hữu cơ;

(iv) chuyển dung môi chiết hữu cơ đã mang tải được tạo ra ở bước (iii) sang bước giải hấp (16, 18), trong đó axit được sử dụng để giải hấp vanadi và sắt một cách chọn lọc và liên tiếp ra khỏi dung môi chiết hữu cơ; và

(v) chuyển dung dịch giải hấp chứa vanadi của bước (iv) sang bước thu hồi (104).



### **Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập**

Sáng chế đề cập đến phương pháp chiết và thu hồi vanadi. Cụ thể là, phương pháp theo sáng chế sử dụng quy trình thủy luyện kim để chiết vanadi từ quặng chứa vanadi.

### **Tình trạng kỹ thuật của sáng chế**

Thông thường, vanadi được chiết và được thu hồi từ quặng chứa vanadi thông qua quy trình hóa luyện kim bao gồm bước nung muối và sau đó ngâm chiết bằng nước. Các lo ngại về môi trường ngày càng trở nên quan trọng đối với những người mong muốn thiết lập các công đoạn xử lý khoáng vật mới và các quy trình cần phải nung thường xuyên hơn, mà không tạo ra các sản phẩm có tác động có hại quá mạnh đến môi trường.

Các lựa chọn thủy luyện kim để chiết và thu hồi vanadi từ quặng chứa vanadi chưa được nghiên cứu kỹ cho đến nay, thông thường, do các khó khăn trong cả bước ngâm chiết lẫn bước thu hồi. Khi ngâm chiết và thu hồi, sắt thường được chiết đồng thời với vanadi, và titan thường cũng có mặt, như có thể được tìm thấy trong các quặng thuộc loại quặng sắt từ titan.

Điều này dẫn đến các lo ngại về độ chọn lọc của các quy trình ngâm chiết và thu hồi bất kỳ. Sắt được chiết đồng thời với vanadi ở bước ngâm chiết bằng axit vì vanadi bị khóa dưới dạng dung dịch rắn trong nền quặng sắt từ titan. Việc làm giảm đến mức tối thiểu mức hòa tan sắt ở bước ngâm chiết bằng axit mà không làm mất hiệu quả chiết vanadi thường là một thách thức.

Phương pháp chiết bằng dung môi yêu cầu rằng độ pH của dung dịch phải được điều chỉnh trước bước chiết bằng dung môi. Việc này thường dẫn đến sự đồng kết tủa của sắt và vanadi.

Remya và cộng sự (Remya et al., Solvent Extraction and Ion Exchange, Vol. 21., No. 4. pp. 573-589, 2003) đã thực hiện nghiên cứu về việc chiết vanadi bằng dung môi bằng cách sử dụng chất Cyanex 923. Tuy nhiên, không có phần bộc lộ nào về quy trình đầy đủ từ bước ngâm chiết đến bước tinh chế bằng cách chiết bằng dung môi và giải hấp và thu hồi vanadi bằng cách kết tủa. Ngoài ra, quy trình này cần đến nhiều chất giải hấp, điều này có thể dẫn đến việc tăng thêm chi phí xử lý khi vận hành ở quy mô đầy đủ.

Ngoài ra, tiềm năng bất kỳ về tính khả thi kinh tế của quy trình thủy luyện kim để chiết và thu hồi vanadi, và các kim loại có giá trị đi kèm bất kỳ, cũng chưa được chứng minh.

Một mục đích của phương pháp theo sáng chế là khắc phục về cơ bản các vấn đề nêu trên của các giải pháp kỹ thuật đã biết, hoặc ít nhất là đề xuất phương pháp thay thế hữu dụng.

Phần mô tả nêu trên trong phần tình trạng kỹ thuật của sáng chế chỉ nhằm tạo điều kiện thuận lợi cho việc hiểu sáng chế. Phần mô tả này không phải là sự công nhận hoặc sự thừa nhận rằng tài liệu bất kỳ trong số các tài liệu được nhắc đến là hoặc đã là một phần của kiến thức phổ biến chung như tại ngày ưu tiên của đơn này.

Trong suốt bản mô tả sáng chế và yêu cầu bảo hộ, trừ khi có quy định khác, từ “chứa”, hoặc các biến thể như “có chứa” hoặc “bao gồm”, sẽ được hiểu là chỉ sự bao gồm dấu hiệu hoặc nhóm dấu hiệu đã xác định, nhưng không loại trừ dấu hiệu hoặc nhóm dấu hiệu bất kỳ khác.

### **Bản chất kỹ thuật của sáng chế**

Sáng chế đề xuất phương pháp chiết và thu hồi vanadi từ quặng chứa vanadi, phương pháp này bao gồm các bước:

- (i) ngâm chiết bằng axit quặng chứa vanadi và sắt để chiết vanadi và sắt vào dung dịch;
- (ii) chuyển sản phẩm của bước ngâm chiết (i) sang bước tách rắn/lỏng;
- (iii) chuyển sản phẩm dạng lỏng của bước tách (ii) sang bước chiết bằng dung môi, trong đó vanadi và sắt được chiết từ sản phẩm dạng lỏng này vào dung môi chiết hữu cơ;
- (iv) chuyển dung môi chiết hữu cơ đã mang tải được tạo ra ở bước (iii) sang bước giải hấp, trong đó axit được sử dụng để giải hấp vanadi và sắt một cách chọn lọc và liên tiếp ra khỏi dung môi chiết hữu cơ; và
- (v) chuyển dung dịch giải hấp chứa vanadi của bước (iv) sang bước thu hồi.

Theo một khía cạnh của sáng chế, quặng chứa thêm titan ngoài vanadi và sắt.

Tốt hơn là, bước ngâm chiết bằng axit của bước (i) được thực hiện bằng cách sử dụng axit clohydric (HCl).

Tốt hơn nữa là, nồng độ HCl nằm trong khoảng từ khoảng 20% đến 32% (theo khối lượng).

Tốt hơn nữa là, bước ngâm chiết bằng axit được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ khoảng 25°C đến 80°C dưới áp suất khí quyển. Tốt hơn là, thời gian lưu của bước ngâm chiết bằng axit nằm trong khoảng từ khoảng 30 đến 360 phút. Tốt hơn là, lượng chất rắn ở bước ngâm chiết bằng axit là khoảng 20% khối lượng.

Tốt hơn là, dung môi chiết hữu cơ của bước (iii) chứa phosphin oxit.

Tốt hơn nữa là, phosphin oxit là chất Cyanex 923™.

Tốt hơn nữa là, dung môi chiết chứa chất Cyanex 923™ với lượng khoảng 40% thể tích và dung môi hữu cơ với lượng khoảng 60% thể tích.

Tốt hơn là, tỷ lệ giữa pha nước và pha hữu cơ (tỷ lệ A:O) ở bước chiết bằng dung môi (iii) nằm trong khoảng từ khoảng 1:1 đến 1:20. Tốt hơn nữa là, tỷ lệ giữa pha nước và pha hữu cơ ở bước chiết bằng dung môi (iii) là khoảng 1:5.

Tốt hơn nữa là, bước giải hấp (iv) được thực hiện theo cách ngược dòng, nhờ đó vanadi được giải hấp ra khỏi dung môi chiết hữu cơ đã mang tải trước khi giải hấp sắt ra khỏi dung dịch này.

Tốt hơn là, axit được sử dụng ở bước giải hấp của bước (iv) là axit clohydric. Tốt hơn là, axit clohydric có nồng độ nằm trong khoảng từ khoảng 2 đến 4M khi giải hấp vanadi. Tốt hơn là, axit clohydric có nồng độ khoảng 0,01M khi giải hấp sắt.

Tốt hơn là, độ tinh khiết của dung dịch chứa vanadi được tạo ra nằm trong khoảng từ khoảng 76% đến 95%. Tốt hơn là, độ tinh khiết của dung dịch chứa sắt được tạo ra khoảng 99%.

### **Mô tả vắn tắt các hình vẽ**

Sau đây, sáng chế sẽ được mô tả chi tiết, chỉ nhằm mục đích làm ví dụ, có dựa vào các hình vẽ kèm theo, trong đó:

Fig. 1 là lưu đồ mô tả phương pháp chiết và thu hồi vanadi từ quặng chứa vanadi theo sáng chế;

Fig. 2 là đồ thị về bước chiết sắt, vanadi và titan qua các thời điểm ngâm chiết khác nhau với lượng chất rắn là 10% khối lượng, nhiệt độ là 80°C và lượng HCl là 36% khối lượng;

Fig. 3 là đồ thị về bước chiết sắt, vanadi và titan qua các thời điểm ngâm chiết khác nhau với lượng chất rắn là 20% khối lượng, nhiệt độ là 25°C và lượng HCl là 32% khối lượng;

Fig. 4 là đồ thị về bước chiết sắt, vanadi và titan qua các thời điểm ngâm chiết khác nhau với lượng chất rắn là 20% khối lượng, nhiệt độ là 80°C và lượng HCl là 20% khối lượng;

Fig. 5 là đồ thị về tác dụng của tỷ lệ A:O đối với hiệu quả chiết sắt, titan và vanadi bằng chất Cyanex 923<sup>TM</sup> 20% thể tích/kerosen 80% thể tích;

Fig. 6 là đồ thị về tác dụng của độ axit HCl đối với độ tinh khiết của sản phẩm vanadi được thu hồi từ dung môi hữu cơ đã mang tải là chất Cyanex 923<sup>TM</sup>; và

Fig. 7 là đồ thị về tác dụng của độ axit HCl đối với hiệu quả giải hấp sắt và vanadi.

### **Mô tả chi tiết sáng chế**

Fig. 1 thể hiện phương pháp 10 để chiết và thu hồi vanadi từ quặng chứa vanadi theo sáng chế. Phương pháp 10 bao gồm bước ngâm chiết 12, bước chiết bằng dung môi 14, bước giải hấp vanadi 16 và bước giải hấp sắt 18.

Trước bước ngâm chiết 12, cả hệ thống nghiền 20 và hệ thống tuyển quặng 22 đều được trang bị. Mục đích của hệ thống nghiền 20 và hệ thống tuyển quặng 22 là để tạo ra quặng đã nghiền có cỡ hạt mà dễ được xử lý thủy luyện kim.

Nguyên liệu thô lấy từ mỏ (ROM: run-of-mine) 24 được vận chuyển bằng máy chất tải phía trước 26 và được đổ đồng lên trên lưới sàng tĩnh 28 có lỗ loại 600mm được lắp trên ngăn ROM 30. Nguyên liệu ngoại cỡ được chất đồng lên lưới sàng 28. Quặng ROM chất đồng được xả ra khỏi ngăn 30 bằng cách sử

dụng máy tiếp liệu kiểu tám 32 có tốc độ thay đổi được và được chuyển thẳng vào máy nghiền nhai 34.

Máy nghiền nhai 34 làm giảm cỡ hạt lớn nhất của nguyên liệu đầu vào xuống khoảng -250mm. Quặng đã nghiền được xả lên trên băng chuyền dỡ tải máy nghiền 36, mà kéo dài xuống bên dưới máy tiếp liệu kiểu tám 32 để thu lại lượng bị đổ ra bất kỳ từ đó.

Sau đó, quặng đã nghiền được chuyển vào trong máy nghiền hình nón 38 có trang bị ngăn cấp liệu 40 và máy cấp liệu kiểu rung 42. Sau đó, quặng đã nghiền từ máy nghiền hình nón 38 được chuyển sang kho dự trữ 44, có sức chứa là 24 giờ, bằng ngăn cấp liệu 46, máy cấp liệu kiểu rung 48 và lưới chắn 50. Quặng đã nghiền được lấy ra khỏi kho dự trữ 44 bằng băng chuyền dỡ tải kho dự trữ 52 và được chuyển sang hai con lăn nghiền cao áp (HPGR: high pressure grinding roll) 54 và 56 được đặt nối tiếp.

Việc sử dụng HPGR (con lăn nghiền cao áp) được hiểu là để tạo ra các rạn nứt nhỏ trong các hạt quặng, cho phép làm tăng đáng kể mức độ ngâm dung dịch ngâm chiết sau đó và thu hồi kim loại ở bước ngâm chiết so với quy trình xay thông dụng.

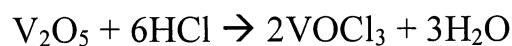
Giai đoạn cuối cùng của HPGR 56 được vận hành trong hệ thống kín với lưới chắn 58 chặn ở cỡ hạt 1mm. Nguyên liệu ngoại cỡ từ lưới chắn 58 được đưa trở lại ngăn cấp liệu 60 để tiếp tục nghiền nhằm cải thiện sự giải phóng các khoáng vật có giá trị. Nguyên liệu cỡ nhỏ lọt qua lưới chắn được chuyển vào trong phễu cấp liệu 62 để chuyển đến máy tách từ tính thô ngược dòng 64 sau đó, là một phần của hệ thống tuyển quặng 22. Nước quy trình được bổ sung và huyền phù đặc được bơm sang máy tách từ tính thô 64. Quặng đã nghiền được tuyển quặng bằng cách sử dụng máy tách từ tính ngược dòng trước khi sản phẩm cô đặc được bơm sang bước ngâm chiết 12.

Có thể thấy rằng, bước nghiền bổ sung có thể được sử dụng để tạo ra sản phẩm có cỡ hạt khoảng âm 150µm, phụ thuộc vào lượng titan được ưu tiên có trong phần cặn của bước ngâm chiết 12. Quặng càng nhỏ khi được cho đi qua bước ngâm chiết 12, thì lượng titan tương ứng trong cặn ngâm chiết càng cao.

Quặng đuôi 66 từ máy tách từ tính thô 64 được bơm sang bể lắng quặng đuôi 68, nơi nước quy trình được thu hồi để tái sử dụng. Huyền phù đặc được làm đặc đến 60% chất rắn (tính theo khối lượng). Dòng chảy tràn từ bể lắng 70 rơi xuống bể chứa nước quy trình 72 trong khi dòng chảy ngậm 74 được bơm sang bể chứa quặng đuôi 76. Sản phẩm cô đặc có từ tính được bơm sang hệ thống ngâm chiết để chiết vanadi và sắt.

Mục đích của bước ngâm chiết 12 là để chiết các dạng kim loại có giá trị của vanadi và sắt vào dung dịch. Bước ngâm chiết 12 được thực hiện trong các bể thép có khuấy, phủ epoxy và lót cao su được đặt nối tiếp. Huyền phù đặc được đổ từng tầng thông qua dòng ngâm chiết bằng axit. Axit clohydric được bổ sung vào bể thứ nhất để điều chỉnh mật độ bùn đến 20% chất rắn (tính theo khối lượng). Bước ngâm chiết bằng axit được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ khoảng 25°C đến 85°C, ví dụ 80°C, dưới áp suất khí quyển hoặc cao hơn, và trong thời gian lưu nằm trong khoảng từ khoảng 30 đến 360 phút. Nồng độ HCl ban đầu được duy trì nằm trong khoảng từ khoảng 20% đến 32% khối lượng, ví dụ bằng 20% khối lượng. Nhiệt độ ngâm chiết có thể được điều chỉnh nằm trong khoảng từ khoảng 80 đến 85°C bằng vật liệu cách nhiệt và đậy nắp các bể ngâm chiết.

Các phản ứng ngâm chiết được biểu diễn bằng phương trình nêu dưới đây:



Huyền phù đặc 78 từ bước ngâm chiết 12 được bơm sang bể lắng dịch ngâm chiết 80, trong đó huyền phù đặc này được làm đặc đến 50% chất rắn (tính theo khối lượng). Dung dịch chảy tràn 82 rơi xuống bể cấp liệu để chiết kim loại có khuấy 84. Dung dịch chảy ngầm 86 được bơm sang bể cấp liệu 88 và lần lượt sang hai bộ lọc dạng băng chạy nằm ngang 90 được đặt song song. Ở đây, cặn ngâm chiết được rửa theo cách ngược dòng bằng cách sử dụng nước sạch.

Dịch cái và dịch lọc rửa từ các bộ lọc 90 được bơm sang bể chứa nước rửa 92 trước khi được chuyển sang bể cấp liệu để chiết kim loại 84 và bước chiết bằng dung môi 14. Bánh cặn ngâm chiết từ các bộ lọc 90 được đưa vào kho dự trữ 94 và có thể thấy rằng, bánh cặn ngâm chiết này có thể được sử dụng làm sản phẩm cô đặc ilmenit.

Mục đích của bước chiết bằng dung môi 14, bước giải hấp vanadi 16 và bước giải hấp sắt 18 là để chiết các nhóm kim loại có giá trị từ dung dịch ngâm chiết theo cách liên tiếp bằng cách sử dụng dung môi chiết và chất giải hấp thích hợp.

Từ bể cấp liệu để chiết kim loại 84, dung dịch mang được cấp vào bước chiết bằng dung môi 14, trong đó nó được trộn với dung môi chiết hữu cơ, ví dụ phosphin oxit. Cụ thể, dung môi chiết được cung cấp dưới dạng hỗn hợp gồm chất Cyanex 923™ với lượng là 40% thể tích trong kerosen với lượng là 60% thể tích. Bước chiết được thực hiện với tỷ lệ giữa pha hữu cơ và pha nước (O:A) nằm trong khoảng từ khoảng 1:1 đến 20:1, ví dụ 5:1. Ở bước này, vanadi và sắt được chiết đồng thời trên pha hữu cơ. Cần lưu ý rằng, khoảng 61% sắt được mang tải trên pha hữu cơ. Dòng chất thải không chứa quặng 96, mà mang dung dịch chứa sắt còn lại, được chuyển sang bộ phận tái tạo axit 98.

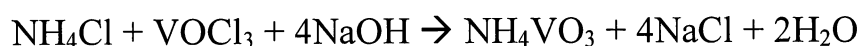
Sau đó, dung môi hữu cơ đã mang tải kim loại 100 được chuyển vào bộ phận giải hấp, trong đó vanadi và sắt được tách một cách chọn lọc. Bước giải

hấp được thực hiện theo cách liên tiếp, bao gồm giải hấp chọn lọc vanadi, sau đó là sắt.

Bước giải hấp được thực hiện theo kiểu ngược dòng ở mỗi bước 16 và 18. Vanadi được giải hấp ra khỏi dung môi hữu cơ đã mang tải kim loại bằng cách sử dụng HCl có nồng độ nằm trong khoảng từ khoảng 2,5M đến 5M, ví dụ HCl 4M. Việc này tạo ra dung dịch giàu vanadi 102 có độ tinh khiết khoảng 81%. Sau đó, dung dịch giàu vanadi này được bơm sang bước thu hồi, ví dụ hệ thống kết tủa vanadi 104 để tạo ra vanadi pentoxit ( $V_2O_5$ ).

Sau đó, dung môi hữu cơ đã mang tải kim loại 106 từ bước giải hấp vanadi 16 được cho tiếp xúc với HCl có nồng độ nằm trong khoảng từ khoảng 0,01M đến 0,05M, ví dụ HCl 0,01M, ở bước giải hấp sắt 18. Dung dịch giàu sắt 108 có độ tinh khiết khoảng 99% được thu hồi. Dung dịch giàu sắt 108 này được bơm sang bộ phận tái tạo axit 98, trong khi dung môi chiết hữu cơ đã được tái tạo 110 được quay vòng 110 trở lại bước chiết kim loại 14 để tái sử dụng.

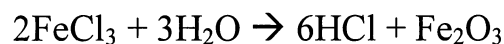
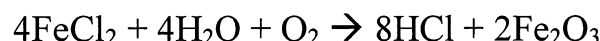
Amoni clorua được sử dụng làm chất tạo kết tủa trong hệ thống kết tủa vanadi 104. Vanadi được kết tủa dưới dạng amoni metavanadat:



Sau bước lọc 112, amoni metavanadat được nung bằng cách sử dụng lò luyện xoay 114 được vận hành ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ khoảng 500 đến 550°C, để làm khô sản phẩm, loại bỏ nước của bước kết tinh và để chuyển hóa bánh lọc thành vanadi pentoxit ( $V_2O_5$ ). Sau đó, vanadi pentoxit khô được đóng gói để vận chuyển. Dịch lọc 116 từ bước lọc 112 được bơm vào bể chứa nước quy trình để tái sử dụng.

Dòng chất thải không chứa quặng 96 từ bước chiết bằng dung môi 14 cùng với dung dịch giàu sắt 108 từ bước giải hấp sắt 18 được bơm vào bộ phận

tái tạo axit 98. Quy trình tái tạo axit có sử dụng công đoạn nhiệt thủy phân và được hiểu là để tiến hành theo các phản ứng nêu dưới đây:



Cần hiểu rằng, các quy trình khác để tái tạo axit có thể được sử dụng mà không nằm ngoài phạm vi của sáng chế.

Axit đã được tái tạo với nồng độ là 20% khối lượng được thu lại và được bơm trở lại vào bể cấp axit clohydric, trong khi sắt oxit có thể được bán ra thị trường dưới dạng sản phẩm có giá trị.

Phương pháp 10 theo sáng chế sẽ được mô tả bằng cách viện dẫn đến một số ví dụ không nhằm giới hạn sáng chế dưới đây.

### Ví dụ thực hiện sáng chế

Chương trình làm việc thử nghiệm luyện kim dựa trên cơ sở quặng từ dự án Mount Peake ở Northern Territory của Australia, dự án này có tài nguyên dự tính là 140 Mt @ 0,30 %  $\text{V}_2\text{O}_5$ , 5,9%  $\text{TiO}_2$  và 29% sắt.

Sản phẩm cô đặc giàu vanadi ( $P_{80}$  150 $\mu\text{m}$ , 75 $\mu\text{m}$  và 45 $\mu\text{m}$ ) từ quy trình tách từ tính sạch hơn được đưa sang bước ngâm chiết bằng axit để kiểm tra ảnh hưởng của cỡ hạt nghiền, lượng chất rắn và nồng độ axit. Thành phần của sản phẩm cô đặc giàu vanadi được nêu trong bảng 1 dưới đây:

Bảng 1

| Cỡ hạt nghiền<br>(mm) | Mức độ cô đặc (%) |                        |                |                |                         |       |      |
|-----------------------|-------------------|------------------------|----------------|----------------|-------------------------|-------|------|
|                       | Fe                | $\text{V}_2\text{O}_5$ | $\text{TiO}_2$ | $\text{SiO}_2$ | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | P     | S    |
| 150                   | 51,7              | 1,10                   | 15,8           | 5,30           | 3,0                     | 0,013 | 0,03 |
| 75                    | 55,3              | 1,19                   | 16,5           | 2,07           | 2,5                     | 0,004 | 0,03 |
| 45                    | 55,4              | 1,18                   | 16,3           | 2,12           | 2,4                     | 0,005 | 0,03 |
| Thử nghiệm tiên phong | 34,5              | 0,54                   | 9,2            | 22,9           | 5,0                     | 0,08  | 0,03 |

Bước ngâm chiết trong các thử nghiệm này được thực hiện ở nhiệt độ môi trường hoặc nhiệt độ trong phòng (khoảng 25°C) bằng cách sử dụng axit clohydric làm dung dịch ngâm chiết.

Để nghiên cứu tác dụng của nồng độ HCl, dung dịch ngâm chiết được tạo ra với lượng HCl là 20% khối lượng và 10% khối lượng.

Trừ khi có quy định khác, lượng chất rắn ban đầu được cố định với lượng là 20% khối lượng. Quá trình động học ngâm chiết được để diễn ra trong 4 giờ. Các mẫu được thu theo từng mẻ để phân tích thử nghiệm.

Sản phẩm cô đặc giàu vanadi dễ được ngâm chiết bằng axit, đạt được hiệu quả chiết vanadi lớn hơn 90%. Cũng ghi nhận được hiệu quả chiết sắt và titan đồng thời với hiệu quả 77-81% và 16-19%, một cách tương ứng. Việc giảm cỡ hạt nghiền từ P<sub>80</sub> 150µm xuống 45µm chỉ tác động nhẹ đến quá trình động học ngâm chiết, như có thể thấy từ các Fig. 2, 3 và 4.

Kết quả này cho thấy rằng việc kiểm soát tốt tỷ lệ khối lượng giữa SiO<sub>2</sub> và Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> không có tính quyết định trong quy trình xử lý thủy luyện kim để đạt được hiệu quả chiết vanadi cao.

Phân tích cặn ngâm chiết cho thấy sự tăng mức độ TiO<sub>2</sub> từ 16,6-16,8% đến 38,3-43,5%.

Việc ngâm chiết sản phẩm cô đặc P<sub>80</sub> 150µm tiêu thụ tương đối ít axit so với việc ngâm chiết sản phẩm cô đặc P<sub>80</sub> 45µm, xem Fig. 5. Đối với P<sub>80</sub> 150µm, việc ngâm chiết bao gồm sự giảm không chỉ ở chi phí cho chất phản ứng mà cả chi phí cho việc nghiền. Cần hiểu rằng, chi phí cho việc nghiền tăng theo hàm mũ theo sự giảm cỡ hạt nghiền. Các thử nghiệm tiếp theo được thực hiện bằng cách sử dụng sản phẩm cô đặc P<sub>80</sub> 150µm.

Sự tăng mật độ bùn từ 20% khối lượng chất rắn đến 30% khối lượng chất rắn làm giảm sự tiêu thụ axit từ 579kg HCl/tấn quặng cấp liệu xuống 480kg HCl/tấn quặng cấp liệu, như được thể hiện trên Fig. 6. Mặc dù vậy, hiệu quả chiết vanadi giảm từ 90% xuống 75%, như được thể hiện trên Fig. 7. Tương tự, hiệu quả chiết sắt cũng giảm từ 77% xuống 61%, như được thể hiện trên Fig. 8. Cũng quan sát thấy sự giảm hiệu quả chiết titan, như được thể hiện trên Fig. 9.

Tác dụng của nồng độ HCl đối với hiệu quả chiết vanadi cũng được nghiên cứu. Quan sát thấy sự giảm mạnh hiệu quả chiết vanadi, theo sau sự giảm nồng độ HCl. Tương tự, hiệu quả chiết sắt và titan cũng giảm theo đó, như được thể hiện trên các Fig. 10, 11 và 12, một cách tương ứng.

Hiệu quả chiết kém được hiểu là có thể do nồng độ axit tương đối thấp trong dung dịch, dẫn đến việc xử lý ngâm chiết rất chậm. Có thể thấy rằng, việc làm nóng dung dịch đến nhiệt độ 80°C có thể đẩy mạnh sự hòa tan sắt và vanadi, nhờ đó làm tăng quá trình động học ngâm chiết. Việc làm nóng dung dịch đến nhiệt độ 80°C được hiểu là làm cải thiện hiệu quả chiết vanadi. Đạt được hiệu quả chiết vanadi là 97,5% một cách thành công bằng cách sử dụng HCl với lượng là 20% khối lượng ở nhiệt độ 80°C.

Đồ thị của hiệu quả chiết dựa theo lượng axit tiêu thụ được xây dựng. Kết quả được thể hiện trên Fig. 13. Có thể thấy mối tương quan mạnh giữa lượng axit tiêu thụ và hiệu quả chiết. Để đạt được hiệu quả chiết vanadi lớn hơn 90%, thì cần đến khoảng 579kg HCl/tấn quặng cấp liệu.

Cần phải có hiệu quả hòa tan sắt cao để đạt được hiệu quả chiết vanadi cao. Điều này được hiểu là do sự khóa vanadi bằng quặng sắt từ titan. Axit được tiêu thụ để ăn mòn sắt, giải phóng vanadi để đẩy mạnh sự hòa tan của nó.

Thử nghiệm riêng biệt được thực hiện để nghiên cứu tính dễ xử lý của sản phẩm cô đặc vỡ vụn (-1mm), được tạo ra từ việc sử dụng các con lăn nghiền cao áp (HPGR), ở bước ngâm chiết bằng axit. Thử nghiệm này nhằm mục đích

ngiên cứu tác dụng có lợi của việc xử lý bằng HPGR, cũng như khả năng loại trừ hoàn toàn việc cần nghiền mịn. Bước ngâm chiết được thực hiện ở nhiệt độ 80°C và mật độ bùn là 20% khối lượng. HCl đặc được sử dụng làm dung dịch ngâm chiết. Phản ứng được cho xảy ra trong 6 giờ. Kết quả ngâm chiết được thể hiện trên Fig. 14.

Quá trình động học ngâm chiết tăng khi tăng thời gian ngâm chiết và đạt tới trạng thái cân bằng sau 120 phút. Vào thời điểm 120 phút, khoảng 97% vanadi được chiết. Cũng có 89% sắt và 55% titan được chiết đồng thời. Không quan sát thấy sự thay đổi rõ ràng về hiệu quả chiết sắt, titan và vanadi sau 120 phút. Tuy nhiên, lượng axit tiêu thụ tăng từ 596kg HCl/tấn quặng cấp liệu đến 772kg HCl/tấn quặng cấp liệu. Sự hao hụt axit được cho là do sự bay hơi và/hoặc bị tiêu thụ để ngâm chiết các khoáng vật còn lại trong đất đá bao quặng.

So với hiệu quả ngâm chiết của các sản phẩm cô đặc  $P_{80} 45\mu\text{m}$  và  $150\mu\text{m}$ , quan sát thấy quá trình động học ngâm chiết chậm hơn đối với sản phẩm cô đặc có cỡ hạt -1mm. Điều này được cho là do các sản phẩm cô đặc  $P_{80} 45\mu\text{m}$  và  $150\mu\text{m}$  có tỷ lệ giữa diện tích bề mặt và thể tích cao hơn so với tỷ lệ giữa diện tích bề mặt và thể tích của sản phẩm cô đặc có cỡ hạt -1mm. Mặc dù đạt được quá trình động học ngâm chiết nhanh nhất với sản phẩm cô đặc  $P_{80} 45\mu\text{m}$ , điều quan trọng là cần lưu ý rằng, công suất nghiền tăng theo hàm mũ với cỡ hạt nghiền mịn hơn.

Lượng axit được tiêu thụ bởi sản phẩm cô đặc có cỡ hạt -1mm tương đương với lượng axit được tiêu thụ bởi các sản phẩm cô đặc  $P_{80} 45\mu\text{m}$  và  $150\mu\text{m}$ . Sản phẩm cô đặc có cỡ hạt -1mm được cho là có thể tiêu thụ lượng axit cao hơn vì nó chứa lượng khoáng vật còn lại trong đất đá bao quặng cao hơn so với lượng khoáng vật còn lại trong đất đá bao quặng trong các sản phẩm cô đặc  $P_{80} 45\mu\text{m}$  và  $150\mu\text{m}$ . Sự tiêu thụ axit được hiểu là được chi phối bởi việc ngâm chiết sắt.

Kết quả này cho thấy rằng, đối với một số loại quặng, kỹ thuật xay bi có thể bị loại trừ ra khỏi phương pháp theo sáng chế. Sự loại trừ kỹ thuật xay bi được cho là làm giảm chi phí về vốn và vận hành.

Thử nghiệm sàng lọc được thực hiện để tìm kiếm dung môi chiết có hiệu quả tốt nhất để chiết vanadi bằng dung môi. Các dung môi chiết được thử nghiệm bao gồm:

- Cyanex 272™ 20% thể tích/kerosen 80% thể tích,
- Cyanex 923™ 20% thể tích/kerosen 80% (Cyanex 923™), và
- DEHPA 20% thể tích/TBP 15% thể tích/kerosen 65% (TBP/DEHPA).

Trong số chúng, Cyanex 923™ cho hiệu quả chiết vanadi tốt nhất. Cyanex 923™ chiết được 75% vanadi tích lũy. Cyanex 272™ và TBP/DEHPA chỉ chiết được 39% và 48% vanadi tích lũy, một cách tương ứng.

Quan sát thấy sự chiết sắt đồng thời. Cyanex 923™ chiết được 99% sắt tích lũy.

Tương tự, TBP/DEHPA cũng mang lại hiệu quả chiết tích lũy là 99% sắt. Ngược lại, Cyanex 272™ chỉ chiết được 94% sắt tích lũy. Vì vanadi được chiết đồng thời với sắt, nên điều này cho thấy rằng sẽ cần đến bước giải hấp chọn lọc để tách vanadi ra khỏi sắt.

Chương trình làm việc thử nghiệm được thiết kế để nghiên cứu việc sử dụng chất Cyanex 923™ làm dung môi chiết duy nhất để chiết sắt, titan và vanadi. Cyanex 923™ được chọn vì nó được chứng minh là có khả năng chiết vanadi mà không cần loại bỏ sắt trước.

Chương trình thử nghiệm chiết bằng dung môi được thực hiện bằng cách sử dụng chất Cyanex 923™ với lượng là 20% thể tích trong kerosen với lượng là 80% thể tích với các tỷ lệ A:O là 1:1, 1:5, 1:10, 1:20. Như được thể hiện trên

Fig. 15, quan sát thấy hiệu quả tốt nhất với tỷ lệ A:O là 1:20. Điều này được cho là do việc tăng tỷ lệ A:O sẽ làm tăng số lượng vị trí khả dụng cho sắt, titan và vanadi cần được mang tải trên dung môi hữu cơ.

Titan dễ được mang tải trên chất Cyanex 923™ hơn so với sắt và vanadi. Đạt được việc chiết titan hoàn toàn với tỷ lệ A:O là 1:20. Điều quan trọng là cần lưu ý rằng, vanadi có thể được mang tải một cách hiệu quả trên dung môi hữu cơ ngay cả trong điều kiện có mặt lượng sắt đáng kể trong dung dịch. Với tỷ lệ A:O là 1:20, khoảng 90% vanadi cũng được mang tải trên dung môi hữu cơ với 61% sắt được chiết đồng thời.

Lựa chọn này không chỉ sử dụng một dung môi chiết đơn lẻ mà còn loại trừ sự cần thiết phải bổ sung thêm chất oxy hóa để tái oxy hóa Fe(II) thành Fe(III).

Kết quả này cho thấy rằng, nhũ tương ổn định được tạo ra. Hơn nữa, quan sát thấy pha thứ ba trong quá trình tách pha. Có thể bổ sung chất làm biến đổi như isodecanol để ngăn chặn sự tạo thành nhũ tương và pha thứ ba này.

Có thể thấy rằng, việc thay đổi tỷ lệ thể tích giữa Cyanex 923™ và kerosen cũng có thể giúp giải quyết các vấn đề này. Ngoài ra, cũng có thể thấy rằng việc đưa bước lọc vào trước bước chiết bằng dung môi, nhằm loại bỏ các chất rắn không hòa tan, sẽ làm giảm tác động của sự tạo thành nhũ tương.

Các thử nghiệm này nhằm mục đích xác định xem liệu có thể giải hấp chọn lọc vanadi ra khỏi dung môi hữu cơ đã mang tải kim loại hay không, và để đánh giá khả năng tái tạo được của dung môi chiết để tái sử dụng. Trọng tâm chủ yếu là nhằm xác định dung dịch giải hấp tốt nhất cần được sử dụng để tách vanadi ra khỏi sắt. Thử nghiệm này không được thiết kế để tối ưu hóa hiệu quả giải hấp vanadi và sắt.

Chất Cyanex 923™, mà đã mang tải sắt và vanadi, được sử dụng làm dung dịch cấp liệu cho thử nghiệm giải hấp. Hai dung dịch giải hấp với nồng độ HCl 2M và HCl 1M được đánh giá về hiệu quả giải hấp vanadi, như được thể hiện trên Fig. 16.

Ban đầu, vanadi được giải hấp ra khỏi dung môi hữu cơ, sau đó giải hấp sắt bằng cách sử dụng HCl 0,01M. Kết quả kết hợp được thể hiện một cách thuận tiện trên Fig. 17.

Việc giải hấp vanadi bằng HCl 2M với tỷ lệ A:O là 2:1 tạo ra dung dịch chứa vanadi có độ tinh khiết trung bình là 76%. Khi thử nghiệm giải hấp được thực hiện bằng cách sử dụng HCl 1M với tỷ lệ A:O là 1:1, độ chọn lọc giữa vanadi và sắt giảm mạnh. Thử nghiệm này thu được dung dịch chứa vanadi có độ tinh khiết trung bình là 12%.

Sau đó, khi dung môi hữu cơ đã mang tải được trộn với HCl 0,01M với tỷ lệ A:O là 1:1, nó tạo ra dung dịch chứa sắt có độ tinh khiết là 99%.

Thử nghiệm giải hấp cũng được thực hiện trên chất Cyanex 923™, mà đã mang tải 55% sắt, 97% titan và 70% vanadi. Trong thử nghiệm này, việc giải hấp vanadi được thực hiện bằng cách sử dụng dung dịch HCl với nồng độ HCl 4M, HCl 2,5M và HCl 2M. Thử nghiệm này nhằm mục đích đánh giá xem liệu độ tinh khiết của dung dịch chứa vanadi có thể được cải thiện bằng cách tăng độ axit của dung dịch giải hấp hay không.

Sau khi giải hấp vanadi, dung môi hữu cơ đã mang tải được trộn với HCl 0,01M để thu hồi sắt.

Khi dung môi hữu cơ đã mang tải được trộn với HCl 4M với tỷ lệ A:O là 3:1, vanadi được giải hấp ra khỏi dung môi hữu cơ đã mang tải này, tạo ra dung dịch chứa vanadi có độ tinh khiết là 95%.

Sau đó, việc trộn dung môi hữu cơ đã mang tải với HCl 0,01M tạo ra dung dịch chứa sắt có độ tinh khiết là 99%.

Kết quả thử nghiệm chứng tỏ rõ ràng rằng, vanadi có thể được tách một cách chọn lọc ra khỏi sắt.

Độ tinh khiết của dung dịch chứa vanadi có thể được điều chỉnh bằng cách thay đổi độ axit của dung dịch giải hấp.

Chương trình làm việc thử nghiệm riêng biệt, được thực hiện bằng cách sử dụng dung môi chiết duy nhất là chất Cyanex 923<sup>TM</sup>, cho thấy rằng vanadi, titan và sắt có thể được mang tải một cách hiệu quả trên dung môi chiết mà không cần xử lý trước.

Hiệu quả chiết sắt, titan và vanadi gia tăng khi tỷ lệ A:O tăng từ 1:1 đến 1:20. Với tỷ lệ A:O là 1:20, đạt được việc chiết titan hoàn toàn với khoảng 90% vanadi và 61% sắt được chiết đồng thời.

Thử nghiệm giải hấp được thực hiện trên chất Cyanex 923<sup>TM</sup> đã mang tải kim loại cho thấy rằng vanadi có thể được giải hấp một cách chọn lọc ra khỏi dung môi hữu cơ bằng cách sử dụng HCl với nồng độ nằm trong khoảng từ 2M đến 4M. Phụ thuộc vào độ axit của dung dịch giải hấp, có thể tạo ra dung dịch chứa vanadi có độ tinh khiết nằm trong khoảng từ 76% đến 95%. Có thể thu hồi dung dịch chứa sắt có độ tinh khiết là 99% từ dung môi hữu cơ đã mang tải bằng cách sử dụng HCl 0,01M làm dung dịch giải hấp.

Chương trình làm việc thử nghiệm chiết bằng dung môi khác được thực hiện bằng cách sử dụng sản phẩm HPGR nêu trên. Huyền phù đặc ở bước ngâm chiết được lọc để loại bỏ cặn rắn trước khi đưa sang bước chiết bằng dung môi.

Chất Cyanex 923<sup>TM</sup> được sử dụng làm dung môi chiết. Như vừa được mô tả ở trên, dung môi chiết này đã được tìm thấy để chiết sắt, vanadi và titan một cách hiệu quả. Việc chiết được thực hiện bằng cách sử dụng chất Cyanex 923<sup>TM</sup>

với lượng là 40% thể tích trong kerosen với lượng là 60% thể tích với tỷ lệ O:A là 1:1, 5:1, 8,5:1, 9:1, 10:1 và 12,5:1.

Như được thể hiện trên Fig. 18, hiệu quả chiết vanadi, sắt và titan tăng theo tỷ lệ O:A. Điều này được cho là do sự tăng nồng độ dung môi hữu cơ với tỷ lệ O:A cao hơn, giúp cải thiện số lượng vị trí hấp phụ để mang tải sắt, titan và vanadi trên chất Cyanex 923.

Các biểu đồ McCabe Thiele được xây dựng để xác định số lượng công đoạn cần thiết để chiết vanadi, sắt và titan. Các biểu đồ này được minh họa trên các Fig. 19 đến 24. Với tỷ lệ O:A là 5:1, đã xác định được rằng titan có thể được chiết một cách hiệu quả trong chỉ một công đoạn tiếp xúc. Đạt được việc chiết vanadi hoàn toàn sau hai công đoạn tiếp xúc. Đối với sắt, cần đến 6 công đoạn tiếp xúc để đạt được hiệu quả chiết là 88%.

Các cải biến và các biến đổi hiển nhiên đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này được xem là nằm trong phạm vi của sáng chế.

**YÊU CẦU BẢO HỘ**

1. Phương pháp chiết vanadi từ quặng chứa vanadi, phương pháp này bao gồm các bước:

(i) ngâm chiết bằng axit quặng chứa vanadi, titan và sắt để chiết vanadi và sắt vào dung dịch;

(ii) chuyển sản phẩm của bước ngâm chiết (i) sang bước tách rắn/lỏng;

(iii) chuyển sản phẩm dạng lỏng của bước tách (ii) sang bước chiết bằng dung môi, trong đó vanadi được chiết từ sản phẩm dạng lỏng này vào dung môi chiết hữu cơ;

(iv) chuyển dung môi chiết hữu cơ đã mang tải được tạo ra ở bước (iii) sang bước giải hấp, trong đó axit được sử dụng để giải hấp vanadi một cách chọn lọc và liên tiếp ra khỏi dung môi chiết hữu cơ; và

(v) chuyển dung dịch giải hấp chứa vanadi của bước (iv) sang bước thu hồi.

2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó bước ngâm chiết bằng axit của bước (i) được thực hiện bằng cách sử dụng axit clohydric, tốt hơn là ở nồng độ HCl nằm trong khoảng từ 20% đến 32% khối lượng.

3. Phương pháp theo điểm 1 hoặc 2, trong đó bước ngâm chiết bằng axit được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ khoảng 25°C đến 80°C dưới áp suất khí quyển.

4. Phương pháp theo điểm 1 hoặc 2, trong đó thời gian lưu của bước ngâm chiết bằng axit nằm trong khoảng từ khoảng 30 đến 360 phút.

5. Phương pháp theo điểm 1 hoặc 2, trong đó lượng chất rắn ở bước ngâm chiết bằng axit là khoảng 20% khối lượng.

6. Phương pháp theo điểm 1 hoặc 2, trong đó dung môi chiết hữu cơ của bước (iii) chứa phosphin oxit.
7. Phương pháp theo điểm 6, trong đó phosphin oxit là chất Cyanex 923<sup>TM</sup>.
8. Phương pháp theo điểm 7, trong đó dung môi chiết chứa chất Cyanex 923<sup>TM</sup> với lượng khoảng 40% thể tích và dung môi hữu cơ với lượng khoảng 60% thể tích.
9. Phương pháp theo điểm 1 hoặc 2, trong đó tỷ lệ giữa pha nước và pha hữu cơ ở bước chiết bằng dung môi (iii) nằm trong khoảng từ khoảng 1:1 đến 1:20, tốt hơn là khoảng 1:5.
10. Phương pháp theo điểm 1 hoặc 2, trong đó bước giải hấp (iv) được thực hiện theo cách ngược dòng, nhờ đó vanadi được giải hấp ra khỏi dung môi chiết hữu cơ đã mang tải trước khi giải hấp sắt ra khỏi dung dịch này.
11. Phương pháp theo điểm 1 hoặc 2, trong đó axit được sử dụng ở bước giải hấp của bước (iv) là axit clohydric.
12. Phương pháp theo điểm 11, trong đó axit clohydric được cung cấp với nồng độ nằm trong khoảng từ 2 đến 4M khi giải hấp vanadi.
13. Phương pháp theo điểm 1 hoặc 2, trong đó độ tinh khiết của dung dịch chứa vanadi được tạo ra ở bước thu hồi (v) nằm trong khoảng từ khoảng 76% đến 95%.
14. Phương pháp theo điểm 1 hoặc 2, trong đó độ tinh khiết của dung dịch chứa sắt được tạo ra ở bước thu hồi (v) là khoảng 99%.

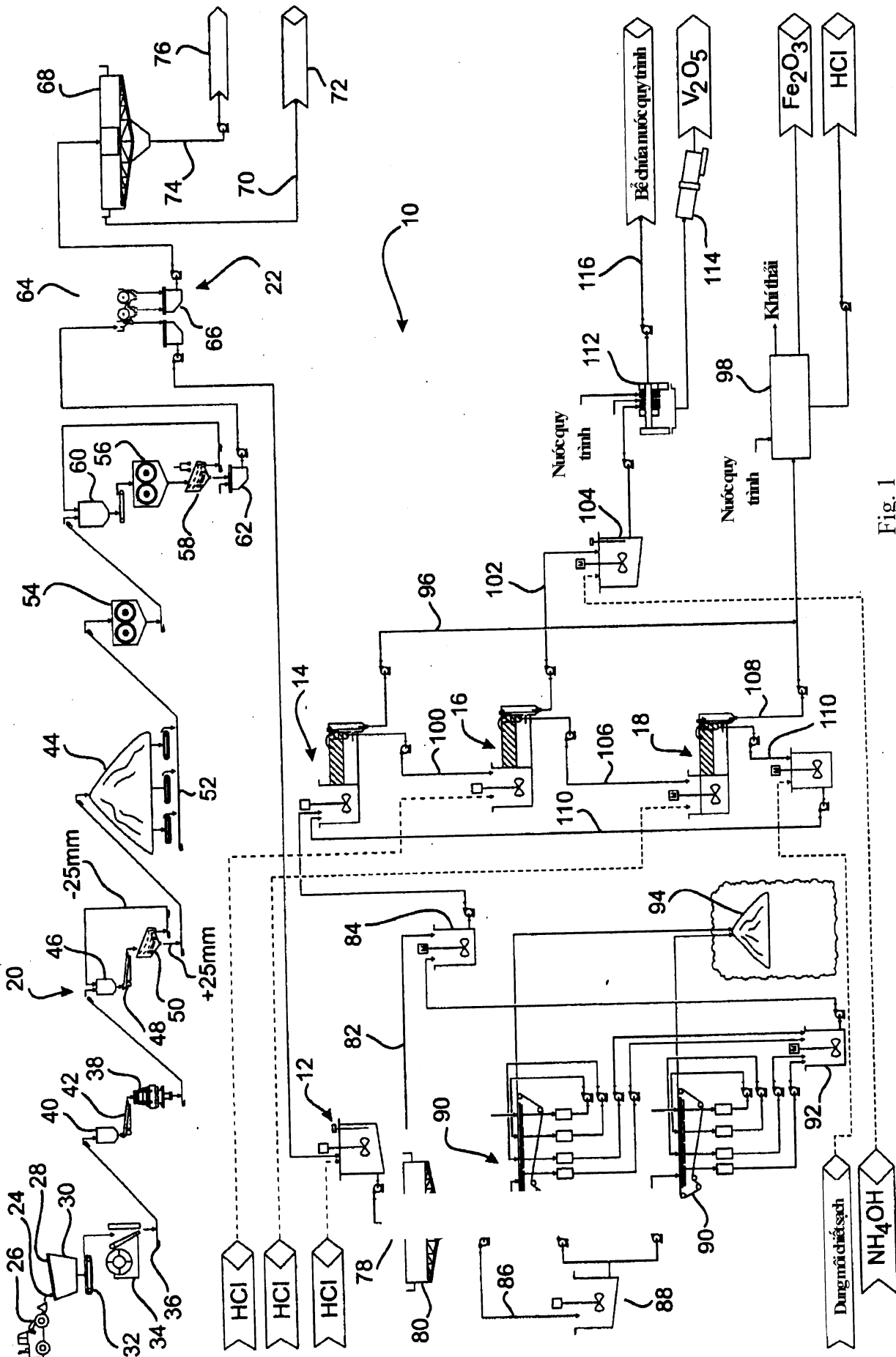


Fig. 1

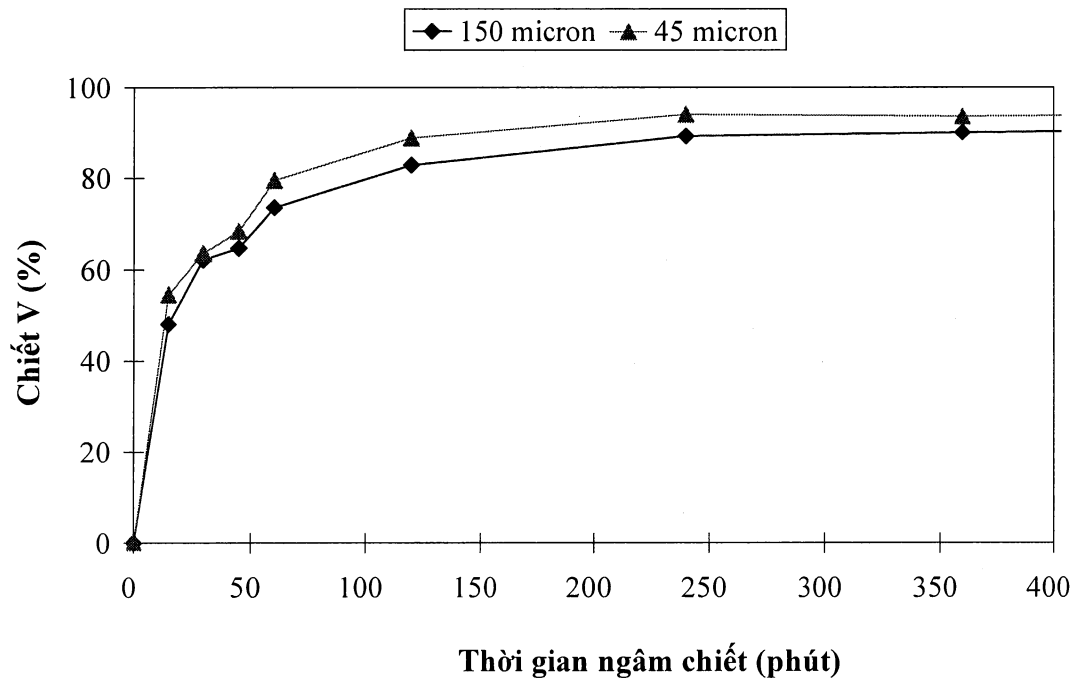


Fig. 2

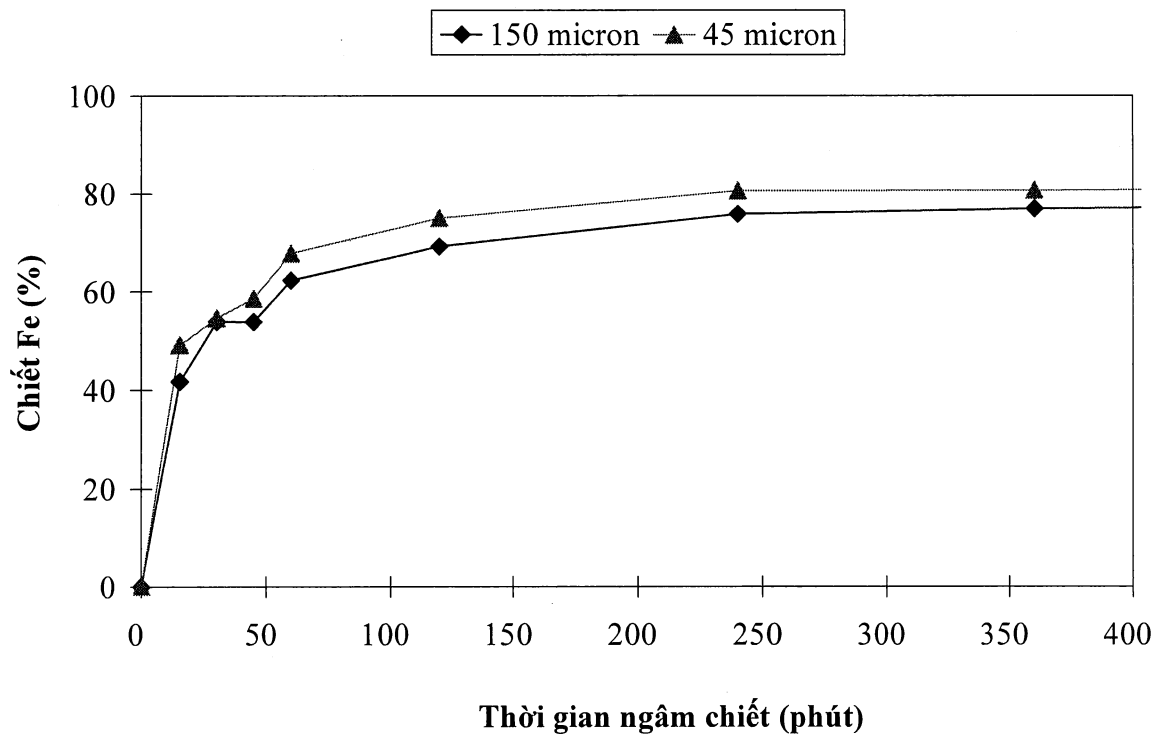


Fig. 3

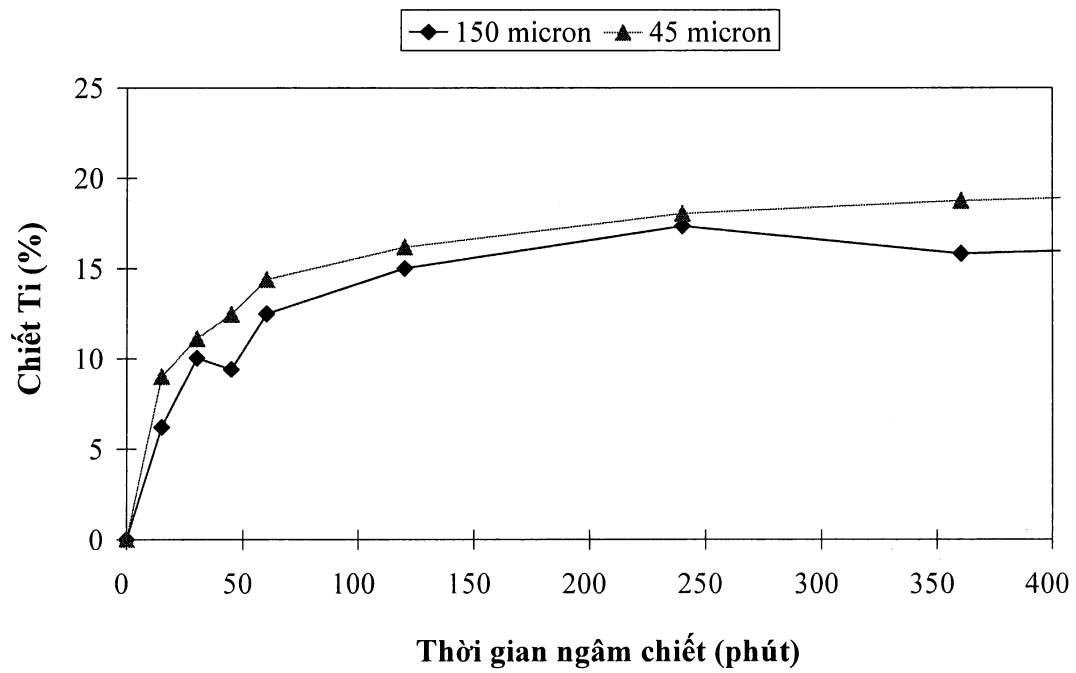


Fig. 4

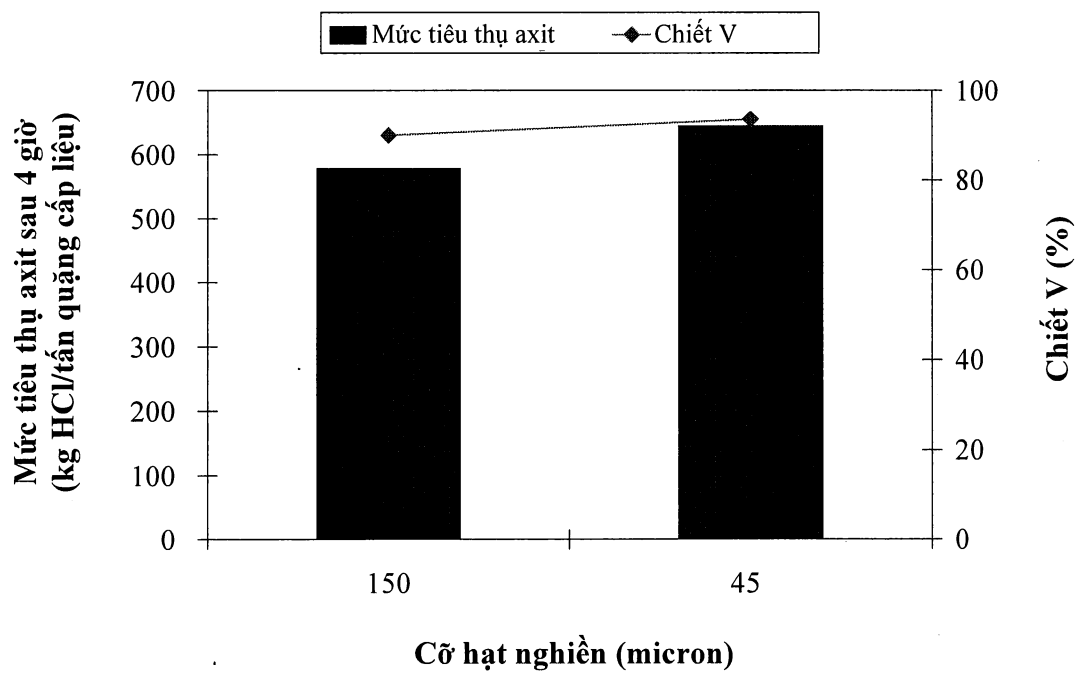


Fig. 5

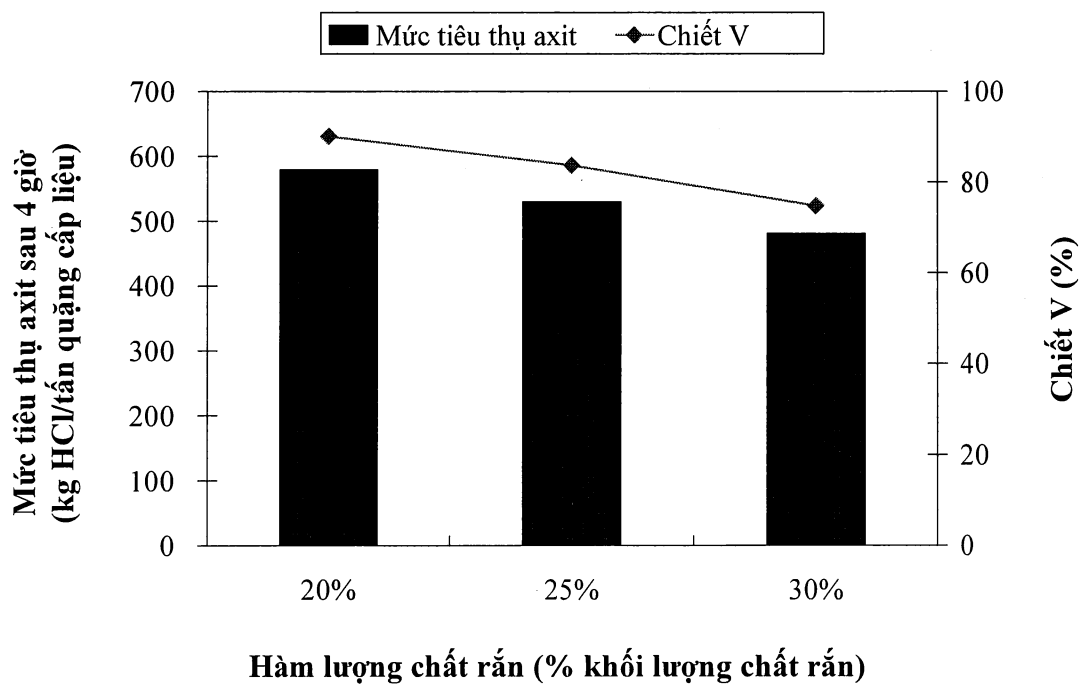


Fig. 6

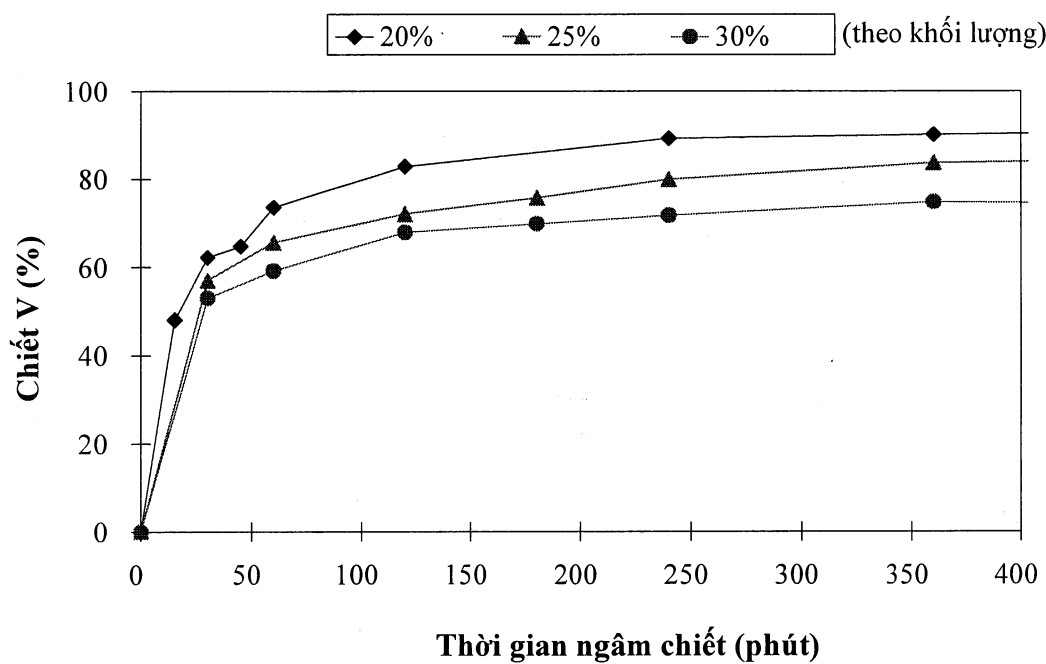


Fig. 7

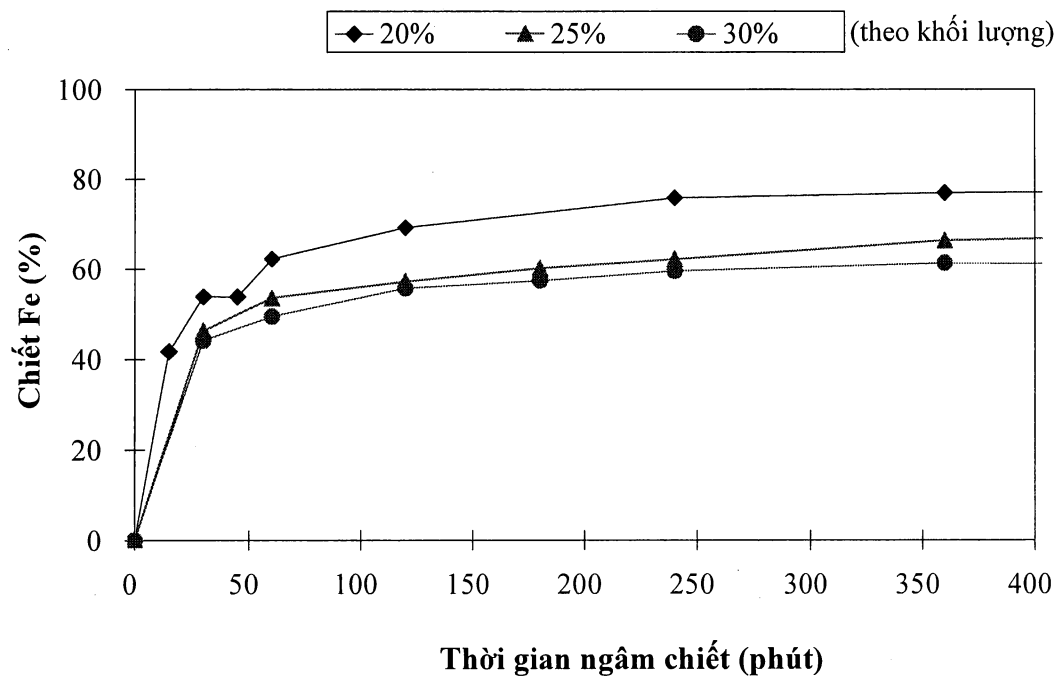


Fig. 8

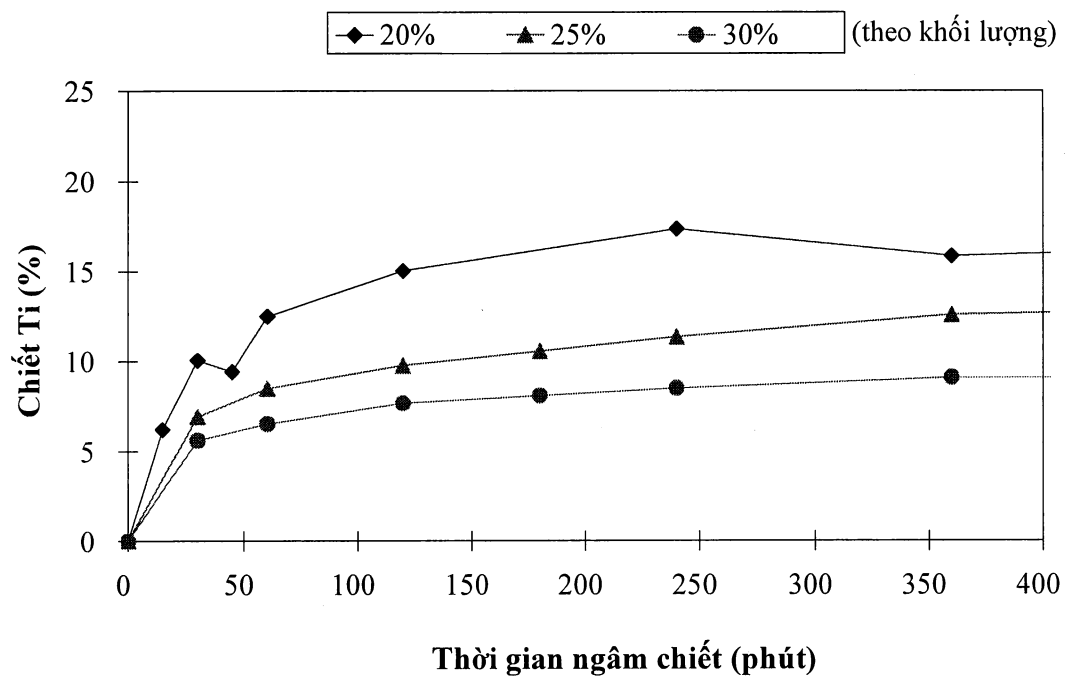


Fig. 9

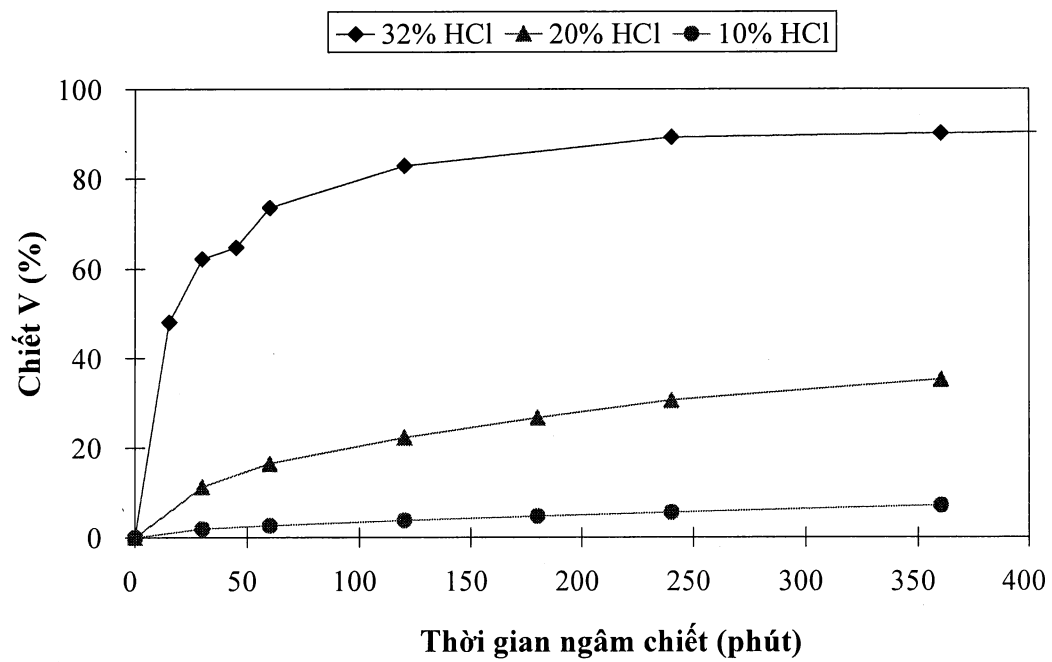


Fig. 10

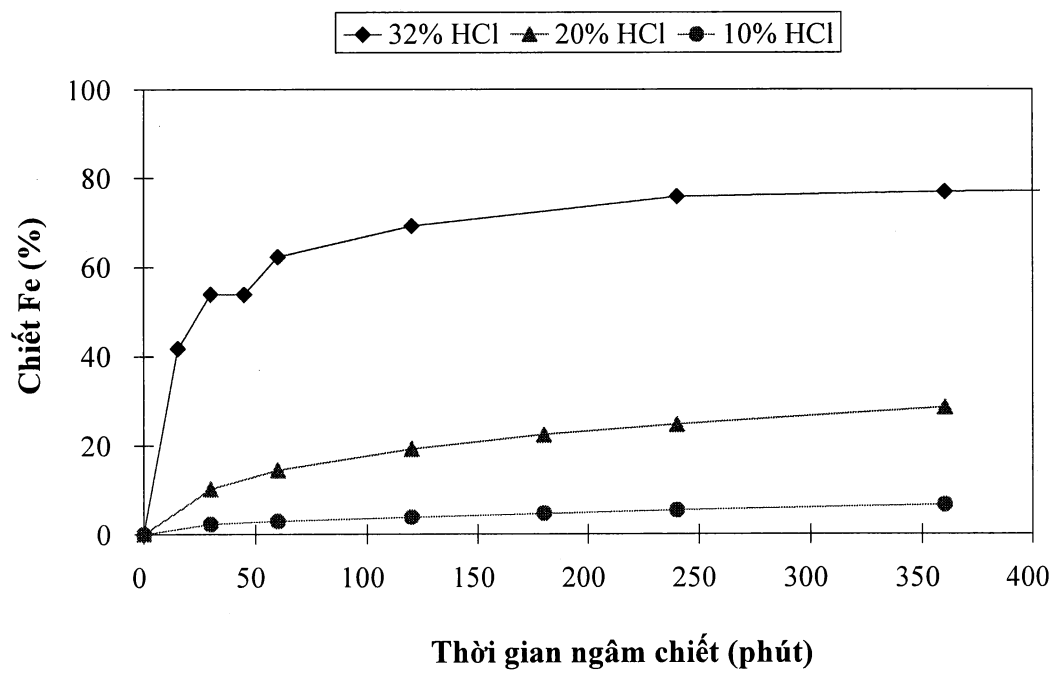


Fig. 11

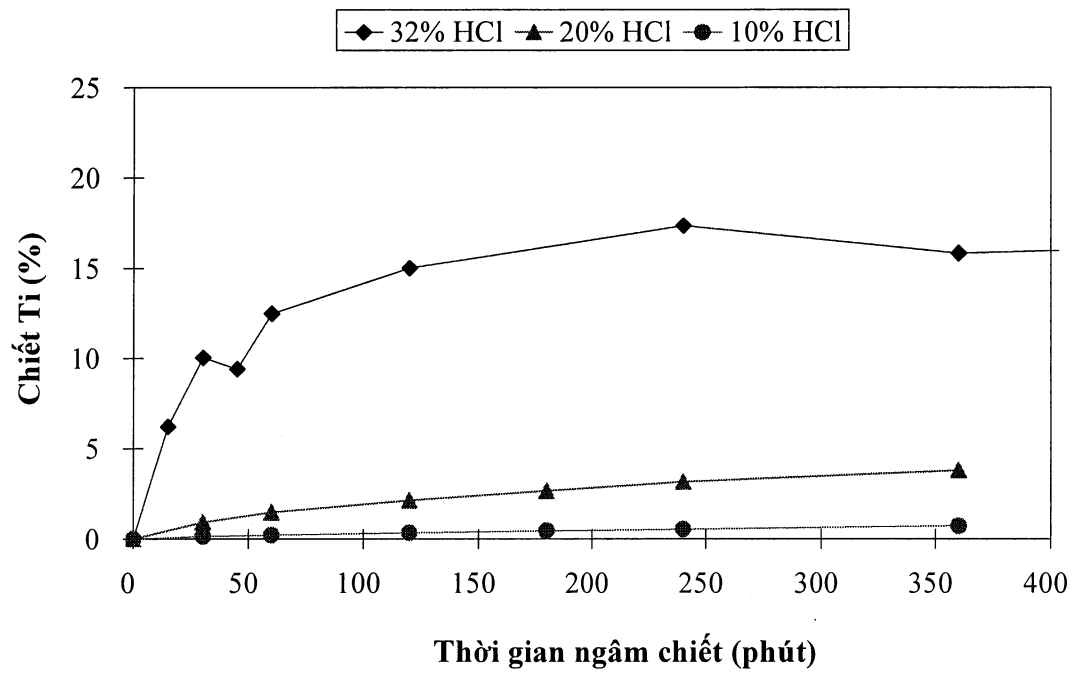


Fig. 12

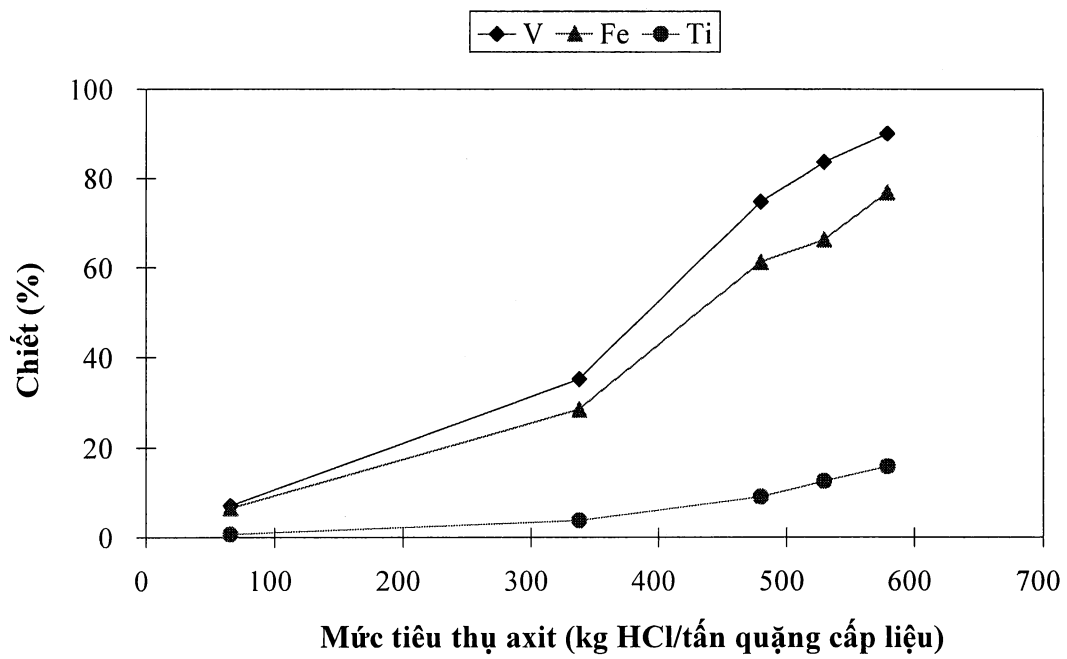


Fig. 13

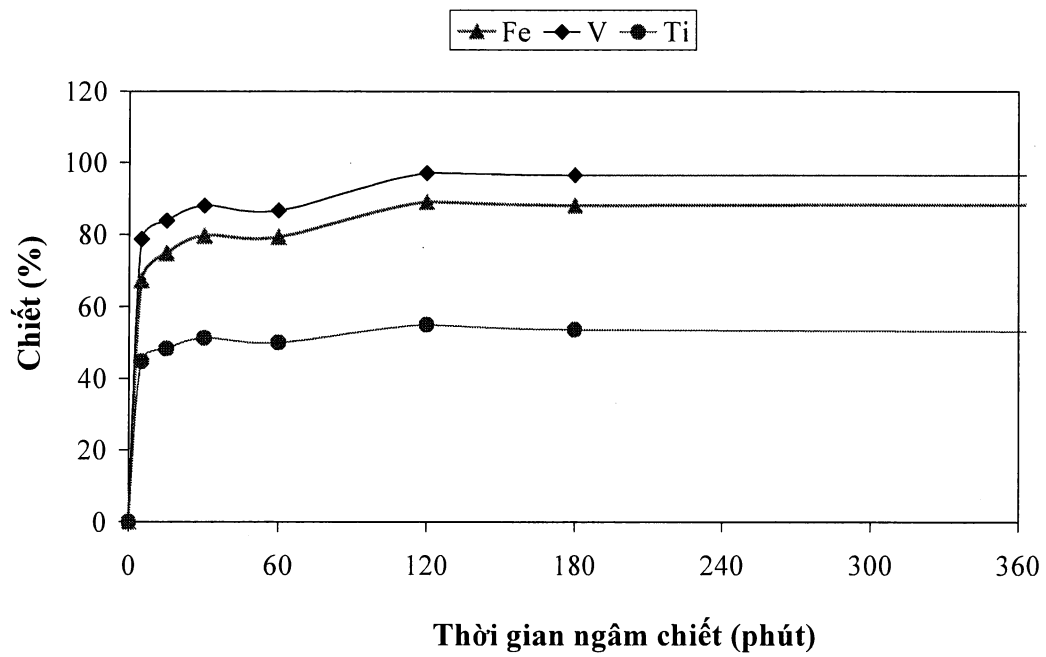


Fig. 14

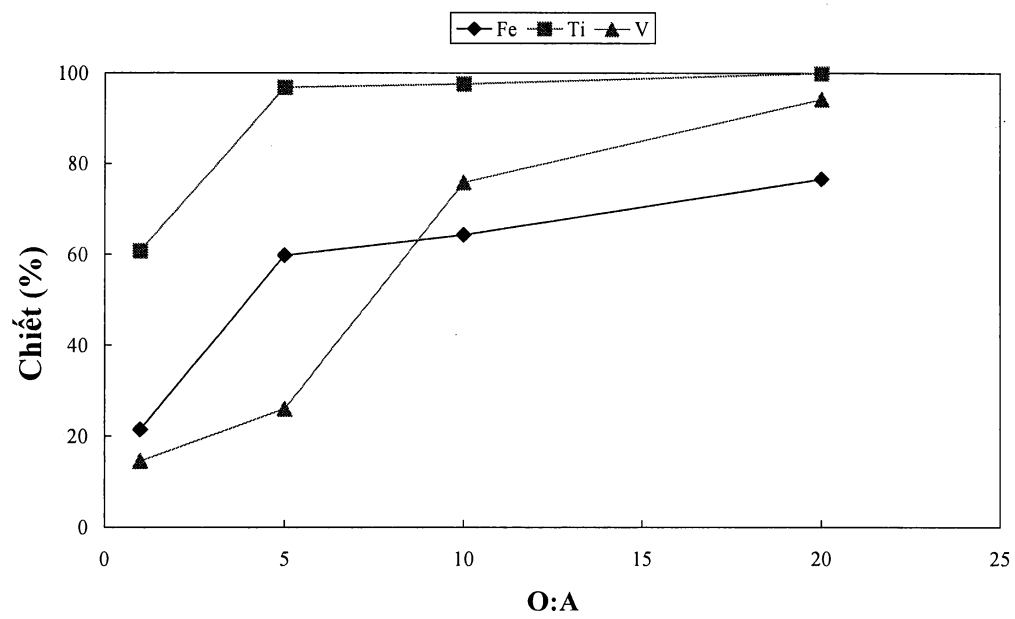


Fig. 15

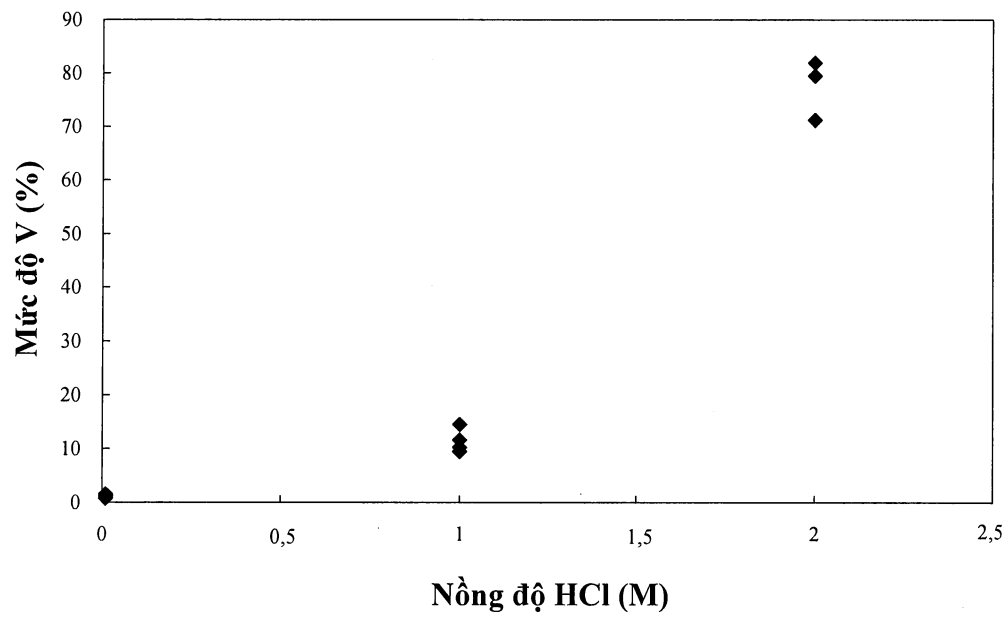


Fig. 16

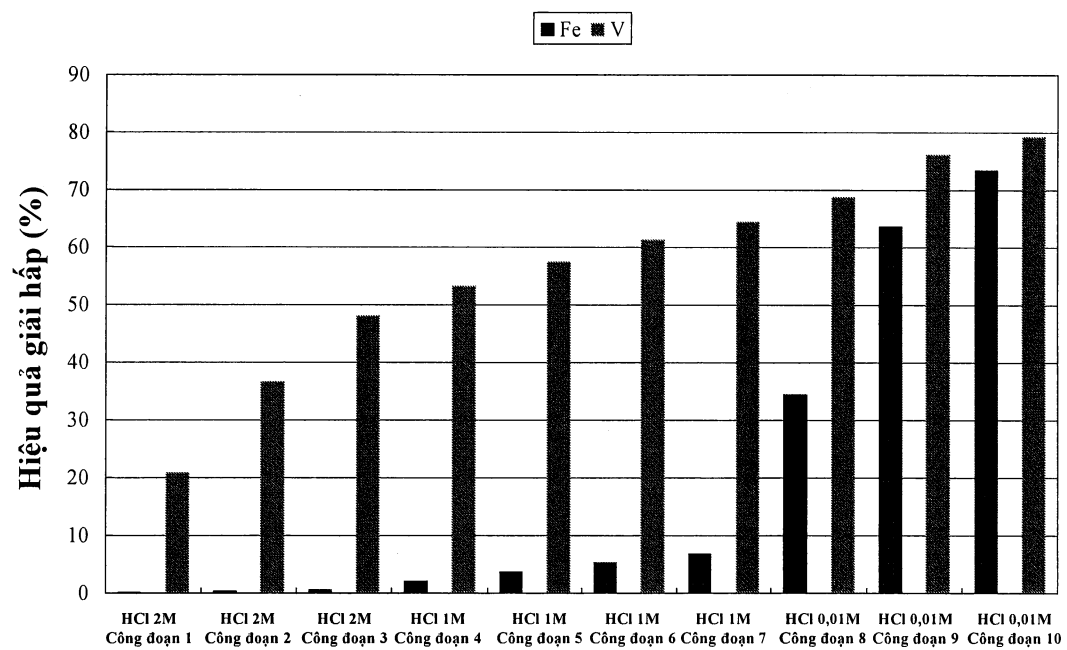


Fig. 17

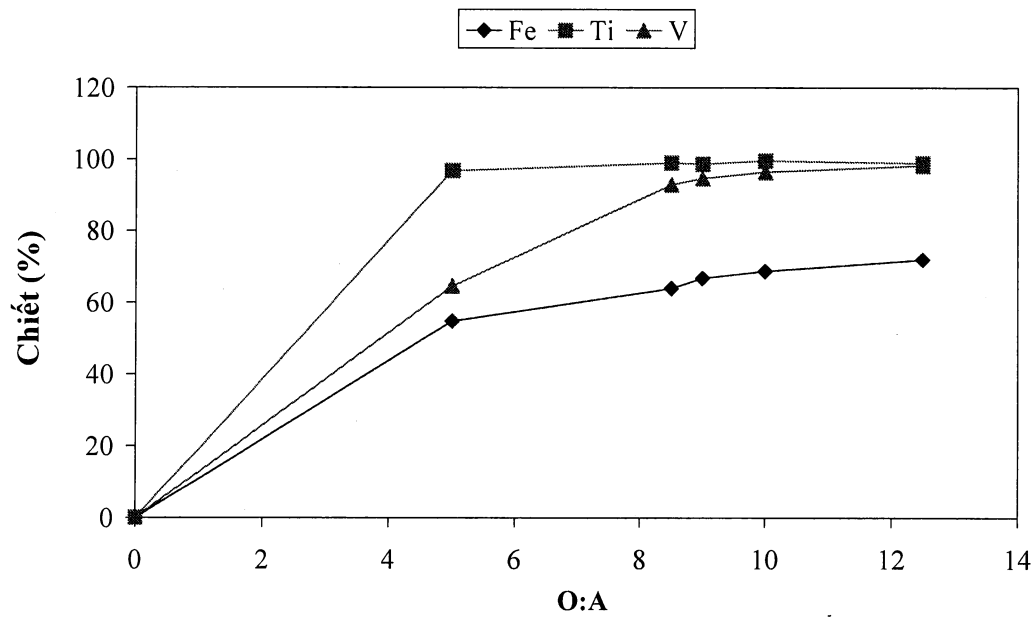


Fig. 18

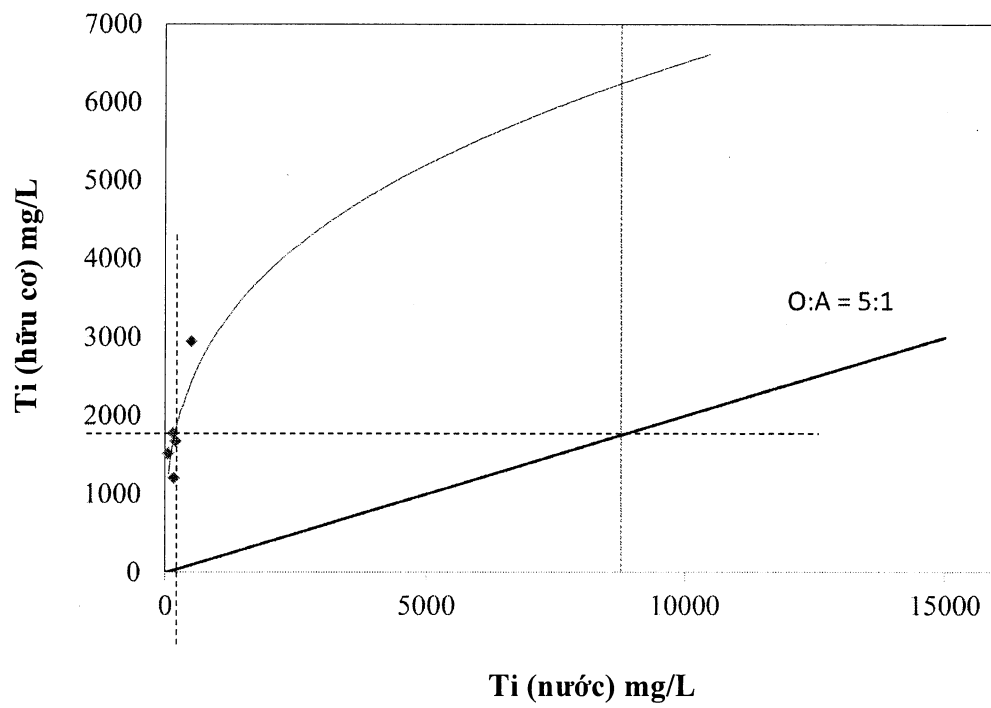


Fig. 19

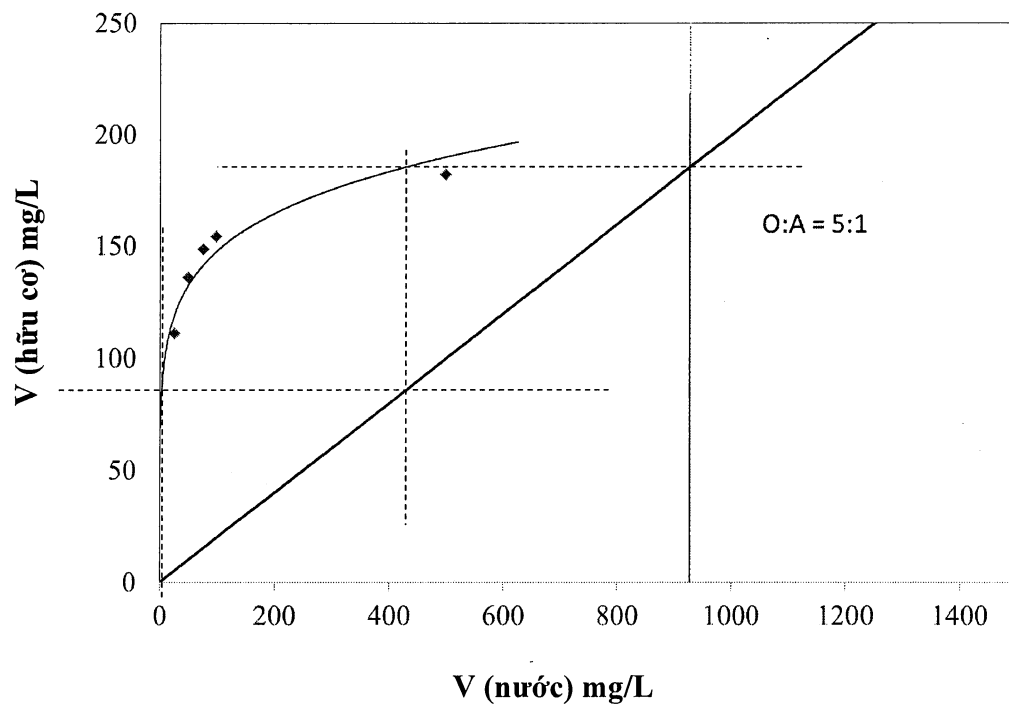


Fig. 20

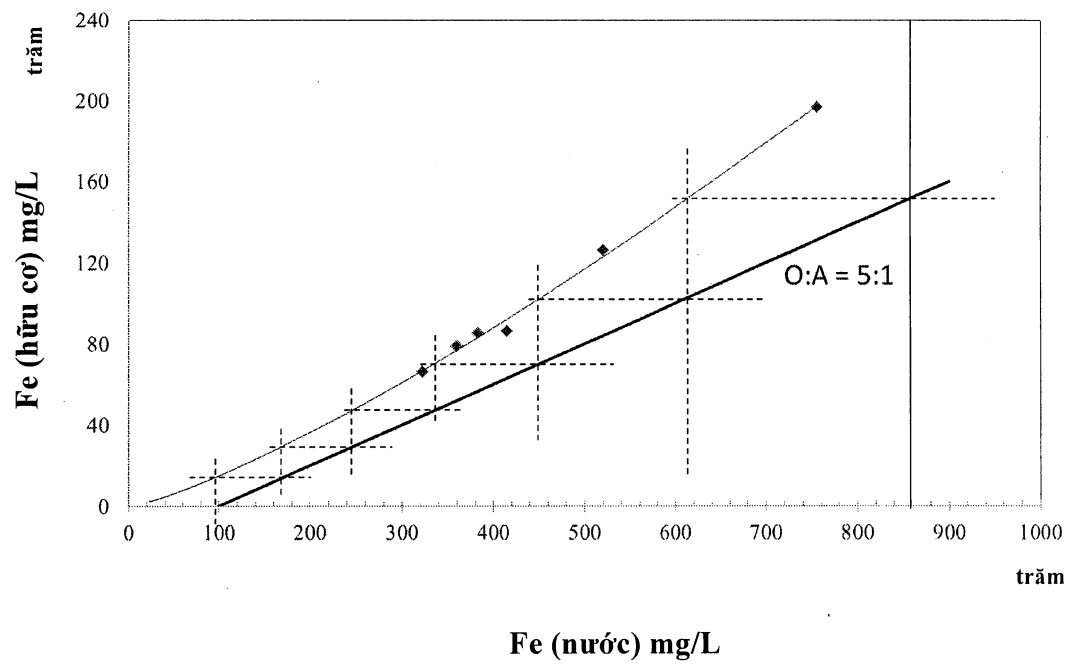


Fig. 21

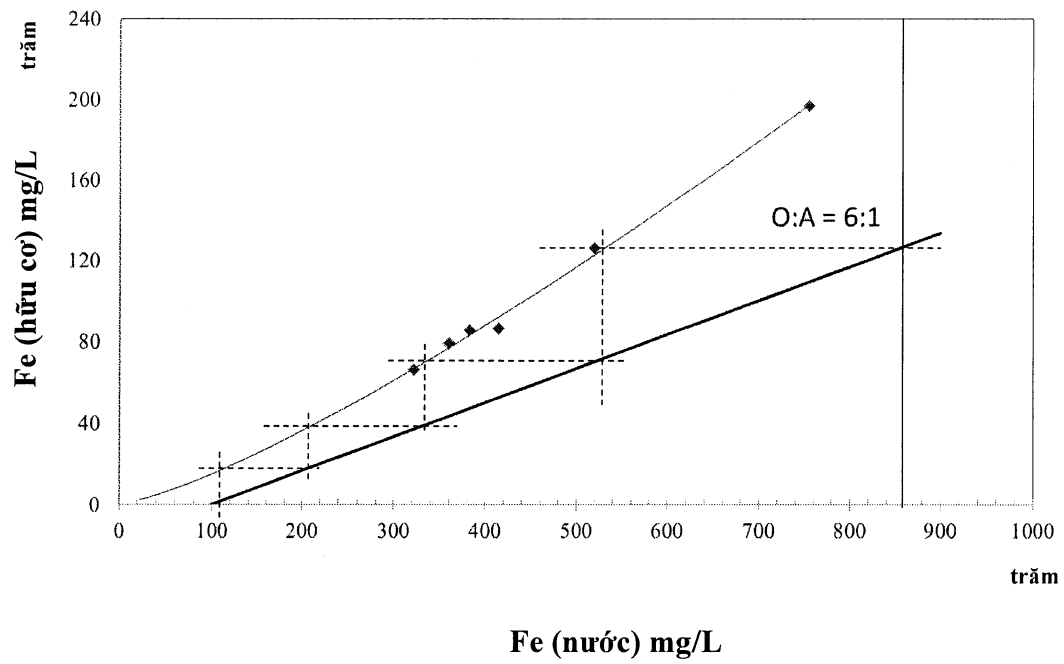


Fig. 22

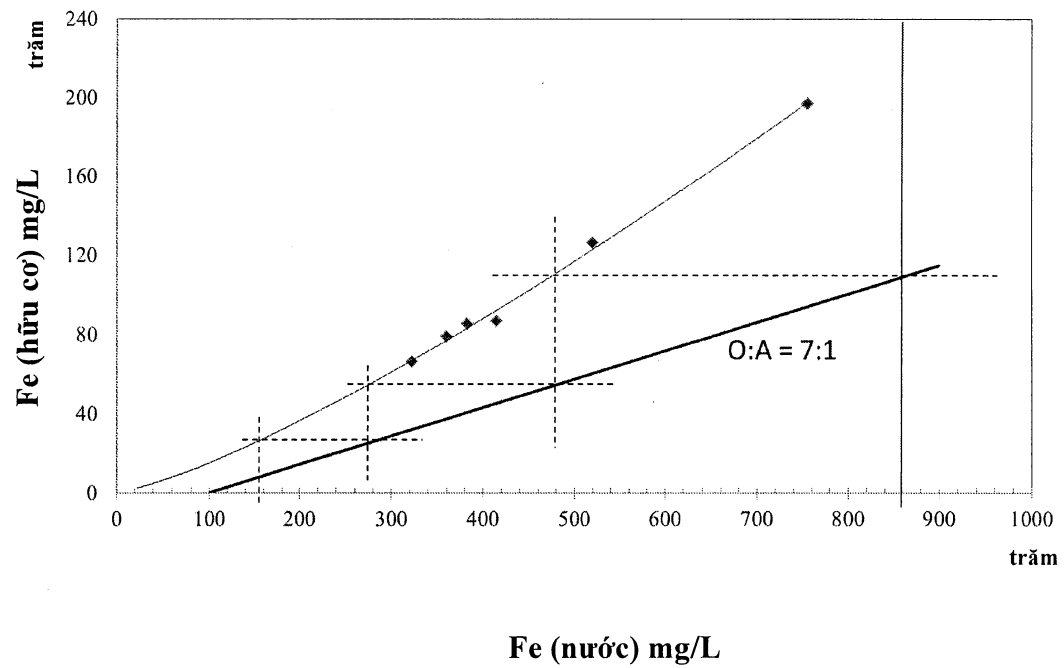


Fig. 23

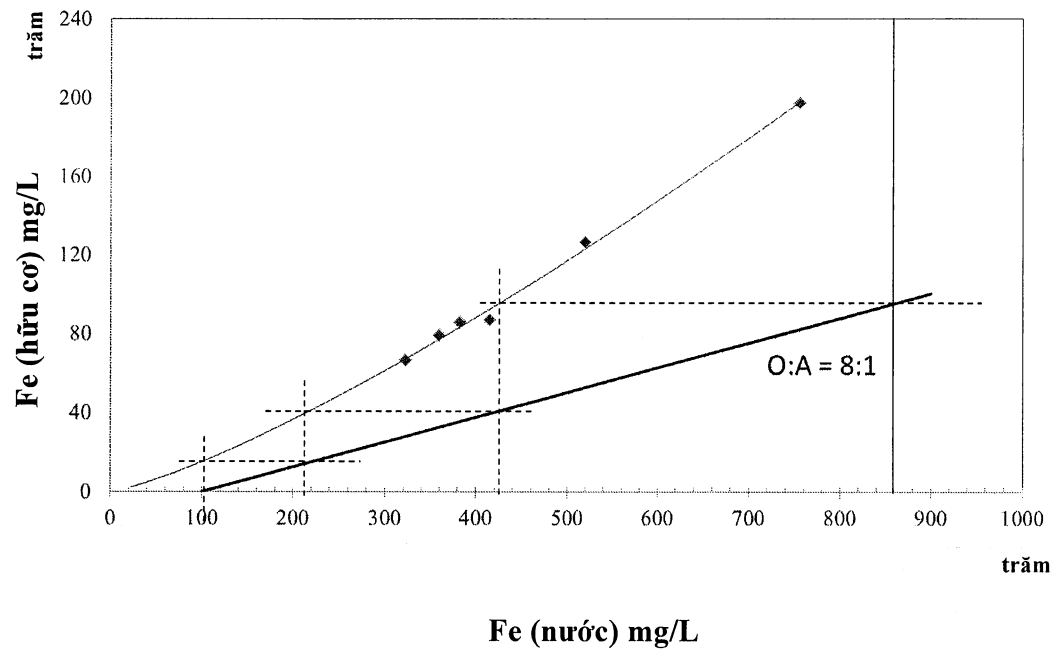


Fig. 24