



(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)



1-0024243

(51)⁷ C01F 17/00

(13) B

(21) 1-2011-01812

(22) 14/01/2010

(86) PCT/CN2010/070182 14/01/2010

(87) WO2010/081418A1 22/07/2010

(30) 200910076956.9 15/01/2009 CN; 200910118985.7 11/03/2009 CN

(45) 25/06/2020 387

(43) 25/02/2013 299A

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

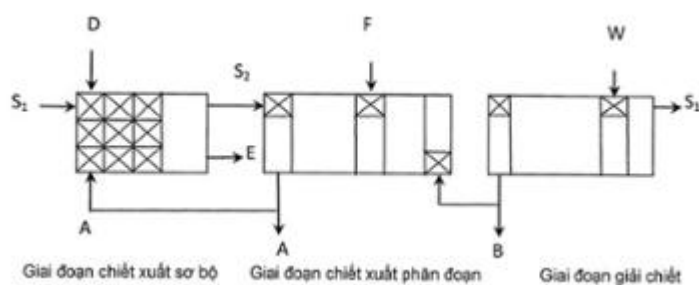
No.: 2 Xijie Kouwai Street, Beijing 100088, China

(72) Xiaowai HUANG (CN); Hongwei LI (CN); Zhiqi LONG (CN); Xinlin PENG (CN);
Dali CUI (CN); Guilin YANG (CN); Chunmei WANG (CN); Na ZHAO (CN);
Liangshi WANG (CN); Ying YU (CN).

(74) Công ty TNHH Sở hữu trí tuệ VIPATCO (VIPATCO CO., LTD.)

(54) PHƯƠNG PHÁP CHIẾT TÁCH VÀ TÍNH CHẾ KIM LOẠI

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp chiết tách và tính chế kim loại sử dụng dung dịch nước magie bicacbonat và/hoặc canxi bicacbonat, trong đó dung dịch nước magie bicacbonat và/hoặc canxi bicacbonat được dùng làm chất cân bằng axit, để điều chỉnh sự cân bằng độ pH của quá trình chiết tách mà sử dụng dung môi chiết là axit hữu cơ, nhờ đó cải thiện khả năng chiết tách ở pha hữu cơ và tăng nồng độ ion kim loại trong pha hữu cơ thu được.



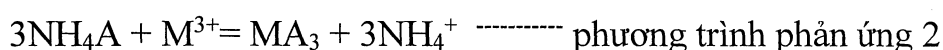
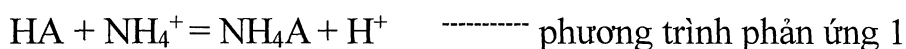
Lĩnh vực đề cập của sáng chế

Sáng chế đề cập tới phương pháp chiết tách và tinh chế kim loại sử dụng dung dịch nước magie bicacbonat ($\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$) và/hoặc canxi bicacbonat ($\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$), cụ thể là dung môi chiết axit hữu cơ, dung dịch nước $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ và/hoặc $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ và dung dịch kim loại được trộn để chiết tách sơ bộ, nhờ đó tạo ra pha hữu cơ chứa ion kim loại, pha hữu cơ này được sử dụng để chiết tách và tinh chế kim loại. Sáng chế thuộc lĩnh vực chiết tách bằng dung môi và tinh chế kim loại.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Dung môi chiết axit hữu cơ được sử dụng rộng rãi nhất làm dung môi chiết trong ngành công nghiệp, và các nguyên tố đất hiếm (RE), Ni, Co, Fe, Al, Cu, Zn, Cr, V, v.v., có thể được tách và tinh chế bằng chiết tách bằng dung môi axit. Các kỹ thuật thường được sử dụng nhất bao gồm: xà phòng hóa dung môi chiết, như P507(HEHEHP), P204(D2EHPA), C272(DTMPPA), P229(HDEHP), C301(bis(2,4,4-trimethylpentyl) axit đithiophosphinic), C302 (bis (2,4,4-trimethylpentyl) monothiophosphinic axit), axit naphtenic, axit isomeric, để chiết tách đất hiếm trong môi trường axit clohydric ([1] Chuyên đề hóa chất đất hiếm, Viện Hóa học ứng dụng Changchun, 1982, Tạp chí Khoa học. [2] Xu Guangxian, Đất hiếm (tái bản lần 2 (quyển 1), Tạp chí Công nghiệp luyện kim, 2002, P542-547); Chiết tách tất cả đất hiếm trong quặng đất hiếm dạng ion với ytri trung bình và europi giàu (CN87101822); quy trình chiết tách dung môi hỗn hợp đất hiếm bằng amoni P507 (CN85102210); quy trình xà phòng hóa liên tục pha hữu cơ (CN95117989.6); chiết tách và tinh chế ytri oxit trong hệ HCl - axit naphtenic và xà phòng hóa (Xu Gangxian, Đất hiếm (tái bản lần 2, quyển 1), Tạp chí Công nghiệp luyện kim, 2002, P582, 590). Tất cả các dung môi chiết nêu trên được sử dụng để chiết tách và tinh chế đều là các dung môi chiết axit hữu cơ, có khả năng tách kim loại (tỷ lệ phân phối) có mối liên hệ ngược với cân bằng độ axit của pha nước. Nói chung, các ion kim loại được tách ra sẽ trao đổi với các ion hydro của dung môi chiết axit hữu cơ, và sau đó chuyển sang pha nước, làm tăng độ pH của dung dịch nước lên và như vậy làm giảm khả năng chiết tách kim loại (tỷ lệ phân phối). Vì vậy, dung môi chiết cần phải được xà phòng hóa bởi dung dịch amoni hoặc NaOH để loại bỏ ion hydro ở pha hữu cơ (xem phương trình phản ứng 1), sau đó tách và

tinh chế ion kim loại thông qua trao đổi (xem phương trình phản ứng 2). Có thể thấy một lượng lớn amoni được tiêu thụ trong quá trình chiết tách, điều này làm tăng chi phí, hơn nữa, lượng lớn nước thải chứa amoni - nitơ được sinh ra sẽ gây ô nhiễm nguồn nước nghiêm trọng. Phải cần từ 0,6 đến 1,0 tấn chất lỏng amoni để tách và tinh chế 1 tấn oxit đất hiếm. Hơn thế nữa, do nồng độ của nước thải chứa amoni - nitơ là rất thấp, nên khó và chi phí cho việc tái sử dụng là rất cao, đến mức các công ty không thể chấp nhận được. Làm sao để loại bỏ nước thải ô nhiễm amoni - nitơ thải ra môi trường là vấn đề khó khăn hiện tại đối với ngành công nghiệp tách và tinh chế đất hiếm.



HA là dung môi chiết hữu cơ và M^{3+} là ion kim loại hóa trị 3.

Trong những năm gần đây, để tránh ô nhiễm bởi nước thải amoni - nitơ, một số công ty sử dụng NaOH thay cho dung dịch amoni để xà phòng hóa pha hữu cơ, điều này sản sinh ra nước thải không chứa amoni - nitơ nhưng lại thải ra một lượng lớn nước thải chứa NaCl với độ mặn cao, và làm tăng gấp đôi chi phí xà phòng hóa.

Đơn yêu cầu cấp patent Trung Quốc số 200710163930.9 đề cập đến quy trình xử lý sơ bộ dung môi chiết hữu cơ và kỹ thuật ứng dụng của nó, cụ thể là, trộn đất hiếm cacbonat với nước, hoặc quặng kim loại đất hiếm kiềm chứa Ca và Mg với dung dịch đất hiếm, để thu được hỗn hợp dạng sệt (bùn) được xử lý sơ bộ. Ở nhiệt độ nhất định dung môi chiết hữu cơ được xử lý sơ bộ, ion đất hiếm ở trong bột nhão được chiết vào trong pha hữu cơ, và pha hữu cơ tải ion kim loại đất hiếm thu được được sử dụng cho việc tách phi xà phòng hóa đất hiếm.

Đơn yêu cầu cấp patent Trung Quốc số 200710187954.8 đề cập đến quy trình xử lý sơ bộ dung môi chiết hữu cơ, sản phẩm và ứng dụng của nó. Dung môi chiết hữu cơ được trộn trực tiếp với dung dịch đất hiếm và bột hợp chất kiềm thổ chứa Mg và/hoặc Ca, hoặc với dạng bùn (được tạo ra với nước), để chiết tách sơ bộ. Ion đất hiếm ở pha nước được chiết vào trong pha hữu cơ, ion hydro mới được sinh ra sẽ hòa tan bột hợp chất kim loại kiềm thổ, và pha hữu cơ tải ion đất hiếm được sử dụng để chiết tách phi xà phòng hóa đất hiếm.

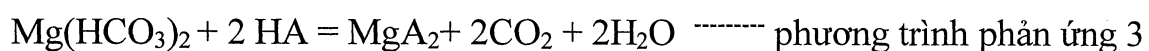
Cả hai đơn yêu cầu cấp patent nêu trên đều sử dụng các khoáng chất kim loại kiềm thổ chứa Ca và Mg hoặc bùn nhão hoặc bột hợp chất kim loại kiềm thổ chứa Mg và/hoặc Ca, cụ thể, quá trình xử lý sơ bộ và chiết sơ bộ pha hữu cơ bằng bùn nhão hoặc bột chứa Mg và/hoặc Ca, hydroxit, cacbonat. Do khoáng chất kiềm

thổ chứa Ca và Mg và sản phẩm oxit và hydroxit của nó chứa rất nhiều tạp chất, như là Si, Fe, Al, v.v., (thông thường khoảng 2-4% Si, 0,5-1% Fe, và 0,3-0,5% Al), Fe, Al, v.v., nên dễ dàng được chiết vào pha hữu cơ và làm giảm chất lượng của sản phẩm; Si tồn tại ở dạng oxit hoặc silicat, do vậy nó ở dạng ổn định và không tham gia vào phản ứng. Nó vẫn tồn tại ở dạng rắn mà kết tủa một phần lắng xuống dưới đáy bình chiết tách và một phần được trộn ở pha hữu cơ thành pha thứ ba. Hơn nữa, tốc độ phản ứng chất rắn-lỏng là rất thấp và không hoàn toàn, do vậy cũng để lại một số tạp chất rắn mà tạo thành pha thứ ba trong quá trình xử lý sơ bộ hoặc chiết và như vậy làm cản trở quá trình chiết. Lựa chọn khoáng chất kim loại kiềm thổ chất lượng tốt có ít tạp chất sẽ tăng giá thành sản xuất lên rất nhiều và như vậy các công ty không thể hoạt động được.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là đề xuất quy trình chiết tách và tinh chế kim loại với dung môi chiết axit sử dụng dung dịch nước $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ và/hoặc $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$; mục đích thứ hai là đề xuất quy trình mới để tách và tinh chế trực tiếp kim loại bằng dung môi chiết hữu cơ với chi phí thấp và không thải ra nước thải chứa amoni - nitơ; và thứ ba là đề xuất phương pháp điều chế dung môi $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ và/hoặc $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$.

Với đặc tính của dung môi chiết axit hữu cơ như là P507, P204, C272, P229, C301, C302, axit naphthenic, axit isomeric, v.v., sáng chế nghiên cứu ứng dụng của $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ và/hoặc $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ trong quá trình tách và tinh chế kim loại. Dung môi chiết axit hữu cơ, dung dịch nước $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ và/hoặc $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, và dung dịch kim loại được cho vào bình chiết theo từng bước một hoặc cho vào cùng một lúc để xử lý sơ bộ. Ion kim loại được chiết vào trong pha hữu cơ, và sau khi lắng, pha hữu cơ tải chứa ion kim loại khó tách được tạo ra. Sau đó, pha hữu cơ tải được dùng để trao đổi với ion kim loại dễ tách trong quá trình chiết tách và tinh chế các thành phần kim loại. Sau một vài giai đoạn chiết tách và tinh chế, ion kim loại rất khó tách được chiết tách khỏi ion kim loại dễ bị tách. Các phương trình phản ứng cơ bản như sau:



Ma là ion kim loại khó tách, và Mb là ion kim loại dễ tách.

Ion Mg hoặc/và ion Ca dịch chuyển vào trong pha nước ở quá trình xử lý sơ bộ và cơ bản không đi vào quá trình chiết tách và tinh chế với pha hữu cơ, việc này giữ cho tính axit của pha nước ổn định trong quá trình chiết và nồng độ của các kim loại kiềm thổ trong sản phẩm kim loại thấp.

Dung dịch nước magie bicacbonat $Mg(HCO_3)_2$ và/hoặc canxi bicacbonat $Ca(HCO_3)_2$, được sử dụng trong sáng chế là chất cân bằng axit, điều chỉnh cân bằng độ pH của quá trình chiết tách và tinh chế kim loại có sử dụng dung môi chiết axit hữu cơ, cải thiện khả năng chiết kim loại trong pha hữu cơ, và tăng mật độ ion kim loại trong pha hữu cơ tải, cụ thể, các dung môi chiết axit hữu cơ như P507, P204, C272, P229, C301, C302, axit naphtenic, axit isomeric, v.v., dung dịch nước $Mg(HCO_3)_2$ và/hoặc $Ca(HCO_3)_2$, và dung dịch kim loại được trộn từng phần hoặc đồng thời để chiết sơ bộ. Các ion kim loại được tách vào trong pha hữu cơ, và sau khi lắng thu được pha hữu cơ tải chứa các ion kim loại. Sau đó, pha hữu cơ tải này được sử dụng cho quá trình chiết tách và tinh chế rất nhiều dung dịch kim loại, và sau một số giai đoạn chiết tách và tinh chế, sẽ thu được hợp chất kim loại riêng biệt hoặc một số kim loại được làm giàu.

Trong sáng chế, các khoáng chất rẻ tiền như là magnesit, đá vôi, canxit, đolomit được nung và sau đó trộn để tôi, hoặc $Mg(OH)_2$ hoặc/và CaO được trộn để tôi, hoặc $Mg(OH)_2$ và/hoặc $Ca(OH)_2$ được trộn trực tiếp với nước (nguyên liệu thô ở trên chứa 2-4% Si, 0,5-1% Fe, và 0,3-0,5% Al), sau đó bùn nhão được cacbonat hóa bằng khí CO_2 và thu được dung dịch nước $Mg(HCO_3)_2$ và/hoặc $Ca(HCO_3)_2$; hoặc muối magie được dùng làm khoáng chất thô để điều chế $Mg(OH)_2$ mà được trộn để tôi với nước và được cacbonat hóa để thu được dung dịch $Mg(HCO_3)_2$. Sau đó, dung dịch $Mg(HCO_3)_2$ được lọc để loại bỏ các tạp chất như Si, Fe, Al, v.v., và thu được dung dịch nguyên chất của $Mg(HCO_3)_2$ và/hoặc $Ca(HCO_3)_2$ với cả Fe và Al đều nhỏ hơn 5 ppm. Dung dịch nguyên chất, dung môi chiết axit hữu cơ, và dung dịch kim loại sau đó được trộn để chiết sơ bộ. So với các sáng chế nêu trên, sáng chế này có những ưu điểm sau: (1) không tạo ra pha thứ ba trong khi chiết sơ bộ hoặc trong quá trình chiết tách và tinh chế, không có tạp chất như Fe, Al, Si, v.v., điều này đảm bảo được chất lượng sản phẩm. (2) $Mg(HCO_3)_2$ và/hoặc $Ca(HCO_3)_2$ được dùng để kiểm soát chính xác cân bằng độ pH của quá trình chiết kim loại, tỷ lệ thu hồi đất hiếm rất cao, phản ứng chất lỏng-chất lỏng diễn ra nhanh hơn phản ứng chất rắn-chất lỏng, chiết kim loại được hoàn toàn hơn và tốc độ chảy của dung dịch dạng bùn lỏng dễ dàng được kiểm soát chính xác hơn so với dạng bùn rắn. (3) Các khoáng chất thô của Ca và Mg hoặc

oxit và hydroxit phẩm cấp thấp được trực tiếp dùng làm khoáng chất thô. Trong quá trình cacbonat hóa Mg và Ca được chuyển thành dạng lỏng, trong khi các tạp chất như Si, Fe, Al, v.v., vẫn ở dạng xỉ và bị loại bỏ khi lọc. Như vậy, không có yêu cầu cao về chất lượng khoáng chất thô đối với Ca hoặc Mg, và chi phí cho khoáng chất thô được giảm đi đáng kể. Ngoài ra, Mg chứa trong dung dịch nước sau chiết thu được từ quá trình xử lý sơ bộ pha hữu cơ được chuyển hóa bởi kiềm để điều chế $\text{Mg}(\text{OH})_2$ mà quay trở lại để điều chế $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ bằng việc cacbonat hóa. CO_2 từ phản ứng giữa $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ hoặc/và ion hydro trong quá trình xử lý sơ bộ, từ việc nung cacbonat kim loại và oxalat kim loại, và từ nồi hơi có thể được thu lại và sử dụng để điều chế $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ và/hoặc $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ bằng việc cacbonat hóa. Như vậy, tài nguyên được tái sử dụng hiệu quả, tránh được ô nhiễm khí CO_2 và nước thải và hơn nữa chi phí sản xuất kim loại được giảm đi đáng kể.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Hình 1 là sơ đồ quy trình chiết tách của ví dụ 1.

S1: Pha hữu cơ vòng P507

S2: Pha hữu cơ tải

F: dung dịch clo đất hiếm LaCePr (dung dịch kim loại)

D: dung dịch nước $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$

E: dung dịch nước sau chiết MgCl_2 của quá trình chiết sơ bộ

A: dung dịch sau chiết $(\text{LaCe})\text{Cl}_3$

B: dung dịch giải chiết PrCl_3

W: dung dịch axit HCl rửa ngược

☒: khuấy trộn

Hình 2 là sơ đồ quy trình chiết của ví dụ ngược.

S1: Pha hữu cơ vòng P507

S2: Pha hữu cơ tải

F: dung dịch clo đất hiếm LaCePr (dung dịch kim loại)

D: bùn magie cacbonat

E: dung dịch nước sau chiết MgCl_2 của quá trình chiết sơ bộ

A: dung dịch sau chiết $(\text{LaCe})\text{Cl}_3$

B: dung dịch giải chiết PrCl_3

W: dung dịch axit HCl rửa ngược

Hình 3 là sơ đồ quy trình chiết của ví dụ 5

Y_1 : Pha hữu cơ vòng 1,5M P204

Y_2 : Pha hữu cơ tải

D: dung dịch nước $Mg(HCO_3)_2$

F: hỗn hợp sulfat đất hiếm LaCePrNd dạng lỏng

W: axit rửa chiết

B: dung dịch rửa chiết

E: dung dịch nước sau chiết

Hình 4 là sơ đồ quy trình chiết của ví dụ 10.

Y_1 : Pha hữu cơ vòng

Y_2 : Pha hữu cơ tải

Y_3 : Pha hữu cơ tải

A: dung dịch sau chiết

B: dung dịch giải chiết

D: dung dịch nước $Mg(HCO_3)_2$

E_1 : nước thải

E_2 : dung dịch nước sau chiết

F: hỗn hợp sulfat đất hiếm LaCePrNd dạng lỏng

W: axit giải chiết

Mô tả chi tiết sáng chế

Giải pháp kỹ thuật của sáng chế như sau:

Quy trình chiết tách và tinh chế kim loại được đề cập trong sáng chế này sử dụng dung môi nước magie bicacbonat và/hoặc canxi bicacbonat.

Trong quá trình chiết tách và tinh chế kim loại sử dụng dung môi nước magie bicacbonat và/hoặc canxi bicacbonat như là chất cân bằng axit trong quá trình chiết tách và tinh chế mà sử dụng chiết hữu cơ axit.

Quy trình chiết tách và tinh chế bao gồm các bước sau: (1) chiết hữu cơ axit, dung môi nước $Mg(HCO_3)_2$ và/hoặc $Ca(HCO_3)_2$ và dung dịch kim loại với ion kim loại cần tách và tinh chế được đưa vào bình chiết từng bước một hoặc đồng thời, sau đó chiết sơ bộ được thực hiện chiết cùng chiều theo một hoặc nhiều

giai đoạn và/hoặc chiết ngược chiều, trong khi ion kim loại ở pha nước được chiết ra ở pha hữu cơ. Độ pH của pha nước là 1-6, thu được pha hữu cơ tải chứa các ion kim loại cũng như pha nước chứa các ion magie và/hoặc ion canxi; (2) pha hữu cơ thu được tải các ion kim loại được sử dụng để chiết tách và tinh chế dung dịch kim loại chứa 2 hoặc nhiều loại ion kim loại mà bao gồm các ion có trong pha hữu cơ. Sau nhiều giai đoạn chiết, đến quá trình rửa và giải chiết, ion kim loại khó tách được đưa vào dung dịch sau chiết, trong khi ion kim loại dễ tách được đưa vào dung dịch giải chiết, do vậy thu được dung dịch sau chiết, dung dịch rửa chiết, dung dịch giải chiết với các ion kim loại khác nhau; mặt khác, pha hữu cơ thu được tải các ion kim loại được tách trực tiếp bằng dung dịch axit hoặc kiềm để thu được dung dịch kim loại nguyên chất hoặc dạng bùn. Giải pháp được sử dụng để tạo ra các hợp chất kim loại bằng việc kết tinh cô đặc hoặc kết tủa, hoặc để tạo các hợp chất kim loại đơn bằng chiết, trong khi dạng bùn được dùng để tạo hợp chất bằng cách lọc.

Quy trình tối ưu để chiết tách và tinh chế như sau:

(1) Dung môi chiết axit hữu cơ và dung môi nước $Mg(HCO_3)_2$ và/hoặc $Ca(HCO_3)_2$ được cho vào bình chiết cùng chiều, sau đó việc chiết được thực hiện theo một hoặc nhiều giai đoạn cùng chiều và/hoặc ngược chiều, trong khi các ion Mg và Ca trao đổi với ion hydro ở pha hữu cơ. Độ pH của pha này là 3-5. Sau giai đoạn lắng và tách ly, thu được ion Mg và /hoặc Ca chứa trong pha hữu cơ và nước thải; sau đó ion Mg và/hoặc Ca chứa trong pha hữu cơ được trộn với dung dịch kim loại chứa ion kim loại được chiết tách và tinh chế để thực hiện chiết sơ bộ trong một hoặc nhiều giai đoạn cùng chiều và/hoặc ngược chiều, khi ion kim loại được chiết ở pha hữu cơ. Sau khi lắng và tách ly, ion kim loại trong pha hữu cơ và pha nước có mang ion Mg và/hoặc Ca. Độ cân bằng pH của pha nước là 2,5-4,5.

(2) Pha hữu cơ thu được chứa ion kim loại được dùng để chiết tách và tinh chế dung dịch kim loại chứa 2 hoặc nhiều thành phần kim loại bao gồm dung dịch chứa pha hữu cơ. Sau nhiều giai đoạn chiết, đến quá trình rửa và giải chiết, ion kim loại khó chiết được đưa vào dung dịch sau chiết, trong khi đó ion kim loại dễ chiết đưa vào dung dịch giải chiết, sau đó thu được dung dịch sau chiết, nước thơm và dung dịch giải chiết với ion kim loại khác nhau.

Ngoài ra, pha hữu cơ thu được chứa ion kim loại được tách trực tiếp bằng dung môi axit hoặc kiềm để thu được dung dịch tinh khiết hoặc dạng bùn. Dung dịch được sử dụng để tạo sản phẩm hợp chất kim loại sau khi kết tinh hoặc kết tủa,

hoặc sản xuất sản phẩm hỗn hợp kim loại đơn bằng việc chiết, trong khi dạng bùn được dùng để sản xuất sản phẩm hỗn hợp thông qua quy trình lọc.

Các ion kim loại trong giải pháp kỹ thuật này ít nhất được chọn từ nhóm bao gồm lantan, xeri, praseodym, neodým, samarim, europi, gadolinit, tebi, dysprosi, holmi, erbi, tuli, yterbi, luteti, ytri, niken, coban, sắt, mangan, crôm, nhôm, vanadi, đồng và kẽm. Các thành phần kim loại thông thường sử dụng phải thuộc ít nhất một trong những thành phần được chọn từ nhóm bao gồm lantan, xeri, praseodym, neodým, samarim, europi, gadolinit, tebi, dysprosi, holmi, erbi, tuli, yterbi, luteti và ytri.

Dung môi chiết axit trong giải pháp kỹ thuật bao gồm dung môi chiết riêng rẽ hoặc hỗn hợp được chọn từ dung môi chiết axit phosphoric và dung môi chiết axit carboxylic, trong đó dung môi chiết được pha loãng bằng dung môi hữu cơ, và nồng độ là 0,5-2,0 mol/lít. Dung môi chiết axit là hệ đơn lẻ hoặc hỗn hợp mà các thành phần được chọn từ nhóm bao gồm P507, P204, P229, C272, C301, C302, axit béo, axit naphtenic và axit không đồng nhất.

Hàm lượng magie oxit và/hoặc canxi oxit trong dung dịch nước $Mg(HCO_3)_2$ và/hoặc $Ca(HCO_3)_2$ là 5-100g/l, trong đó hàm lượng tối ưu là 5-30g/l. Hàm lượng sắt và nhôm nhỏ hơn 5 ppm, trong khi kết quả tối ưu cho cả hai là ít hơn 2 ppm.

Một hoặc 2-20 giai đoạn chiết cùng chiều và/hoặc ngược chiều được sử dụng ở bước (1), trong khi tỷ lệ lưu lượng hoặc tỷ lệ pha của pha hữu cơ so với nước (gồm có dung dịch kim loại, dung dịch nước $Mg(HCO_3)_2$ và/hoặc $Ca(HCO_3)_2$, và các dung dịch nước khác) là 0,2-10:1 (O/A), thời gian trộn giai đoạn đơn: 3-30 phút và thời gian làm sạch: 5-60 phút. Nhiệt độ trong bình chiết là 20-50°C, nồng độ tổng ion kim loại trong pha hữu cơ là 0,05-0,3 mol/l và độ pH của nước tinh chất chứa ion magie hoặc/và ion canxi là 2,5- 4,5. Có hai cách trộn pha hữu cơ và pha nước: một là pha hữu cơ $Mg(HCO_3)_2$ và/hoặc $Ca(HCO_3)_2$ được trộn kỹ trước và sau đó trộn với dung dịch kim loại, cách khác là pha hữu cơ, $Mg(HCO_3)_2$ và/hoặc $Ca(HCO_3)_2$, và dung dịch ion kim loại được trộn trực tiếp.

Ở bước (1) của quá trình tối ưu, 1 đến 1,5 mol/l axit chiết và dung dịch nước $Mg(HCO_3)_2$ và/hoặc $Ca(HCO_3)_2$ bão hòa cùng với CO_2 được trộn để thực hiện chiết ở giai đoạn đơn lẻ hoặc giai đoạn 2-10 cùng chiều và/hoặc ngược chiều, trong khi đó tỷ lệ thể tích của pha hữu cơ thành pha nước (O/A) là 0,2-10:1, với thời gian trộn giai đoạn đơn 3-30 phút và thời gian tĩnh chế 5-30 phút. Pha hữu cơ với 0,15 đến 0,3 mol/l ion magie và/hoặc canxi và nước thải có độ pH là 2,4-4,5 có thể đạt được. Nước thải được quay về quá trình cacbonat hóa. Sau giai đoạn

đơn lẻ hoặc giai đoạn 2-10 cùng chiều và/hoặc ngược chiều được sử dụng trong phản ứng giữa pha hữu cơ với ion magie và/hoặc canxi và dung dịch kim loại 0,1-2,0 mol/l, trong khi tỷ lệ thể tích của pha hữu cơ sang pha nước (O/A) là 0,2-10:1, với thời gian trộn giai đoạn đơn lẻ 3-30 phút và thời gian tinh chế 5-30 phút. Các ion kim loại được chiết vào pha hữu cơ, sau đó được lắng, pha hữu cơ chứa 0,1-0,2 mol/l ion kim loại và pha nước sau chiết chứa các ion magie hoặc/và canxi với độ pH 2,5-4,5 là đạt được. Dung dịch kim loại 0,1-0,2 mol/l là dạng tinh chế trong quá trình chiết tách và tinh chế ở bước (2). Nhiệt độ trong bình chiết được điều chỉnh ở 20-50°C.

Pha hữu cơ của bước (2) được dùng để chiết tách và tinh chế dung dịch kim loại chứa 2 hoặc nhiều thành phần ion kim loại, trong đó có sử dụng 10-150 giai đoạn chiết phân đoạn, trong khi sử dụng 3-20 giai đoạn cùng chiều và/hoặc ngược chiều để tách. Tỷ lệ thể tích của pha hữu cơ sang pha nước (O/A) là 0,1-10:1, với thời gian trộn giai đoạn đơn lẻ 3-20 phút và thời gian tinh chế 5-30 phút. Nhiệt độ trong bình chiết được kiểm soát là 20-80°C.

Dung dịch kim loại nêu trên là dung dịch clo, dung dịch nitrat, dung dịch sulfat hoặc hỗn hợp của nó, với nồng độ kim loại là 0,1-1,8 mol/l.

Cacbon đioxit mà được giải phóng khỏi phản ứng giữa dung môi chiết axit hữu cơ và dung dịch nước magie bicacbonat và/hoặc canxi bicacbonat ở bước (1) được thu hồi và đưa trở lại để điều chế dung dịch nước Magie bicacbonat và/hoặc canxi bicacbonat.

Quy trình điều chế dung dịch nước magie bicacbonat và/hoặc canxi bicacbonat trong giải pháp kỹ thuật là để nung, hòa tan và cacbonat hóa khoáng chất magie và/hoặc canxi là một trong ít nhất được chọn từ nhóm bao gồm magie-zit, dolomit, magie cacbonat hoặc các loại khoáng chất khác.

Nung khoáng chất Mg và/hoặc Ca là các khoáng chất được nung từ 1-5 giờ ở nhiệt độ 700-1000°C. Quá trình hòa tan là cho nước vào magie oxit và/hoặc canxi oxit thu được sau khi nung để hòa tan tại 50-95°C trong vòng 0,5-5 giờ, theo tỷ lệ trọng lượng của chất lỏng so với chất rắn: 1-5:1 (được tính toán bằng trọng lượng nước và magie oxit và/hoặc canxi oxit), sau đó nước được bổ sung vào để tạo thành dạng bùn theo tỷ trọng của chất lỏng sang chất rắn: 10-200:1 (được tính toán bằng trọng lượng nước và magie oxit và/hoặc canxi oxit). Quá trình cacbonat hóa là bùn được cacbonat hóa bởi khí CO₂ sau khi hòa tan, với nhiệt độ phản ứng được kiểm soát ở 0-50°C và thời gian phản ứng 0,1-5 giờ. Dung

dịch nước tinh khiết magie bicacbonat và/hoặc canxi bicacbonat thu được bằng cách lọc.

Quy trình thứ hai để điều chế dung dịch nước magie bicacbonat theo giải pháp kỹ thuật là bổ sung nước vào magie oxit để hòa tan tại nhiệt độ 50-95°C trong 0,5-5 giờ, với tỷ lệ trọng lượng chất lỏng so với chất rắn: 1-5:1 (được tính toán bởi trọng lượng nước và magie oxit). Nước được thêm vào để tạo thành dạng bùn hoặc magie hydroxit và nước được trộn trực tiếp dựa theo tỷ lệ trọng lượng chất lỏng so với chất rắn: 10-200:1 (được tính toán bởi trọng lượng nước và magie oxit và/hoặc canxi oxit). Sau đó bùn được cacbonat hóa bằng khí CO₂, với nhiệt độ phản ứng tại 0-50°C và thời gian phản ứng 0,1-5 giờ. Dung dịch magie bicacbonat tinh khiết thu được bằng cách lọc.

Quy trình thứ ba để điều chế dung dịch nước magie bicacbonat trong giải pháp kỹ thuật là sử dụng muối magie như là nguyên liệu thô để điều chế dung dịch magie bicacbonat, và các bước cụ thể như sau:

Điều chế magie hydroxit: dung dịch muối magie hoặc muối magie rắn được hòa tan vào nước, sau đó hỗn hợp kiềm lỏng hoặc rắn có tính kiềm mạnh hơn magie hydroxit được thêm vào, sau khi phản ứng, thu được magie hydroxit dạng bùn, hoặc bánh magie hydroxit bằng cách lọc.

Điều chế dung dịch nước magie bicacbonat: magie hydroxit dạng bùn hoặc bánh lọc magie hydroxit từ bước (1) được trộn với nước sau đó được cacbonat hóa bằng khí CO₂ để tạo ra dung dịch nước magie bicacbonat.

Muối magie nói đến ở bước (1) ít nhất là một trong magie clorua và magie nitrat, và nồng độ của nó là 10-300 g/l (được tính toán theo magie oxit).

Dung dịch muối magie nói đến ở bước (1) ít nhất là một trong nhóm bao gồm dung dịch nước sau chiết chứa magie clorua và magie nitrat thu được từ quá trình chiết tách và làm sạch, nước muối và nước biển, và nồng độ của nó là 10-200 g/l (được tính toán bằng magie oxit).

Hợp chất kiềm nói đến ở bước (1) ít nhất là một trong nhóm chứa canxi hydroxit, natri hydroxit, kali hydroxit, canxi hydroxit thu được từ canxi oxit bằng việc chung giải chiết, và được trộn canxi hydroxit và magie hydroxit thu được từ đèn đốt dolomit bằng việc chung giải chiết.

Hợp chất kiềm nêu trên ở bước (1) là canxi hydroxit thu được từ canxi oxit bằng cách chung giải chiết hoặc trộn canxi hydroxit và magie hydroxit thu được từ dolomit nung qua bằng cách chung giải chiết.

Lượng hợp chất kiềm cho vào bước (1) là 1-1,5 lần khối lượng tính theo lý thuyết. Nhiệt độ phản ứng là 15-95⁰C, và thời gian phản ứng là 10-180 phút.

Trong quá trình trộn bùn magie hydroxit hoặc bánh lọc magie hydroxit với nước, tỷ trọng chất lỏng với chất rắn là 10-200:1 (được tính toán bằng trọng lượng nước và magie oxit). Nhiệt độ phản ứng được kiểm soát tại 0-35⁰C trong quá trình cacbonat hóa liên tục bằng khí CO₂, và dung dịch nước nguyên chất của magie bicacbonat thu được bằng cách lọc.

Quy trình điều chế nước magie bicacbonat ít nhất là một trong nhóm bao gồm canxi cacbonat, đá vôi, đá hoa cương và dolomit được phun bằng nước và cacbonat hóa bằng khí CO₂, sau đó thu được dung dịch nước magie bicacbonat bằng cách lọc.

Hiệu quả của sáng chế:

Dung dịch nước magie bicacbonat và/hoặc canxi bicacbonat được dùng làm chất cân bằng axit trong sáng chế này, để điều chỉnh cân bằng độ pH trong quá trình chiết tách và tinh chế kim loại mà có sử dụng dung môi chiết axit hữu cơ, cải thiện công suất chiết kim loại ở pha hữu cơ, và tăng nồng độ ion kim loại trong pha hữu cơ, cụ thể, các dung môi chiết axit hữu cơ như P507, P204, P272, P229, C301, C302, axit napthenic, đồng phân axit, v.v., dung dịch nước magie bicacbonat và/hoặc canxi bicacbonat, và dung dịch kim loại được trộn từng bước một hoặc trộn đồng thời để chiết sơ bộ. Các ion kim loại được chiết hầu hết ở pha hữu cơ, sau đó lắng, thu được giai đoạn nạp hữu cơ chứa các ion kim loại. Dung dịch sau phản ứng được dùng cho giai đoạn chiết tách và tinh chế cho nhiều dung dịch kim loại khác, và sau một vài giai đoạn chiết tách và làm sạch, sẽ thu được hợp chất kim loại đơn hoặc một vài kim loại được làm giàu. Dung dịch nước magie bicacbonat và/hoặc canxi bicacbonat đã sử dụng được điều chế bằng cách chung giải chiết, cacbonat dolomit hoặc cacbonat magie hoặc các khoáng chất khác, hoặc hỗn hợp bùn magie hydroxit với muối magie làm nguyên liệu thô và cacbonat hóa, hoặc nước phun vào ít nhất một trong các canxi cacbonat, đá vôi, đá hoa cương và dolomit được cacbonat hóa, trong đó hàm lượng tạp chất như silic, sắt, nhôm, v.v. là rất thấp, với việc không yêu cầu cao về độ tinh khiết của nguyên liệu thô canxi/magie và chi phí nguyên liệu thấp. Không cần thực hiện giai đoạn thứ ba trong khi chiết sơ bộ, chiết tách và làm sạch, điều này đảm bảo được chất lượng sản phẩm. Hơn nữa, không cần xà phòng hóa dung môi chiết hữu cơ bằng amoni và như vậy sẽ không tạo ra nước thải chứa amoni-nitơ (NH₃-N), điều này có thể loại bỏ nước thải ô nhiễm NH₃-N ra môi trường ngay từ giai đoạn ban đầu, làm

giảm đáng kể chi phí sản xuất kim loại và tiết kiệm được rất nhiều chi phí xử lý chất thải.

Ưu điểm chính của sáng chế là: (1) dung dịch nước magie bicacbonat và/hoặc canxi bicacbonat có độ tinh khiết cao được điều chế bằng các hợp chất magie hoặc/và canxi rắn là nguyên liệu thô được sử dụng để chiết sơ bộ pha hữu cơ. Không tạo ra pha thứ ba khi chiết sơ bộ, chiết tách và tinh chế, và không có nước thải chứa $\text{NH}_3\text{-N}$ hoặc nước thải có độ mặn cao; (2) dung dịch nước magie bicacbonat và/hoặc canxi bicacbonat được dùng để kiểm soát chính xác độ pH trong quá trình chiết tách kim loại, làm cho việc chiết tách kim loại được hoàn toàn hơn, như vậy tỷ lệ thu hồi đất hiếm cao hơn và tốc độ chảy dễ dàng được điều khiển chính xác; (3) magie được chứa dung dịch nước sau chiết và khí CO_2 từ quá trình chiết sơ bộ ở pha hữu cơ và khí CO_2 từ quá trình nung cacbonat kim loại và oxalat kim loại cũng như từ nồi hơi có thể được thu lại và sử dụng để điều chế dung dịch nước magie bicacbonat và/hoặc canxi bicacbonat. Như vậy, tài nguyên được tái sử dụng một cách hiệu quả để tránh thải ra nước thải ô nhiễm $\text{NH}_3\text{-N}$, nước thải có độ mặn cao và khí CO_2 ; (4) tiết kiệm được nhiều hóa chất và tránh thải ra nước thải, điều này làm giảm đáng kể chi phí sản xuất kim loại.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Các ví dụ dưới đây được đề cập để minh họa thêm các quy trình và ứng dụng của sáng chế. Phạm vi bảo hộ của sáng chế được xác định bởi các điểm yêu cầu bảo hộ mà không bị giới hạn bởi các ví dụ này.

Ví dụ 1

Magie được nung ở nhiệt độ $900\text{-}950^\circ\text{C}$ trong 2 giờ để thu được magie nung qua (Si: 3,2%, Fe: 0,8%, Al: 0,4%). Ở 80°C , magie được tôi bằng nước theo tỷ lệ chất lỏng - chất rắn là 2:1 (được tính toán bằng trọng lượng nước và magie oxit) trong 1 giờ, sau đó được trộn với nước theo tỷ lệ chất lỏng - chất rắn là 60:1 (được tính toán bằng trọng lượng nước và magie oxit). Sau đó, khí CO_2 (70 % thể tích) được dẫn vào và phản ứng trong 2 giờ ở nhiệt độ 15°C . Sau khi lọc, thu được dung dịch nước magie bicacbonat tinh khiết (MgO: 15,1 g/l, Fe: 1,8 ppm, Al: 1,6 ppm).

Dung dịch magie bicacbonat nêu trên, dung dịch sau chiết LaCl_3 và CeCl_3 (1,33 mol/l), và pha hữu cơ P507 (1,3 mol/l) được cho vào bình chiết sơ bộ 3 giai đoạn với tốc độ chảy tương ứng là 2,7 l/phút, 0,5 l/phút và 4 l/phút, để chiết cùng chiều với tỷ lệ lưu lượng (pha hữu cơ so với pha nước): 4:3,2, thời gian trộn: 30 phút, nhiệt độ trong bình chiết sơ bộ: 45°C , và thời gian lắng: 15 phút. Thu được

pha hữu cơ tải lantan và xeri đất hiếm khó chiết. Hàm lượng đất hiếm (tính toán theo REO, các phần sau cũng như vậy) là 0,165 mol/l. Đồng thời, thu được dung dịch nước sau chiết magie clorua, pH 3,5 và hàm lượng RE nhỏ hơn 0,001 mol/l. Dung dịch nước sau chiết $MgCl_2$ được biến đổi bằng kiềm để sản xuất $Mg(OH)_2$, sau đó cacbonat hóa để sản xuất $Mg(HCO_3)_2$ mà được đưa trở lại quá trình chiết sơ bộ. CO_2 thải ra trong quá trình chiết sơ bộ được thu hồi và quay lại để sản xuất dung dịch nước $Mg(HCO_3)_2$ bằng cách cacbonat hóa.

Pha hữu cơ tải 0,165 mol/l lantan và xeri được sử dụng trực tiếp để chiết phân đoạn dung dịch clorua kim loại hỗn hợp (REO: 1,48 mol/l, Pr: 7,2%) chứa La, Ce và Pr. Tỷ lệ lưu lượng chiết pha hữu cơ so với pha nước (tỷ lệ thể tích) là 2,2:1, thời gian trộn ở một giai đoạn là 4 phút, thời gian lắng là 15 phút, và nhiệt độ trong bình chiết là 30°C. Dung dịch giải chiết $PrCl_3$, dung dịch sau chiết $LaCl_3$ và $CeCl_3$ thu được sau 25 giai đoạn chiết, 28 giai đoạn rửa chiết và 7 giai đoạn chiết lại ngược chiều bằng 5 mol/l dung dịch HCl và chiết hồi lưu lại pha nước. Pr_6O_{11} /REO, Fe, Al và Mg trong dung dịch $PrCl_3$ tương ứng là 99,9%, 4,8 ppm, 3,7 ppm và 2,6 ppm. Nồng độ REO, Fe và Al trong dung dịch sau chiết $LaCl_3$ và $CeCl_3$ tương ứng là 1,33 mol/l, 2,5 ppm và 2,3 ppm. Một phần dung dịch sau chiết được dùng để chiết sơ bộ pha hữu cơ và phần khác là sản phẩm hoặc được dùng làm nguyên liệu thô để chiết tách lantan nguyên chất và xeri nguyên chất.

Sau 10 ngày hoạt động, không có pha thứ ba hoặc không có sự lắng đọng ở giai đoạn chiết sơ bộ và chiết phân đoạn. Nồng độ Fe ở pha hữu cơ chiết ngược nhỏ hơn 0,001 mol/l.

Ví dụ so sánh (magie oxit dạng bùn)

Magie được nung ở 900-950°C trong 2 giờ để thu được magie nung qua (Si: 3,2%, Fe: 0,8%, Al: 0,4%). Sau đó magie được trộn với nước. Hàm lượng magie oxit, Si, Fe và Al trong bùn tương ứng là 4,5 % trọng lượng, 0,143%, 0,036% và 0,018%.

Magie oxit dạng bùn nêu trên, dung dịch sau chiết $LaCl_3$ và $CeCl_3$ (1,32 mol/l), và pha hữu cơ P507 (1,3 mol/l) được cho vào bình chiết sơ bộ 5 giai đoạn ở tốc độ lưu lượng thấp tương ứng 1 l/phút, 0,5 l/phút và 4 l/phút, để chiết cùng chiều với tỷ lệ lưu lượng (pha hữu cơ/pha nước): 4:3,2, nhiệt độ trong bình chiết: 45°C, thời gian trộn: 40 phút và thời gian lắng: 15 phút. Thu được pha hữu cơ tải La và Ce đất hiếm khó chiết. Hàm lượng đất hiếm là 0,163 mol/l. Đồng thời, thu được dung dịch sau chiết $MgCl_3$, pH 3,5 và hàm lượng REO nhỏ hơn 0,006 mol/l.

Pha hữu cơ tải 0,163 mol/l La và Ce được sử dụng để chiết tách phân đoạn dung dịch clorua kim loại hỗn hợp (REO: 1,48 mol/l, Pr: 7,2%) chứa La, Ce và Pr. Tỷ lệ lưu lượng, pha hữu cơ/pha nước (tỷ lệ thể tích) là 2,2:1, thời gian trộn là 4 phút, thời gian lắng là 15 phút, và nhiệt độ trong bình chiết là 30°C. Thu được dung dịch giải chiết PrCl_3 và dung dịch sau chiết LaCl_3 và CeCl_3 sau 25 giai đoạn chiết, 28 giai đoạn rửa chiết, và 7 giai đoạn chiết ngược bằng 5 mol/l axit HCl và chiết hồi lưu lại pha nước. Pr_6O_{11} /REO, Fe, Al và Mg trong dung dịch PrCl_3 tương ứng là 99,9%, 5,3 ppm, 5,2 ppm và 2,8 ppm. Nồng độ của REO, Fe và Al trong dung dịch sau chiết LaCl_3 và CeCl_3 tương ứng là 1,32 mol/l, 3,8 ppm và 2,7 ppm. Một phần của dung dịch sau chiết được dùng để chiết sơ bộ pha hữu cơ, và phần khác là sản phẩm hoặc được sử dụng làm nguyên liệu thô để tách La và Ce nguyên chất.

Sau 10 ngày làm việc, 7,6kg pha thứ ba và 20,5kg chất lắng đọng được sinh ra trong quá trình chiết sơ bộ, nồng độ Fe trong pha hữu cơ chiết ngược đạt tới 0,02 mol/l.

Ví dụ 2

Đolomit được nung ở nhiệt độ 950-1000°C trong 1 giờ để thu được magie oxit và canxi oxit. Ở nhiệt độ 50°C, hỗn hợp được tôi bằng nước với tỷ lệ lỏng/rắn là 5:1 (được tính toán bằng trọng lượng nước và magie oxit và/hoặc canxi oxit) trong 5 giờ, và sau đó được trộn với nước với tỷ lệ lỏng/rắn là 190:1 (được tính toán theo trọng lượng nước, magie oxit và canxi oxit). Sau đó, khí CO_2 (30 % thể tích) được dẫn vào ở nhiệt độ 25°C và phản ứng trong 2 giờ. Sau khi lắng và lọc, thu được dung dịch tinh khiết magie bicacbonat và canxi bicacbonat ($\text{MgO} + \text{CaO}$: 5,0 g/l, Fe: 1,2 ppm, Al: 0,6 ppm).

Dung dịch magie bicacbonat và canxi bicacbonat, pha hữu cơ hỗn hợp (1,5 mol/l) P204 (40%) và P507, và dung dịch lantan nitrat $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ (0,72 mol/l) được cho vào bình chiết sơ bộ 4 giai đoạn với tốc độ chảy 165 l/phút, 60 l/phút, 15 l/phút tương ứng để chiết cùng chiều với tỷ lệ lưu lượng (pha hữu cơ/pha nước): 0,39:1, nhiệt độ trong bình chiết sơ bộ: 20°C, thời gian trộn một giai đoạn: 30 phút, và thời gian lắng: 15 phút. Thu được pha hữu cơ tải với 0,178 mol/l ion lantan và dung dịch nước sau chiết có độ pH là 4,5.

Pha hữu cơ tải được dùng trực tiếp để chiết phân đoạn dung dịch lantan nitrat và xeri nitrat với nồng độ ion kim loại 1,0 mol/l. Tỷ lệ lưu lượng là 4:1 (pha hữu cơ: pha nước), thời gian trộn của một giai đoạn là 5 phút, thời gian lắng là 20 phút, và nhiệt độ trong bình chiết là 30°C. Thu được dung dịch giải chiết xeri

nitrat (độ tinh khiết: 99,95%) và dung dịch sau chiết lantan nitrat (độ tinh khiết 99,9%) sau 48 giai đoạn chiết phân đoạn, 10 giai đoạn và chiết hồi lưu lại pha hữu cơ và ngược chiều bằng 5 mol/l dung dịch axit nitric.

Ví dụ 3

Magie được tôi bằng nước ở 95°C trong 0,5 giờ và sau đó được trộn với nước theo tỷ lệ chất lỏng/chất rắn là 50:1 (tính toán theo khối lượng nước và magie). Sau đó khí CO₂ (90 % thể tích) được dẫn vào ở 15°C và phản ứng trong 3 giờ. Thu được dung dịch nguyên chất magie bicacbonat (MgO: 18,2 g/l, Fe: 4,5 ppm, Al: 3,2 ppm) sau khi lắng và lọc.

Dung dịch nước magie bicacbonat, pha hữu cơ 1,5 mol/l P204, và dung dịch coban sulfat (CoSO₄) 0,1 mol/l (bao gồm 1% niken) được cho vào bình chiết sơ bộ 4 giai đoạn với tốc độ dòng chảy 34 l/phút, 50 l/phút và 100 l/phút tương ứng, để chiết cùng chiều với tỷ lệ lưu lượng: 0,37:1, nhiệt độ trong bình chiết sơ bộ: 25°C, thời gian trộn cho một giai đoạn: 9 phút, và thời gian lắng: 20 phút. Thu được pha hữu cơ tải với 0,198 mol/l ion coban và dung dịch nước sau chiết magie sulfat với độ pH là 4,5.

Pha hữu cơ tải với các ion coban được rửa bằng 0,1 mol/l axit HCl qua 5 giai đoạn, và được chiết ngược bằng 2 mol/l axit HCl thông qua 4 giai đoạn. Thời gian trộn cho một giai đoạn là 4 phút và thời gian lắng là 13 phút. Thu được dung dịch coban clorua (CoCl₂). Sau đó lượng axit oxalic bằng 1,25 lần so với lý thuyết được cho vào coban kết tủa để thu được coban oxalat. Coban oxalat được nung ở nhiệt độ 850 - 900°C trong 2 giờ để thu được sản phẩm coban oxit.

Ví dụ 4

Dolomit, đá hoa cương và canxi cacbonat được cacbonat hóa ở 25°C bằng việc phun nước và dẫn khí CO₂ (99 vt%) đồng thời. Dung dịch nước tinh khiết canxi bicacbonat (CaO: 11g/l, Fe: 0,5 ppm, Al: 0,6 ppm) có thể thu được sau khi lắng và lọc.

Dung dịch nước magie bicacbonat, pha hữu cơ 0,7 mol/l axit naphtenic và dung dịch ytri clorua 1,35 mol/l được cho vào bình chiết sơ bộ với tốc độ dòng chảy 16,2 l/phút, 10 l/phút và 1,5 l/phút tương ứng, để chiết cùng chiều. Tỷ lệ lưu lượng là 0,69:1, thời gian trộn của một giai đoạn là 10 phút, nhiệt độ trong bình chiết là 25°C, và thời gian lắng là 20 phút. Sau đó, thu được pha hữu cơ chứa ytri (với 0,20 mol/l REO) và dung dịch nước sau chiết canxi clorua (độ pH: 5,8).

Pha hữu cơ tải được sử dụng trực tiếp để chiết tách và tinh chế dung dịch clorua đất hiếm (chứa 1,45 mol/l REO và bao gồm ytri, holmi, erbi, thuli, yterbi và luteti). Dung dịch sau chiết chứa 99,9% ytri oxit và dung dịch giải chiết chứa clorua của holmi, erbi, thuli, yterbi và luteti thu được sau 70 giai đoạn chiết phân đoạn (tỷ lệ lưu lượng (pha hữu cơ tải/pha nước chứa đất hiếm): 1:1, nhiệt độ trong bể: 40°C, thời gian trộn cho một giai đoạn: 5 phút, thời gian lắng: 20 phút), 20 giai đoạn chiết hồi lưu lại pha nước và ngược chiều bằng 5 mol/l HCl. Sản phẩm làm giàu có thể được chiết tách và tinh chế tiếp để thu được từng loại đất hiếm.

Ví dụ 5

Magie cacbonat được nung ở 750-850°C trong 5 giờ để thu được magie nung qua. Ở 80°C, magie được tôi bằng nước với tỷ lệ chất lỏng/chất rắn là 1:1 (được tính bằng trọng lượng nước và magie) trong 5 giờ, sau đó được trộn với nước theo tỷ lệ chất lỏng/chất rắn là 40:1 (được tính bằng trọng lượng nước và magie). Sau đó khí CO₂ (90 % thể tích) được dẫn vào ở 20°C và phản ứng trong 30 phút. Dung dịch nước tinh khiết magie bicacbonat (MgO: 24g/l, Fe: 2,1 ppm, Al: 1,2 ppm) thu được sau khi lắng và lọc.

Pha hữu cơ P204 1,5 mol/l được thêm vào bình trộn lắng giai đoạn thứ nhất với tốc độ lưu lượng 10 l/phút, dung dịch nước magie bicacbonat được cho vào bình trộn lắng giai đoạn thứ ba với tốc độ 5 l/phút và dung dịch đất hiếm sulfat chứa 0,30 mol/l lantan, xeri, prazeđim và neodým được cho vào bình trộn lắng giai đoạn thứ năm với tốc độ 6,5 l/phút. Sau 5 giai đoạn chiết sơ bộ ngược chiều (thời gian trộn mỗi giai đoạn: 4 phút, thời gian lắng: 15 phút và nhiệt độ trong bình chiết: 35°C) và một giai đoạn lắng, thu được pha hữu cơ tải chứa lantan, xeri, prazeđi và neodým (hàm lượng REO là 0,193 mol/l). Độ pH của nước chứa magie sulfat là 1.

Pha hữu cơ tải chứa lantan, xeri, prazeđi và neodým được chiết hồi lưu lại pha nước ngược dòng (8 giai đoạn) để thu được dung dịch nitrat của hỗn hợp đất hiếm (chứa lantan, xeri, prazeđi và neodým) sau đó được cô đặc và kết tinh để thu được sản phẩm nitrat của lantan, xeri, prazeđi và neodým với 46 % trọng lượng REO.

Ví dụ 6

Dung dịch nước magie bicacbonat (MgO: 12g/l) và 0,98 mol/l axit naphthenic được cho vào bình chiết cùng chiều giai đoạn thứ nhất với tốc độ lưu lượng 15,8 l/phút và 10 l/phút tương ứng, dung dịch hỗn hợp sulfat đất hiếm 0,21 mol/l (bao gồm lantan, xeri, prazeđi, neodým, samari, europi, gadoli, tecbi,

dyprosi, v.v.) vào bình chiết ngược chiều thứ 10. Sau 5 giai đoạn cùng chiều và 10 giai đoạn chiết sơ bộ ngược chiều (tỷ lệ lưu lượng (pha hữu cơ: pha nước): 0,33:1, thời gian trộn của một giai đoạn chiết cùng chiều: 10 phút, thời gian trộn của một giai đoạn ngược chiều: 3 phút, thời gian lắng: 15 phút và nhiệt độ trong bình chiết: 50°C), thu được pha hữu cơ tải chứa đất hiếm, hàm lượng REO là 0,30 mol/l. Trong khi đó, thu được dung dịch nước sau chiết magie sulfat (độ pH: 5,5).

Pha hữu cơ tải được rửa ngược chiều bằng 0,1 mol/l HCl (3 giai đoạn) sau đó chiết hồi lưu lại ngược chiều (5 giai đoạn) để thu được dung dịch clorua của hỗn hợp đất hiếm 1,65 mol/l sau đó được cô đặc và kết tinh để thu được sản phẩm hỗn hợp đất hiếm (hàm lượng REO: 46 % trọng lượng).

Ví dụ 7

176 lít dung dịch nước canxi bicacbonat (CaO: 100g/l, Fe: 2,5 ppm, Al: 1,6 ppm), 1000 lít axit béo 0,8 mol/l và 126 lít dung dịch samari clorua 1,6 mol/l được đưa vào bình chiết một giai đoạn. Tỷ lệ pha là 3,3:1, thời gian trộn là 30 phút, nhiệt độ trong bình là 25°C, và thời gian lắng là 60 phút. Thu được pha hữu cơ tải chứa đất hiếm (hàm lượng đất hiếm là 0,20 mol/l), cũng như dung dịch nước sau chiết canxi clorua với độ pH là 5,2.

Pha hữu cơ tải được chiết lại ngược chiều trực tiếp bằng 4,5 mol/l axit nitric (6 giai đoạn) để thu được dung dịch samari nitrat 1,36 mol/l mà sau đó được cô đặc và kết tinh để thu được sản phẩm samari nitrat (hàm lượng REO là 45 % trọng lượng).

Ví dụ 8

Dung dịch nước magie bicacbonat (MgO: 15,6 g/l, Fe: 1,5 ppm, Al: 0,6 ppm), pha hữu cơ hỗn hợp của P507 1,3 mol/l và C272 (P507: 70 % thể tích) và dung dịch thuli clorua (1,26 mol/l) được cho vào bình chiết sơ bộ 4 giai đoạn để chiết cùng chiều ở tốc độ lưu lượng là 3,4 l/phút, 5,6 l/phút và 0,68 l/phút tương ứng. Tỷ lệ lưu lượng là 1,44:1, thời gian trộn mỗi giai đoạn là 4 phút, nhiệt độ trong bình là 30°C, và thời gian lắng là 15 phút. Sau đó, thu được pha hữu cơ tải chứa thuli và yterbi, cũng như dung dịch nước sau chiết magie clorua với độ pH là 2.

Pha hữu cơ tải chứa thuli và yterbi (REO: 0,152 mol/l) được dùng trực tiếp để chiết tách và tinh chế dung dịch thuli, yterbi và luleti clorua (1,35 mol/l) bằng 56 giai đoạn chiết phân đoạn với tỷ lệ lưu lượng là 10:1; sau đó được chiết hồi lưu lại pha nước và ngược chiều bằng axit HCl (15 giai đoạn). Tỷ lệ pha (hữu cơ: nước) là 2:1, thời gian trộn của một giai đoạn là 5 phút, thời gian lắng là 15 phút

và nhiệt độ trong bình là 45°C. Sau đó, thu được dung dịch sau chiết thuli clorua và yterbi clorua và dung dịch giải chiết luteti clorua 99,9%.

286 kg canxi hydroxit (CaO 75%) được cho vào 10m³ dung dịch magie clorua thu được (MgO: 12,8g/l). Phản ứng cuối cùng ở 25°C và khuấy trong 120 phút để thu được magie hydroxit dạng bùn. Khí CO₂ thải ra từ quá trình chiết sơ bộ được dẫn vào bùn này và khuấy trong 2 giờ để cacbonat hóa. Thu được dung dịch magie bicacbonat tinh khiết sau khi lọc, và sau đó được quay trở lại để chiết sơ bộ.

Ví dụ 9

Dung dịch nước canxi bicacbonat (CaO: 25,5 g/l, Fe: 1,5 ppm, Al: 0,8 ppm) bão hòa cùng với cacbon đioxit và pha hữu cơ P507 (1,5 mol/l) được đưa vào bình chiết sơ bộ 3 giai đoạn để chiết cùng chiều với tốc độ lưu lượng là 7,5 l/phút và 10 l/phút tương ứng, với tỷ lệ lưu lượng là 1,33:1, để thu được pha hữu cơ tải chứa hàm lượng canxi là 0,33 mol/l, và nước thải có pH bằng 5. Sau đó dung dịch prazedi clorua (1,86 mol/l) được cho vào pha hữu cơ tải chứa các ion canxi để chiết ngược chiều 4 giai đoạn ở tốc độ lưu lượng: 1,0 l/phút, với tỷ lệ lưu lượng: 10:1, thời gian trộn một giai đoạn: 4 phút, và thời gian lắng: 15 phút, để thu được pha hữu cơ tải với các ion prazedi (REO 0,185 mol/l) và dung dịch nước sau chiết canxi clorua có độ pH là 4.

Pha hữu cơ tải chứa prazedi (REO 0,185 mol/l) được dùng trực tiếp để chiết tách và tinh chế dung dịch prazedi clorua và neodým clorua (2,0 mol/l, Pr: 20%). Sử dụng chiết phân đoạn 150 giai đoạn, với tỷ lệ dòng chảy là 9:1, sau đó dung dịch sau chiết prazedi clorua 99,9% và dung dịch giải chiết neodým clorua 99,95% thu được là sản phẩm sau chiết lại ngược chiều 12 giai đoạn bằng 5,5 mol/l dung dịch HCl và chiết ngược dòng dạng nước, với tỷ lệ lưu lượng hỗn hợp là 3:1, thời gian trộn cho một giai đoạn là 5 phút, thời gian lắng là 15 phút và nhiệt độ trong bình chiết là 35°C.

Ví dụ 10

Dung dịch nước magie bicacbonat (MgO: 20,5 g/l, Fe: 1,2 ppm, Al: 0,8 ppm) và pha hữu cơ P204 (1,5 mol/l) được cho vào bình chiết sơ bộ 2 giai đoạn để chiết cùng chiều ở tốc độ lưu lượng là 6,2 l/phút và 10 l/phút, với tỷ lệ lưu lượng là 1,6:1, để thu được pha hữu cơ tải với hàm lượng magie là 0,3 mol/l và nước thải có pH bằng 4,5. Sau đó dung dịch xeri clorua (1,56 mol/l) được cho vào pha hữu cơ tải chứa magie để chiết ngược chiều 4 giai đoạn ở tốc độ lưu lượng 1,16 l/phút, với tỷ lệ lưu lượng: 8,6:1, thời gian trộn cho một giai đoạn: 4 phút, và thời gian

lắng: 15 phút, để thu được pha hữu cơ tải với xeri (REO 0,18 mol/l) và dung dịch nước sau chiết magie clorua với độ pH là 2,5.

Pha hữu cơ tải chứa xeri (REO 0,18 mol/l) được dùng trực tiếp để chiết tách và tinh chế dung dịch xeri clorua và prazedi clorua (1,67 mol/l, Pr_6O_{11} 26%). Chiết phân đoạn 60 giai đoạn (32 giai đoạn chiết, 28 giai đoạn rửa chiết) được sử dụng, với tỷ lệ lưu lượng là 8:1. Sau đó, dung dịch sau chiết xeri clorua 99,5% và dung dịch giải chiết prazedi clorua 99,95% thu được là các sản phẩm thông qua chiết lại ngược chiều 10 giai đoạn bằng 5,5 mol/l dung dịch HCl và chiết hồi lưu lại pha nước, với tỷ lệ lưu lượng hỗn hợp là 4:1, thời gian trộn một giai đoạn là 5 phút, thời gian lắng 15 phút và nhiệt độ trong bình chiết là 35°C.

Dung dịch magie clorua (MgO : 103 g/l, 2,58 mol/l) 2,5M³ thu được được cho vào hỗn hợp của canxi hydroxit (67%) và magie hydroxit (33%) thu được từ việc tôi 750 kg dolomit nung qua và sau đó khuấy đều ở nhiệt độ 55°C trong 60 phút, sau đó thu được bánh magie hydroxit sau khi lọc. Bánh magie hydroxit này được trộn với nước theo tỷ lệ lỏng/rắn là 45:1 (được tính bằng trọng lượng nước và magie), sau đó khí CO_2 (90 % thể tích) được dẫn vào cùng với việc khuấy đều trong 1 giờ để phản ứng cacbonat hóa ở nhiệt độ 20°C. Sau khi lọc, thu được dung dịch nước magie bicacbonat nguyên chất cùng với hàm lượng magie là 20,5 g/l, sau đó đưa trở lại quá trình chiết sơ bộ.

Ví dụ 11

Magie hydroxit được pha loãng bằng nước thải sinh ra ở ví dụ 9 với độ pH là 5 với tỷ lệ lỏng/rắn là 60:1 (được tính bằng trọng lượng nước và magie). Sau đó khí CO_2 (90 % thể tích) được dẫn vào để phản ứng trong 5 giờ ở 0°C. Dung dịch magie bicacbonat (MgO : 15,2 g/l, Fe: 0,8 ppm, Al: 1,6 ppm) dạng nước tinh khiết thu được sau khi lắng và lọc.

Dung dịch nước magie bicacbonat (MgO : 15,2 g/l) nêu trên, pha hữu cơ P204 (0,5 mol/l) và dung dịch nhôm sulfat (0,25 mol/l) được cho vào bình chiết sơ bộ để chiết cùng chiều 3 giai đoạn với thời gian trộn: 30 phút, thời gian lắng: 20 phút, nhiệt độ trong bình chiết sơ bộ: 45°C, để thu được pha hữu cơ tải chứa nhôm với hàm lượng 0,06 mol/l và dung dịch nước sau chiết magie sulfat.

Pha hữu cơ tải chứa ion nhôm (Al) được dùng trực tiếp để chiết tách và tinh chế dung dịch nhôm sulfat chứa sắt (tỷ lệ phân tử gam Fe là 3,5%) có nồng độ ion kim loại là 0,3 mol/l, với tỷ lệ lưu lượng của pha hữu cơ sang pha nước: 1:3, thời gian trộn cho một giai đoạn: 5 phút, thời gian lắng 15 phút, nhiệt độ trong bình chiết là 35°C; sau đó nhôm sulfat tinh khiết thu được là sản phẩm sau 6 giai đoạn

chiết và 4 giai đoạn rửa chiết bằng 0,5 mol/l axit sulfuric loãng, trong đó hàm lượng ion sắt nhỏ hơn 20 ppm.

Ví dụ 12

Dung dịch magie clorua (5,0 mol/l, MgO 200 g/l) được cho vào dung dịch 30% NaOH với tỷ lệ phân tử gam Na/Mg là 1 trong 25 phút phản ứng ở 20°C, để thu được magie hydroxit dạng bùn nhão, sau đó được lọc để thu được bánh magie hydroxit. Bánh magie hydroxit này được trộn với nước theo tỷ lệ lỏng/rắn là 30:1 (tính toán vào trọng lượng nước và magie), sau đó khí CO₂ được dẫn vào để cacbonat hóa liên tục ở 25°C. Thu được dung dịch nước magie bicacbonat (MgO: 30g/l, Fe: 0,3 ppm, Al: 0,4 ppm) sau khi lọc.

Dung dịch nước magie bicacbonat (MgO: 30g/l) nêu trên, pha hữu cơ P204 (1,0 mol/l) và dung dịch nhôm sulfat (0,18 mol/l) được cho vào bình chiết sơ bộ để chiết cùng chiều 3 giai đoạn với thời gian trộn: 30 phút, thời gian lắng: 20 phút, nhiệt độ trong bình chiết sơ bộ: 45°C, để thu được pha hữu cơ tải chứa nhôm với hàm lượng 0,12 mol/l và dung dịch nước sau chiết magie sulfat.

Pha hữu cơ tải chứa ion Al được dùng trực tiếp để chiết tách và tinh chế dung dịch vanadi sulfat bao gồm nhôm (Al: 10,5%) có nồng độ ion kim loại là 0,2 mol/l, với tỷ lệ lưu lượng của chất hữu cơ so với pha nước là 1:1, thời gian trộn cho một giai đoạn 5 phút, thời gian lắng 15 phút, nhiệt độ trong bình chiết 40°C, sau đó thu được natri metavanadat là sản phẩm sau 6 giai đoạn chiết, 6 giai đoạn rửa chiết bằng 0,5 mol/l axit sulfuric loãng và 10 giai đoạn chiết ngược bằng 2 mol/l natri hydroxit, trong đó hàm lượng nhôm thấp hơn 10 ppm.

Ví dụ 13

Bột canxi oxit được hòa tan bằng nước với tỷ lệ lỏng/rắn là 2,5:1 (được tính bằng trọng lượng nước và canxi oxit) trong 60 phút ở 80°C để thu được bùn canxi hydroxit, sau đó nước biển được thêm vào bằng tỷ lệ phân tử gam Ca/Mg là 1,2:1 trong 60 phút phản ứng ở 25°C để thu được bùn magie hydroxit mà sau đó được lọc để thu được bánh magie hydroxit. Bánh magie hydroxit được trộn với nước theo tỷ lệ lỏng/rắn là 50:1 (được tính bằng trọng lượng nước và magie), sau đó khí CO₂ được dẫn vào để cacbonat hóa liên tục ở 20°C. Dung dịch nước magie bicacbonat (MgO: 18,6 g/l, Fe: 1,7 ppm, Al: 0,3 ppm) thu được sau khi lọc.

Dung dịch nước magie bicacbonat (MgO: 18,6 g/l) nêu trên, pha hữu cơ P204 (1,0 mol/l) và dung dịch đồng sulfat (0,22 mol/l) được cho vào bình chiết sơ bộ để chiết cùng chiều 4 giai đoạn với thời gian trộn: 30 phút, thời gian lắng: 30

phút, nhiệt độ trong bình chiết sơ bộ: 35°C , để thu được pha hữu cơ tải chứa đồng với hàm lượng 0,11 mol/l và dung dịch nước sau chiết magie sulfat.

Pha hữu cơ tải chứa ion đồng được dùng trực tiếp để chiết tách và tinh chế dung dịch đồng sulfat chứa kẽm (tỷ lệ phân tử gam kẽm là 26,5%) có hàm lượng ion kim loại là 0,3 mol/l, với tỷ lệ lưu lượng pha hữu cơ/nước: 2:1, thời gian trộn cho một giai đoạn 5 phút, thời gian lắng 15 phút, nhiệt độ trong bình chiết 30°C ; sau đó dung dịch sau chiết đồng sulfat 99,9% và dung dịch giải chiết kẽm clorua 99,95% thu được là sản phẩm sau 8 giai đoạn chiết, 7 giai đoạn tinh chế bằng 0,3 mol/l axit sulfuric loãng và 6 giai đoạn chiết ngược chiều bằng 4mol/l dung dịch hydro clorua.

Ví dụ 14

Bột canxi oxit được hòa tan bằng nước với tỷ lệ lỏng/rắn là 2,5:1 (được tính bằng trọng lượng nước và canxi oxit) trong 60 phút ở 80°C để thu được bùn canxi hydroxit, sau đó cho nước biển vào với tỷ lệ phân tử gam Ca/Mg là 1,2:1 trong 60 phút phản ứng ở 25°C để thu được bùn magie hydroxit mà sau đó được lọc để thu được bánh magie hydroxit. Bánh magie hydroxit này được trộn với nước theo tỷ lệ lỏng/rắn là 60:1 (được tính bằng trọng lượng nước và magie), sau đó khí CO_2 được dẫn vào để cacbonat hóa liên tục ở 20°C . Dung dịch nước magie bicacbonat (MgO : 18,6 g/l, Fe: 1,7 ppm, Al: 0,3 ppm) thu được sau khi lọc.

Dung dịch nước magie bicacbonat (MgO : 18,6 g/l) nêu trên, pha hữu cơ P204 (1,0 mol/l) và dung dịch đồng sulfat (0,25 mol/l) được thêm vào bình chiết sơ bộ để chiết cùng chiều 4 giai đoạn với thời gian trộn: 30 phút, thời gian lắng: 30 phút, nhiệt độ trong bình chiết sơ bộ: 35°C , để thu được pha hữu cơ tải chứa đồng với hàm lượng 0,11 mol/l và dung dịch nước sau chiết magie sulfat.

Pha hữu cơ tải chứa ion đồng được dùng trực tiếp để chiết tách và tinh chế dung dịch đồng sulfat chứa kẽm (tỷ lệ phân tử gam Zn là 26,5%) có nồng độ ion kim loại 0,3 mol/l, với tỷ lệ lưu lượng chất hữu cơ/nước là 2:1, thời gian trộn cho một giai đoạn 5 phút, thời gian lắng 15 phút, nhiệt độ trong bình chiết 30°C ; sau đó, dung dịch sau chiết 99,9% đồng sulfat và dung dịch giải chiết 99,95% kẽm clorua thu được là sản phẩm sau 8 giai đoạn chiết, 7 giai đoạn rửa chiết bằng 0,3 mol/l axit sulfuric loãng và 6 giai đoạn chiết lại bằng 4 mol/l dung dịch hydro clorua.

Ví dụ 15

Dung dịch nước magie bicacbonat (MgO : 20,5 g/l, Fe: 1,2 ppm, Al: 0,8 ppm) bão hòa cùng với cacbon đioxit và pha hữu cơ P204 (1,5 mol/l) được cho

vào bình chiết sơ bộ 2 giai đoạn ở tốc độ lưu lượng 6,2 l/phút và 10 l/phút tương ứng, để chiết cùng chiều với tỷ lệ lưu lượng là 1,6:1, để thu được pha hữu cơ tải với hàm lượng magie là 0,3 mol/l và nước thải có pH bằng 4,5; sau đó dung dịch lantan sulfat và xeri sulfat (0,31 mol/l) được cho vào pha hữu cơ tải magie để chiết cùng chiều 4 giai đoạn ở tốc độ lưu lượng 6 l/phút, với tỷ lệ lưu lượng: 0,82:1, thời gian trộn cho một giai đoạn: 4 phút, thời gian lắng: 15 phút, để thu được pha hữu cơ tải lantan và xeri (REO 0,185 mol/l) và dung dịch nước sau chiết magie sulfat với pH bằng 2,0.

1,36 mol/l dung dịch lantan nitrat và xeri nitrat thu được sau 6 giai đoạn chiết lại ngược chiều bằng 4,5 mol/l axit nitric trực tiếp từ pha hữu cơ tải, sau đó được cô đặc và kết tinh để thu được sản phẩm lantan nitrat và xeri nitrat (REO 45 % trọng lượng).

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp chiết tách và tinh chế kim loại, phương pháp này bao gồm các bước sau:

(1) đưa dung môi chiết axit hữu cơ là pha hữu cơ và dung dịch nước magie bicacbonat và/hoặc canxi bicacbonat là pha nước vào bình chiết một cách đồng thời, sau đó thực hiện chiết theo một hoặc nhiều giai đoạn cùng chiều và/hoặc ngược chiều, nhờ đó các ion magie và/hoặc các ion canxi từ magie bicacbonat và/hoặc canxi bicacbonat được trao đổi với các ion hydro ở pha hữu cơ, độ pH cân bằng của pha nước nằm trong khoảng từ 3 đến 5, sau khi lắng và tách pha, thu được pha hữu cơ chứa các ion magie và/hoặc canxi và dung dịch nước thải; sau đó pha hữu cơ chứa các ion magie và/hoặc canxi được trộn với dung dịch chứa các kim loại cần được tách và tinh chế để thu được hỗn hợp, hỗn hợp này được chiết sơ bộ theo một hoặc nhiều giai đoạn cùng chiều và/hoặc ngược chiều, nhờ đó các ion kim loại từ các kim loại được chiết vào pha hữu cơ, sau khi lắng và tách pha, thu được pha hữu cơ tải các ion kim loại cũng như dung dịch nước sau chiết chứa các ion magie và/hoặc canxi, độ pH cân bằng của pha nước nằm trong khoảng từ 2,5 tới 4,5;

(2) sử dụng pha hữu cơ tải các ion kim loại thu được ở bước (1) để chiết tách và tinh chế dung dịch kim loại chứa hai hoặc nhiều loại ion kim loại mà bao gồm các ion kim loại có trong pha hữu cơ nêu trên, sau nhiều giai đoạn chiết, rửa chiết và giải chiết, sau đó thu được dung dịch sau chiết, dung dịch rửa chiết và dung dịch giải chiết chứa các ion kim loại, trong đó các ion kim loại trong dung dịch sau chiết, dung dịch rửa chiết và dung dịch giải chiết là khác nhau;

hoặc theo cách khác, giải chiết trực tiếp pha hữu cơ tải các ion kim loại thu được bằng dung dịch axit hoặc kiềm để thu được dung dịch hoặc dạng bùn kim loại đã được tinh chế; sau đó dung dịch kim loại đã được tinh chế này được dùng để sản xuất các sản phẩm hợp chất kim loại bằng cách kết tinh cô đặc hoặc làm kết tủa, hoặc để sản xuất sản phẩm hợp chất của một kim loại duy nhất bằng cách tiếp tục chiết tách và tinh chế, trong khi đó dạng bùn được lọc để sản xuất sản phẩm hợp chất.

2. Phương pháp chiết tách và tinh chế kim loại theo điểm 1, trong đó các ion kim loại nêu trên được chứa trong pha hữu cơ là ít nhất một ion được chọn từ nhóm chỉ bao gồm lantan, xeri, praseodym, neodým, samari, europi, gadolini, tebi, dysprosi,

holmi, erbi, tuli, yterbi, luteti, ytri, niken, coban, sắt, mangan, crôm, nhôm, vanadi, đồng và kẽm.

3. Phương pháp chiết tách và tinh chế kim loại theo điểm 1, trong đó các ion kim loại nêu trên được chứa trong pha hữu cơ là ít nhất một ion được chọn từ nhóm chỉ bao gồm lantan, xeri, praseodym, neodým, samari, europi, gadolini, tecbi, dyprosi, holmi, erbi, tuli, yterbi, luteti và ytri.

4. Phương pháp chiết tách và tinh chế kim loại theo điểm 1, trong đó dung môi chiết axit hữu cơ là một hoặc nhiều loại được chọn từ các dung môi chiết axit phosphoric và dung môi chiết axit carboxylic, trong đó dung môi chiết được pha loãng bằng dung môi hữu cơ, và nồng độ của dung môi chiết nằm trong khoảng từ 0,5 đến 2,0 mol/l.

5. Phương pháp chiết tách và tinh chế kim loại theo điểm 1, trong đó dung môi chiết axit hữu cơ bao gồm một hoặc nhiều loại được chọn từ nhóm chỉ bao gồm 2-ethylhexyl 2-ethylhexyl phosphat, axit đi-(2-ethylhexyl)phosphoric, axit bis-(2-ethylhexyl)phosphoric, axit đi(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic, axit bis(2,4,4-trimethylpentyl) đitiophosphinic, axit bis(2,4,4-trimethylpentyl) monothiophosphinic, axit béo, axit naphtenic và axit hỗn tạp.

6. Phương pháp chiết tách và tinh chế kim loại theo điểm 1, trong đó hàm lượng magie oxit và/hoặc canxi oxit trong dung dịch nước magie bicacbonat và/hoặc canxi bicacbonat nêu trên nằm trong khoảng từ 5 đến 100 g/l, hàm lượng sắt và nhôm trong cùng dung dịch nhỏ hơn 5 ppm tương ứng.

7. Phương pháp chiết tách và tinh chế kim loại theo điểm 1, trong đó hàm lượng magie oxit và/hoặc canxi oxit trong dung dịch nước magie bicacbonat và/hoặc canxi bicacbonat nêu trên nằm trong khoảng từ 5 đến 30 g/l, hàm lượng sắt và nhôm trong cùng dung dịch nhỏ hơn 2 ppm tương ứng.

8. Phương pháp chiết tách và tinh chế kim loại theo điểm 1, trong đó việc chiết cùng chiều và/hoặc ngược chiều một giai đoạn hoặc 2-20 giai đoạn được sử dụng ở bước chiết (1), trong đó tỷ lệ lưu lượng thể tích hoặc tỷ lệ pha của pha hữu cơ so

với pha nước nằm trong khoảng từ 0,2 đến 10:1 (O/A), thời gian trộn một giai đoạn nằm trong khoảng từ 3 đến 30 phút, thời gian lắng nằm trong khoảng từ 5 đến 60 phút, nhiệt độ trong bình chiết nằm trong khoảng từ 20 đến 50°C, nồng độ tổng ion kim loại trong pha hữu cơ tải nằm trong khoảng từ 0,05 đến 0,3 mol/l và độ pH cân bằng của pha dung dịch nước sau chiết chứa các ion magie và/hoặc canxi nằm trong khoảng từ 2,5 đến 4,5.

9. Phương pháp chiết tách và tinh chế kim loại theo điểm 1, trong đó ở bước (1), 1-1,5 mol/L dung môi chiết axit và dung dịch nước magie bicacbonat và/hoặc canxi bicacbonat bão hòa CO₂ được trộn với nhau, sau đó thực hiện việc chiết cùng chiều và/hoặc ngược chiều một giai đoạn hoặc 2-20 giai đoạn, với tỷ lệ thể tích pha hữu cơ và pha nước (O/A) nằm trong khoảng từ 0,2 đến 10:1, thời gian trộn một giai đoạn nằm trong khoảng từ 3 đến 30 phút và thời gian lắng nằm trong khoảng từ 5 đến 30 phút, nhờ vậy thu được pha hữu cơ tải chứa 0,15 đến 0,35 mol/l ion magie và/hoặc ion canxi và nước thải có độ pH nằm trong khoảng từ 3 đến 5; sau đó phản ứng chiết giữa pha hữu cơ tải các ion magie và/hoặc canxi và dung dịch kim loại 0,1-0,2 mol/l được thực hiện bằng cách chiết cùng chiều và/hoặc ngược chiều một hoặc 2-20 giai đoạn, với tỷ lệ thể tích pha hữu cơ và pha nước (O/A) nằm trong khoảng từ 0,2 đến 10:1, thời gian trộn một giai đoạn là từ 3 đến 30 phút và thời gian lắng từ 5 đến 30 phút, nhờ đó thu được pha hữu cơ tải 0,1 đến 0,2 mol/l ion kim loại và dung dịch nước sau chiết chứa các ion magie và/hoặc canxi có độ pH nằm trong khoảng từ 2,5 đến 4,5; trong đó dung dịch kim loại 0,1-2,0 mol/l là dung dịch sau chiết thu được từ quá trình chiết tách và tinh chế ở bước (2) nêu trên, và nhiệt độ trong bình chiết được điều chỉnh ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 20 đến 50°C.

10. Phương pháp chiết tách và tinh chế kim loại theo điểm 1, trong đó trong quá trình mà pha hữu cơ tải ở bước (2) được sử dụng trong việc chiết tách và tinh chế dung dịch kim loại chứa hai hoặc nhiều loại ion kim loại, việc chiết phân đoạn 10-150 giai đoạn, 3-20 giai đoạn ngược chiều và/hoặc biện pháp hồi lưu được sử dụng cho việc giải chiết, tỷ lệ thể tích của pha hữu cơ và pha nước (O/A) nằm trong khoảng từ 0,1 đến 10:1, thời gian trộn một giai đoạn nằm trong khoảng từ 3 đến 20 phút, thời gian lắng nằm trong khoảng từ 5 đến 30 phút và nhiệt độ trong bình chiết được điều chỉnh nằm trong khoảng từ 20 đến 80°C.

11. Phương pháp chiết tách và tinh chế kim loại theo điểm 1, trong đó dung dịch kim loại nêu trên là dung dịch clorua, dung dịch nitrat, dung dịch sulfat hoặc hỗn hợp của chúng, với nồng độ kim loại nằm trong khoảng từ 0,1 đến 1,8 mol/l.

12. Phương pháp chiết tách và tinh chế kim loại theo điểm 1, trong đó CO_2 thải ra từ phản ứng giữa dung môi chiết axit hữu cơ và dung dịch nước magie bicacbonat và/hoặc canxi bicacbonat được thu lại và tái sử dụng để điều chế dung dịch nước magie bicacbonat và/hoặc canxi bicacbonat.

13. Phương pháp chiết tách và tinh chế kim loại theo điểm 1, trong đó dung dịch nước magie bicacbonat và/hoặc canxi bicacbonat còn được điều chế bằng cách nung, thủy phân và cacbonat hóa khoáng chất chứa magie và/hoặc canxi.

14. Phương pháp chiết tách và tinh chế kim loại theo điểm 13, trong đó dung dịch nước magie bicacbonat và/hoặc canxi bicacbonat được điều chế bằng cách nung, thủy phân và cacbonat hóa ít nhất một loại khoáng chất được chọn từ nhóm chỉ bao gồm magnesit, dolomit và magie cacbonat.

15. Phương pháp chiết tách và tinh chế kim loại theo điểm 13, trong đó quá trình nung nêu trên là khoáng chất được nung trong thời gian từ 1 đến 5 giờ ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 700 đến 1000°C; quá trình thủy phân nêu trên là nước được đưa vào magie oxit và/hoặc canxi oxit thu được từ quá trình nung để thủy phân ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 50 đến 95°C trong thời gian từ 0,5 đến 5 giờ với tỷ lệ khối lượng chất lỏng/chất rắn nằm trong khoảng từ 1 đến 5:1, được tính bằng trọng lượng nước và magie oxit và/hoặc canxi oxit, sau đó nước được đưa vào để tạo thành dạng bùn với tỷ lệ trọng lượng chất lỏng/chất rắn nằm trong khoảng từ 10 đến 200:1, được tính bằng trọng lượng nước và magie oxit và/hoặc canxi oxit; quá trình cacbonat hóa trong đó dạng bùn được cacbonat hóa bằng CO_2 sau khi thủy phân, với nhiệt độ phản ứng được kiểm soát ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 0 đến 50°C và thời gian phản ứng nằm trong khoảng từ 0,1 đến 5 giờ, sau khi lọc thu được dung dịch magie bicacbonat và/hoặc canxi bicacbonat nguyên chất.

16. Phương pháp chiết tách và tinh chế kim loại theo điểm 1, trong đó phương pháp này còn bao gồm việc điều chế dung dịch nước magie bicacbonat bằng cách:

bổ sung nước vào magie oxit để thủy phân ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 50 đến 95°C trong khoảng thời gian từ 0,5 đến 5 giờ với tỷ lệ trọng lượng chất lỏng/chất rắn nằm trong khoảng từ 1 đến 5:1, được tính bằng trọng lượng nước và magie oxit, hoặc

bổ sung nước vào magie hydroxit để tạo ra dạng bùn với tỷ lệ trọng lượng chất lỏng/chất rắn nằm trong khoảng từ 10 đến 200:1, được tính bằng trọng lượng nước và magie oxit;

dẫn CO₂ vào để cacbonat hóa, với nhiệt độ phản ứng được kiểm soát nằm trong khoảng từ 0 đến 50°C và thời gian phản ứng từ 0,1 đến 5 giờ, sau khi lọc, thu được dung dịch magie bicacbonat nguyên chất.

17. Phương pháp chiết tách và tinh chế kim loại theo điểm 1, trong đó phương pháp này còn bao gồm việc điều chế dung dịch nước magie bicacbonat trong đó muối magie được dùng làm nguyên liệu thô theo các bước cụ thể sau:

(1) điều chế magie hydroxit: dung dịch muối magie hoặc muối magie rắn được hòa tan trong nước, sau đó hợp chất kiềm lỏng hoặc rắn mà có tính kiềm mạnh hơn magie hydroxit được đưa vào, sau phản ứng thu được bùn magie hydroxit, hoặc bánh magie hydroxit bằng cách lọc;

(2) điều chế dung dịch magie bicacbonat: magie hydroxit dạng bùn hoặc bánh magie hydroxit thu được từ bước (1) được trộn với nước để tạo thành dạng bùn và sau đó cacbonat hóa bằng cách dẫn CO₂ vào để tạo ra dung dịch magie bicacbonat.

18. Phương pháp chiết tách và tinh chế kim loại theo điểm 17, trong đó muối magie ở bước (1) ít nhất là một trong hai chất magie clorua và magie nitrat.

19. Phương pháp chiết tách và tinh chế kim loại theo điểm 17, trong đó dung dịch muối magie ở bước (1) ít nhất là một trong các chất được chọn từ dung dịch nước chứa magie clorua, dung dịch nước chứa magie nitrat, nước muối và nước biển; và nồng độ dung dịch muối magie nằm trong khoảng từ 10 đến 300 g/l được tính bằng magie oxit.

20. Phương pháp chiết tách và tinh chế kim loại theo điểm 17, trong đó nồng độ dung dịch muối magie nằm trong khoảng từ 10 đến 200 g/l được tính bằng magie oxit.

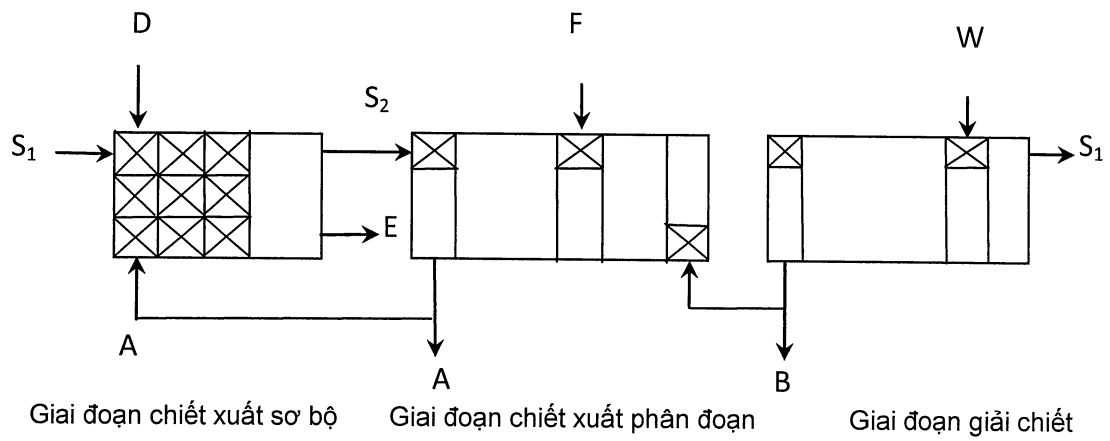
21. Phương pháp chiết tách và tinh chế kim loại theo điểm 17, trong đó hợp chất kiềm ở bước (1) ít nhất là một chất trong nhóm chỉ bao gồm canxi hydroxit, natri hydroxit, kali hydroxit, canxi hydroxit thu được từ thủy phân canxi oxit và hỗn hợp canxi hydroxit và magie hydroxit thu được từ thủy phân dolomit nung qua.

22. Phương pháp chiết tách và tinh chế kim loại theo điểm 17, trong đó hợp chất kiềm ở bước (1) là canxi hydroxit thu được từ thủy phân canxi oxit hoặc hỗn hợp canxi hydroxit và magie hydroxit thu được từ thủy phân dolomit nung qua.

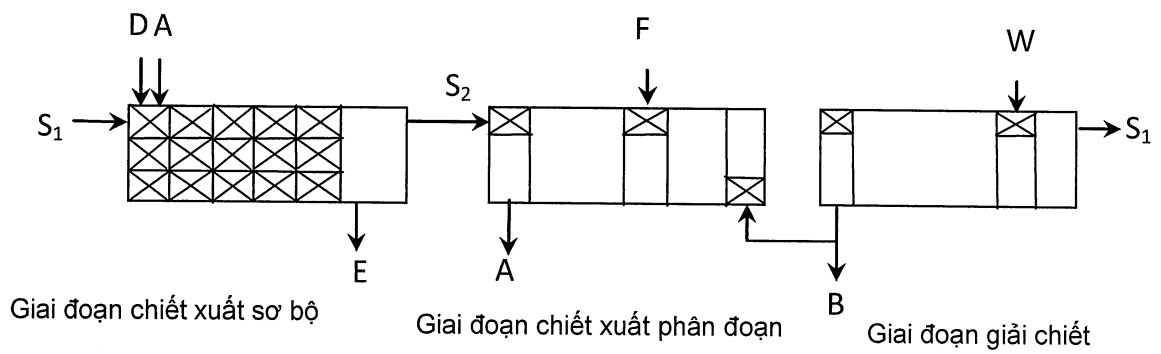
23. Phương pháp chiết tách và tinh chế kim loại theo điểm 17, trong đó lượng hợp chất kiềm cho vào ở bước (1) là 1-1,5 lần khối lượng theo đúng tỷ lệ thức, nhiệt độ phản ứng nằm trong khoảng từ 15 đến 95°C và thời gian phản ứng nằm trong khoảng từ 10 đến 180 phút.

24. Phương pháp chiết tách và tinh chế kim loại theo điểm 17, trong đó trong quá trình trộn nước với bùn magie hydroxit hoặc bánh magie hydroxit để tạo thành dạng bùn, tỷ lệ trọng lượng chất lỏng/chất rắn nằm trong khoảng từ 10 đến 200:1 được tính bằng trọng lượng nước và magie oxit; và trong quá trình cacbonat hóa bằng việc sục khí CO₂, nhiệt độ phản ứng được kiểm soát nằm trong khoảng từ 0 đến 35°C, sau đó thu được dung dịch nước magie bicacbonat với 5-30 g/l MgO bằng cách lọc.

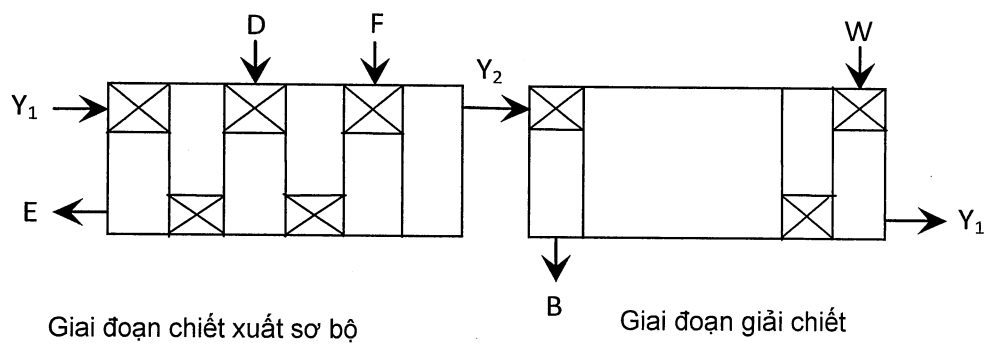
25. Phương pháp chiết tách và tinh chế kim loại theo điểm 1, trong đó phương pháp này còn bao gồm việc điều chế dung dịch nước canxi bicacbonat, trong đó ít nhất một chất được chọn từ nhóm chỉ bao gồm canxi cacbonat, đá vôi, đá hoa cương và dolomit được phun nước và được cacbonat hóa bằng cách sục khí CO₂, để thu được dung dịch nước canxi bicacbonat.



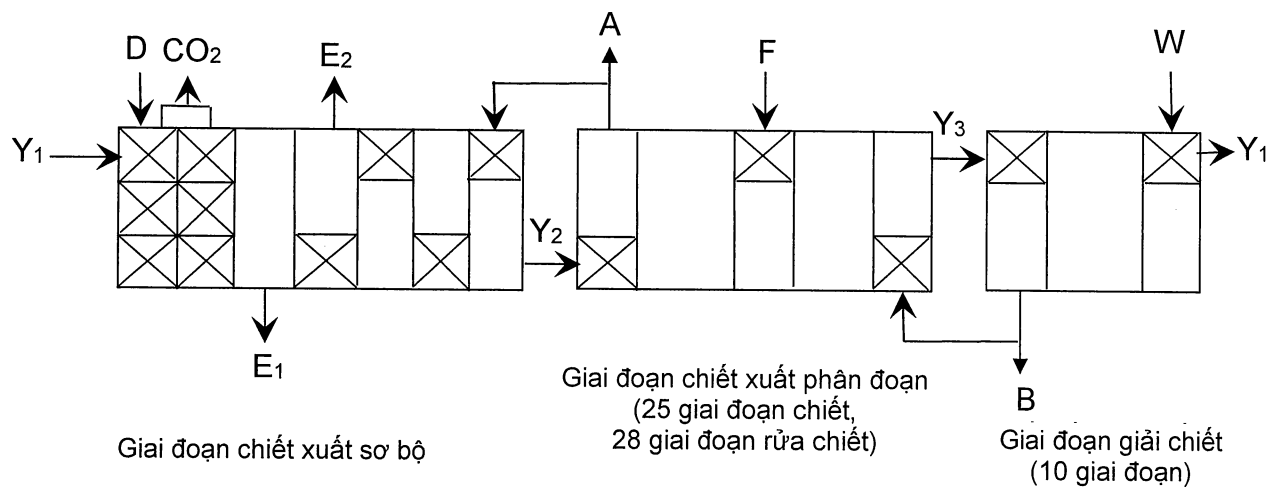
Hình 1



Hình 2



Hình 3



Hình 4