



(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)



1-0026025

(51)^{2016.01} C01G 17/00

(13) B

(21) 1-2016-04593

(22) 28/11/2016

(45) 26/10/2020 391

(43) 25/06/2018 363A

(73) Viện dầu khí Việt Nam (VN)

Tòa nhà viện dầu khí Việt Nam, 167 Trung Kính, phường Yên Hòa, quận Cầu Giấy, thành phố Hà Nội

(72) Lê Phúc Nguyên (VN); Nguyễn Anh Đức (VN); Đặng Thanh Tùng (VN); Phạm Thị Hải Yến (VN); Trần Vĩnh Lộc (VN).

(54) PHƯƠNG PHÁP THU HỒI MUỐI CỦA CÁC KIM LOẠI ĐẤT HIẾM TỪ CHẤT XÚC TÁC CỦA QUÁ TRÌNH CRACKING XÚC TÁC TẦNG SÔI ĐÃ QUA SỬ DỤNG

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp thu hồi muối của các kim loại đất hiếm chứa trong chất xúc tác của quá trình cracking xúc tác tầng sôi đã qua sử dụng, phương pháp này bao gồm các bước:

(i) oxy hóa xúc tác cracking tầng sôi (FCC, fluid cracking catalyst) đã qua sử dụng ở nhiệt độ cao trong môi trường không khí;

(ii) xử lý xúc tác FCC đã oxy hóa ở bước (i) bằng dung dịch NH_3 ;

(iii) hòa tan xúc tác FCC sau khi được xử lý ở bước (ii) bằng dung dịch axit HNO_3 để tạo ra dung dịch chứa muối của các kim loại đất hiếm; và

(iv) lọc bỏ cặn rắn ra khỏi dung dịch chứa muối của các kim loại đất hiếm thu được ở bước (iii) để tạo ra dung dịch chứa chủ yếu muối của các kim loại đất hiếm.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp thu hồi các kim loại đất hiếm ở dạng muối từ chất xúc tác của quá trình cracking xúc tác tầng sôi đã qua sử dụng.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Các kim loại đất hiếm như lantan, xeri và neodim thuộc về nhóm đất hiếm đóng vai trò then chốt trong ngành công nghệ cao (nam châm, LED, LCD, màn hình plasma, laser, pin, siêu hợp kim, thiết bị đầu cuối, tế bào nhiên liệu, điện cực gốm, phụ gia cho các loại kính đặc biệt, chất xúc tác trong công nghiệp ô tô, chất xúc tác hóa học, công nghệ hạt nhân và quốc phòng, v.v.). Do nhu cầu đang tăng cao và chính sách hạn chế xuất khẩu của Trung Quốc, quốc gia chiếm trên 90% sản lượng đất hiếm toàn cầu, nên hiện nay đã có rất nhiều các nghiên cứu và triển khai trong việc thu hồi các kim loại có vai trò quan trọng này từ các nguồn thải khác nhau như nam châm, pin, xúc tác, v.v.. Việc thu hồi và tái sử dụng góp phần đảm bảo nguồn cung đất hiếm bền vững và lâu dài cũng như giảm phát thải ra môi trường.

Đối tượng được tập trung quan tâm là xúc tác đã qua sử dụng từ quá trình cracking xúc tác tầng sôi (xúc tác thải FCC) ở nhà máy lọc dầu do trữ lượng thải và hàm lượng đất hiếm tương đối cao. Cụ thể, khối lượng xúc tác FCC thải hàng năm là 360000 tấn chứa lượng oxit đất hiếm từ 0,5% đến 5% theo khối lượng. Các nguyên tố đất hiếm có một vai trò rất quan trọng trong việc làm bền cấu trúc pha zeolit trong xúc tác. Đất hiếm được đưa vào thành phần xúc tác FCC (fluid catalyst cracking) qua quá trình trao đổi ion. Trong suốt quá trình hoạt động ở nhiệt độ cao của xúc tác FCC (phản ứng và tái sinh), việc mất mát thành phần đất hiếm gần như không đáng kể. Tuy nhiên, do quá trình trao đổi ion cũng như được hoạt động trong điều kiện thủy nhiệt rất khắc nghiệt mà các hợp phần đất hiếm có liên kết rất chặt, bền với hợp phần zeolit. Chính vì vậy việc thu hồi đất hiếm từ xúc tác FCC thải sẽ gặp rất nhiều khó khăn về mặt kỹ thuật.

Một trong những phương pháp thông dụng nhất hiện nay để thu hồi đất hiếm từ

vật liệu thải là phương pháp thủy luyện (hydrometallurgy). Quá trình thu hồi đất hiếm từ xúc tác thải FCC theo phương pháp thủy luyện trải qua ba giai đoạn chính sau: ngâm chiết axit, làm sạch và thu hồi. Mục đích của giai đoạn ngâm chiết axit là để tách đất hiếm từ pha rắn sang pha lỏng. Giai đoạn làm sạch dùng để loại bỏ các kim loại tạp chất khác. Cuối cùng, các kim loại đất hiếm sẽ được thu hồi lại ở dạng rắn với độ tinh khiết cao (>98 %).

Ở giai đoạn đầu tiên của phương pháp thủy luyện, giai đoạn ngâm chiết axit, các nghiên cứu trước đây đều cho thấy hiệu suất hòa tan đất hiếm khá thấp khi thực hiện ở điều kiện ngâm chiết êm dịu (nồng độ axit 1 - 2M, nhiệt độ dưới 60°C) và tăng khi ở điều kiện khắc nghiệt (nhiệt độ 80 - 100°C, axit đậm đặc 4 - 16M). Cụ thể, theo US 8216532 B1, để đạt hiệu suất thu hồi đất hiếm 83% cần dùng axit HNO₃ nồng độ 16M và thực hiện hòa tách ở 80°C. Theo US 2012/0156116 A1, nhiệt độ hòa tách cần phải thực hiện trong khoảng 50 - 100°C. Tuy nhiên, các điều kiện ngâm chiết khắc nghiệt như trên sẽ làm gia tăng quá trình tan ra của các kim loại khác có trong xúc tác thải FCC như là Al, Fe, v.v.. Nếu các kim loại này hiện diện với hàm lượng lớn trong dung dịch sau ngâm chiết sẽ gây khó khăn cho các quá trình tiếp theo của phương pháp thủy luyện đó là làm sạch và thu hồi đất hiếm, nhất là khi đất hiếm thu hồi được dùng cho các mục đích có yêu cầu kỹ thuật cao (với độ tinh khiết của đất hiếm trên 99%).

Vì vậy, cần có một phương pháp nâng cao hiệu quả thu hồi đất hiếm ở dạng muối từ xúc tác của quá trình cracking xúc tác tầng sôi đã qua sử dụng mà chỉ cần thực hiện ở điều kiện êm dịu, giảm tiêu hao năng lượng, hóa chất và thuận lợi cho quá trình tinh chế thu hồi đất hiếm độ tinh khiết cao (>99%) sau này thông qua các công đoạn xử lý và điều kiện thu hồi phù hợp.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là đề xuất phương pháp thu hồi muối của các kim loại đất hiếm chứa trong chất xúc tác của quá trình cracking xúc tác tầng sôi đã qua sử dụng với các điều kiện hòa tách êm dịu và có hiệu quả thu hồi cao so với các phương pháp đã biết. Cụ thể, sáng chế đề xuất phương pháp thu hồi muối của các kim loại đất hiếm bao gồm bước oxy hóa xúc tác thải, sau đó xử lý xúc tác thải này bằng tác nhân

mang tính kiềm, nhờ đó quá trình ngâm chiết để tách các nguyên tố kim loại đất hiếm ở dạng muối ra khỏi xúc tác thải được thực hiện ở các điều kiện êm dịu hơn nhiều, đồng thời cho hiệu quả thu hồi cao.

Cụ thể, sáng chế đề xuất phương pháp thu hồi muối của các kim loại đất hiếm chứa trong chất xúc tác của quá trình cracking xúc tác tầng sôi đã qua sử dụng, phương pháp này bao gồm các bước:

- (i) oxy hóa xúc tác FCC đã qua sử dụng ở nhiệt độ cao trong môi trường không khí;
- (ii) xử lý xúc tác FCC đã oxy hóa ở bước (i) bằng dung dịch NH_3 ;
- (iii) hòa tan xúc tác FCC sau khi được xử lý ở bước (ii) bằng dung dịch axit HNO_3 để tạo ra dung dịch chứa muối của các kim loại đất hiếm; và
- (iv) lọc bỏ cặn rắn ra khỏi dung dịch chứa muối của các kim loại đất hiếm thu được ở bước (iii) để tạo ra dung dịch chứa chủ yếu muối của các kim loại đất hiếm.

Mô tả chi tiết sáng chế

Theo một phương án, sáng chế đề cập đến phương pháp thu hồi muối của các kim loại đất hiếm chứa trong chất xúc tác của quá trình cracking xúc tác tầng sôi đã qua sử dụng, phương pháp này bao gồm các bước:

- (i) oxy hóa xúc tác FCC đã qua sử dụng ở nhiệt độ cao trong môi trường không khí;

Xúc tác FCC được sử dụng trong bước này là xúc tác FCC đã qua sử dụng của nhà máy lọc dầu Dung Quất, kích thước hạt nằm trong khoảng từ 20 – 100 μm , với SiO_2 và Al_2O_3 là hai thành phần chính, chiếm khoảng 92% khối lượng chất xúc tác. Thành phần oxit đất hiếm chủ yếu là La_2O_3 và Ce_2O_3 , chiếm khoảng 2,7% khối lượng.

Xúc tác thải này sẽ được oxy hóa bằng oxy không khí ở nhiệt độ nằm trong khoảng 400 -700°C, trong khoảng thời gian 2 – 4 giờ. Tốc độ lưu chuyển không khí so với khối lượng xúc tác là 500 ml/phút.kg

- (ii) xử lý xúc tác FCC đã oxy hóa ở bước (i) bằng dung dịch NH_3 ;

Dung dịch NH_3 được sử dụng có nồng độ nằm trong khoảng 0,1 M đến 13M; tỷ lệ giữa thể tích dung dịch NH_3 /lượng xúc tác cần dùng là 3 lít dung dịch/1 kg xúc tác;

tốc độ khuấy nằm trong khoảng 200 – 300 vòng/phút; độ pH của dung dịch luôn được duy trì nằm trong khoảng 10. Nhiệt độ xử lý là 50°C trong vòng 60 phút.

(iii) hòa tan xúc tác FCC sau khi được xử lý ở bước (ii) bằng dung dịch axit HNO_3 để tạo ra dung dịch chứa muối của các kim loại đất hiếm;

Nồng độ dung dịch HNO_3 được sử dụng trong bước này nằm trong khoảng từ 1M đến 3,5M; tỷ lệ dung dịch HNO_3 /lượng xúc tác cần dùng là 3 lít dung dịch/1 kg xúc tác; tốc độ khuấy nằm trong khoảng 200 – 300 vòng/phút; nhiệt độ xử lý tại bước này nằm trong khoảng từ 25°C đến 80°C, trong khoảng thời gian từ 10 đến 180 phút; và

(iv) lọc bỏ cặn rắn ra khỏi dung dịch chứa muối của các kim loại đất hiếm thu được ở bước (iii) để tạo ra dung dịch chứa chủ yếu muối của các kim loại đất hiếm.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Phương pháp theo sáng chế sẽ được minh họa cụ thể như ở ví dụ dưới đây. Tuy nhiên, cần lưu ý rằng ví dụ này chỉ nhằm mục đích minh họa cho sáng chế, không nhằm mục đích giới hạn phạm vi của sáng chế.

Xúc tác thải FCC được lấy từ nhà máy lọc dầu Dung Quất có thành phần được phân tích bằng phương pháp XRF như trong Bảng 1.

Bảng 1

Thành phần	% khối Lượng
SiO_2	46,81
Al_2O_3	45,40
La_2O_3	2,52
TiO_2	1,38
CaO	0,23
Fe_2O_3	1,52
NiO	0,53
V_2O_5	0,14
Na_2O	0,32
MgO	0,07
P_2O_5	0,33

Thành phần chính là SiO₂ chiếm 46,8% và Al₂O₃ chiếm 45,4% khối lượng. Tổng hàm lượng oxit đất hiếm (RE₂O₃) là 2,7%.

1 kg xúc tác thải FCC lấy từ nhà máy lọc dầu Dung Quất có thành phần như trong Bảng 1, được oxy hóa trong không khí tại nhiệt độ 500°C trong vòng 3 giờ với tốc độ lưu chuyển dòng không khí là 500 ml/phút, thu được 0,99 kg xúc tác thải đã oxy hóa.

Xử lý 0,99 kg xúc tác thải đã oxy hóa này bằng 2,97 lít dung dịch NH₃ 0,1M (đảm bảo tỉ lệ giữa thể tích dung dịch NH₃/lượng xúc tác cần dùng là 3 lít dung dịch/1 kg xúc tác); tốc độ khuấy khoảng 200 vòng/phút; độ pH của dung dịch luôn được duy trì nằm trong khoảng 10 bằng dung dịch NH₃ 13M. Nhiệt độ xử lý là 50°C trong vòng 60 phút, thu được 0,86 kg xúc tác thải đã xử lý bằng kiềm;

Xúc tác thải này sau đó được ngâm chiết bằng 2,58 lít dung dịch HNO₃ 2M (đảm bảo tỉ lệ giữa thể tích dung dịch axit/lượng xúc tác cần dùng là 3 lít dung dịch/1 kg xúc tác); tốc độ khuấy khoảng 200 vòng/phút. Nhiệt độ của quá trình ngâm chiết axit là 50°C trong vòng 60 phút.

Sau khi quá trình ngâm chiết với axit kết thúc, tiến hành lọc tách phần rắn, thu được dung dịch chứa muố tan của kim loại đất hiếm (chủ yếu là muối của lantan).

Hiệu quả của quá trình tách kim loại đất hiếm ra khỏi xúc tác thải đã qua sử dụng được xác định thông qua hàm lượng kim loại lantan có trong xúc tác thải trước và sau khi hòa tan, thông qua phổ nhiễu xạ tia X. Kết quả thu được cho thấy hàm lượng lantan trong xúc tác thải sau khi xử lý bằng phương pháp theo sáng chế chỉ còn 18% so với lượng kim loại lantan có trong xúc tác thải ban đầu, tức là khoảng 82% lượng lantan đã được hòa tan và thu được ở dạng muối bằng quy trình theo sáng chế.

Hiệu quả đạt được của sáng chế

Việc tiến xử lý bằng cách oxy hóa ở nhiệt độ cao sau đó sử dụng NH₃ giúp cho quá trình ngâm chiết axit được thực hiện ở điều kiện êm dịu, ít tiêu tốn hóa chất, năng lượng. Đặc biệt là giảm ăn mòn thiết bị, và chi phí xử lý hóa chất khi triển khai quy mô lớn. Ngoài ra, phương pháp theo sáng chế cho phép thu hồi rất hiệu quả các kim loại đất hiếm có trong xúc tác FCC đã qua sử dụng ở dạng muối.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp thu hồi muối của các kim loại đất hiếm chứa trong chất xúc tác của quá trình cracking xúc tác tầng sôi đã qua sử dụng, phương pháp này bao gồm các bước:

(i) oxy hóa xúc tác cracking tầng sôi (FCC, fluid cracking catalyst) đã qua sử dụng ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 400°C đến 700°C trong môi trường không khí;

(ii) xử lý xúc tác FCC đã oxy hóa ở bước (i) bằng dung dịch NH_3 ;

(iii) hòa tan xúc tác FCC sau khi được xử lý ở bước (ii) bằng dung dịch axit HNO_3 để tạo ra dung dịch chứa muối của các kim loại đất hiếm; và

(iv) lọc bỏ cặn rắn ra khỏi dung dịch chứa muối của các kim loại đất hiếm thu được ở bước (iii) để tạo ra dung dịch chứa chủ yếu muối của các kim loại đất hiếm.