



(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)



1-0030519

(51)<sup>7</sup> C22B 7/00; C22B 15/00; C22B 19/30; (13) B  
C22B 23/00; C22B 34/12; C22B 34/32;  
C22B 47/00; C22B 59/00; C01G 49/02;  
C22B 30/06

(21) 1-2016-04919

(22) 16/06/2015

(86) PCT/CN2015/081520 16/06/2015

(87) WO 2015/192762 A1 23/12/2015

(30) 201410265629.9 16/06/2014 CN; 201410490276.2 23/09/2014 CN; 201410488606.4 23/09/2014 CN

(45) 25/12/2021 405

(43) 25/05/2017 350A

(73) GANZHOU RECYCLE NEW TECHNOLOGY CO., LTD. (CN)

No.1, Xinye Ave., Hongjin industrial park, high-tech industrial park, Ganzhou City, Jiangxi Province, 341000 P.R.China

(72) LIU, Mingbiao (CN); LIU, Zhengguan (CN); GONG, Bin (CN); XIE, Nan (CN); HUANG, Shaoquan (CN).

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

(54) NGUYÊN LIỆU THÔ NỀN SẮT (III) HYDROXIT CHỨA CÁC NGUYÊN TỐ CÓ GIÁ TRỊ VÀ PHƯƠNG PHÁP TẠO RA NGUYÊN LIỆU NÀY

(57) Sáng chế đề cập đến nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit chứa các nguyên tố có giá trị cao và phương pháp tạo ra nguyên liệu này. Phương pháp theo sáng chế bao gồm việc tạo ra nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit chứa các nguyên tố có giá trị cao bằng cách sử dụng phế liệu nền sắt bằng các bước như trộn lẫn, cho phản ứng và làm khô, trong đó nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit ở dạng bột hoặc dạng khối dễ nghiền, và bao gồm các thành phần như sau: tổng hàm lượng của sắt tồn tại ở tất cả các dạng (TFe) nằm trong khoảng từ 3,5 đến 45% trọng lượng, tổng hàm lượng của các nguyên tố có giá trị cao tính theo dạng oxit của chúng (MO) nằm trong khoảng từ 2 đến 32% trọng lượng, tỷ lệ theo trọng lượng của tổng hàm lượng của sắt tồn tại ở dạng  $Fe^{3+}$  ( $Y(Fe^{3+})$ )/TFe  $\geq 54,47\%$  và hàm lượng C  $\leq 6,5\%$  trọng lượng. Nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit này có cấu trúc đều, thuận tiện để sử dụng, không tự bốc cháy ở nhiệt độ bằng hoặc thấp hơn 200°C, và an toàn khi sử dụng. Ngoài ra, tỷ lệ hòa tan của các nguyên tố có giá trị cao trong khi sử dụng cao và các nguyên tố này có thể được tạo thành các sản phẩm khác nhau.

### **Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập**

Sáng chế đề cập đến nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit chứa các nguyên tố có giá trị cao và phương pháp tạo ra nguyên liệu này. Sáng chế này thuộc lĩnh vực tái chế tài nguyên hiếm và thủy luyện kim.

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

Nguyên liệu chứa các nguyên tố có giá trị cao (sau đây được gọi là phế liệu nền sắt) như các loại mảnh vụn, vụn kim loại, xỉ, bùn cặn và sản phẩm có khuyết tật không tránh khỏi trong quá trình sản xuất và sử dụng vật liệu hợp kim nền sắt chủ yếu gồm sắt, các nguyên tố có giá trị cao (sau đây được gọi là vật liệu nền sắt). Sắt và các nguyên tố có giá trị cao chứa trong phế liệu nền sắt chủ yếu tồn tại ở dạng đơn chất (nguyên tố tự do) và/hoặc hợp kim. Các nguyên tố có giá trị cao chứa trong phế liệu nền sắt này là ít nhất một nguyên tố được chọn từ nhóm bao gồm các nguyên tố như nguyên tố đất hiếm, coban, niken, titan, đồng, mangan và kẽm. Theo các số liệu thống kê liên quan, phế liệu nền sắt này chứa lượng lớn tài nguyên hiếm có giá trị cao bao gồm nguyên tố đất hiếm, coban, niken, titan và đồng, v.v.. Ngoài ra, việc tái sinh các nguyên tố có giá trị cao từ phế liệu nền sắt đã được phát triển thành ngành công nghiệp.

Do các yếu tố liên quan trong quá trình sản xuất và sử dụng, phế liệu nền sắt chứa một lượng nhất định các mảnh vụn, vụn kim loại, xỉ, bùn cặn, sản phẩm bị loại bỏ hoặc sản phẩm thứ cấp, v.v., thường được tạo ra trong quá trình sản xuất và sử dụng bất kể phương pháp và kỹ thuật nào được sử dụng. Phế liệu nền sắt có dạng hoặc hình dạng thay đổi, ví dụ, vật liệu xỉ chứa các vật phẩm phế liệu không được nghiền thành bột được tạo ra trong quá trình nấu chảy vật liệu trên cơ sở sắt, vật liệu dạng bột (bột khô, bột ướt) được tạo ra trong quá trình sản xuất và gia công vật liệu trên cơ sở sắt và nghiền vật phẩm phế liệu thành bột, vật liệu bùn thải chứa dầu được tạo ra trong quá trình sản xuất và gia công vật liệu nền sắt, các vật liệu dạng tấm lớn như dạng khối và phế liệu dạng khối được tạo ra trong quá trình sản xuất và gia công các vật liệu nền sắt. Phần lớn các phế liệu nền sắt trong quá trình sản xuất và gia công này chứa các chất hữu cơ cháy được như diesel với

lượng thay đổi, điều này làm cho dễ tạo ra khối dính nhưng khó nghiền.

Sau khi tiếp xúc với không khí, phế liệu nền sắt thường được cho tham gia phản ứng oxy hóa chậm và không được bảo vệ để giải phóng nhiệt từ từ. Thuật ngữ hiện tượng "tự cháy" của phế liệu nền sắt là do sự giải phóng nhanh nhiệt sinh ra do xuất hiện sự oxy hóa trong đó sắt và các nguyên tố tạo hợp kim có hoạt tính khác chứa trong phế liệu nền sắt tiếp xúc tại chỗ với oxy trong không khí do nhiều nguyên nhân khác nhau. Sự giải phóng nhiệt quá nhanh này cần phải được truyền đi kịp thời, nếu không sẽ làm cho phế liệu nền sắt tự ấm lên tại chỗ và làm tăng tốc độ oxy hóa của phế liệu nền sắt, do đó làm cho nhiệt độ của phế liệu nền sắt tại chỗ cao hơn, và phế liệu nền sắt này có thể "tự cháy" ở nhiệt độ nhất định. Phần lớn lượng nhiệt được giải phóng trong quá trình đốt cháy phế liệu nền sắt được cung cấp bởi sự oxy hóa đơn chất và/hoặc hợp kim của sắt và các nguyên tố có giá trị cao. Đặc biệt là khi phế liệu nền sắt có cỡ hạt mịn và diện tích bề mặt lớn, tốc độ oxy hóa nhanh và chúng dễ bị "tự bốc cháy". Thậm chí một số phế liệu nền sắt dạng bột không chứa dầu cũng tự cháy khi được sàng trong không khí. Khi phế liệu nền sắt tự cháy, sẽ khó dập tắt. Khi xuất hiện sự tự bốc cháy ở nhiệt độ cao, hiệu suất thu hồi của một số nguyên tố có giá trị cao (như coban, v.v.) chứa trong phế liệu nền sắt có thể bị giảm đáng kể trong quá trình thu hồi sau đó.

Ngoài ra, trong trường hợp phế liệu nền sắt chứa các chất hữu cơ cháy được bao gồm diesel và dầu hỏa, nhiệt sẽ được giải phóng nhiều hơn khi sắt và các nguyên tố hợp kim có khả năng phản ứng khác tiếp xúc với oxy trong không khí do các chất hữu cơ cháy được bao gồm diesel và dầu hỏa có điểm bốc cháy thấp hơn, và nhiệt độ môi trường cao hơn, nhiệt độ này bằng hoặc cao hơn điểm bốc cháy của các chất hữu cơ cháy được bao gồm diesel và dầu hỏa bao phủ trên bề mặt của phế liệu nền sắt, điều này dẫn đến sự bốc cháy của diesel và dầu hỏa, v.v., và do đó làm cho phế liệu nền sắt dễ cháy hơn, tạo ra phản ứng dây chuyền của "nhiệt giải phóng từ sự tự bốc cháy của phế liệu nền sắt-diesel-sự tự cháy của phế liệu nền sắt" hoặc "sự cháy diesel-sự tự cháy của phế liệu nền sắt", làm giảm nhiệt độ bốc cháy của phế liệu nền sắt, và xúc tiến thêm sự tự bốc cháy của phế liệu nền sắt. Sự tập trung lượng lớn dầu dễ tạo ra hơi dầu có điểm cháy thấp nên rất dễ bốc cháy. Do đó, sự xuất hiện của các chất hữu cơ cháy được bao gồm diesel và dầu hỏa làm giảm nhiệt độ bốc cháy của phế liệu nền sắt, đây là một trong số các yếu tố nguy cơ của sự tự bốc cháy của phế liệu nền sắt ở nhiệt độ tương đối thấp. Điều này có

nghĩa là các chất hữu cơ cháy được bao gồm diesel và dầu hỏa bắt lửa ở nhiệt độ thấp hơn sẽ làm cho các đơn chất và/hoặc hợp kim của các nguyên tố (chủ yếu là sắt và các nguyên tố có giá trị cao) của phế liệu nền sắt trở nên dễ bốc cháy.

Trong trường hợp không chú ý bảo vệ và bảo quản trong quá trình sản xuất và vận chuyển (ví dụ, phế liệu nền sắt được ngâm trong chất lỏng để cách ly với không khí, và không khí bên trong lớp bao gói phế liệu nền sắt được thay thế bằng khí trơ), phế liệu nền sắt dễ tham gia phản ứng tự oxy hóa, giải phóng lượng lớn nhiệt và dễ tự bốc cháy. Đặc biệt là khi phế liệu nền sắt chứa các nguyên tố có hoạt tính như hợp kim đất hiếm, chúng dễ tham gia phản ứng oxy hóa với không khí và nhiệt được giải phóng từ phản ứng này làm tăng thêm tốc độ của phản ứng oxy hóa. Cụ thể, trong trường hợp không có sự bao gói tốt, vật liệu dạng hạt mịn, vật liệu dễ cháy (như diesel, v.v.), và các vật liệu có đặc tính dễ gây cháy nổ (trong trường hợp có lửa, va đập, tiếp xúc) dễ có khả năng xuất hiện các rủi ro như cháy.

Cho đến nay, các phương pháp thu hồi nguyên tố có giá trị cao từ phế liệu nền sắt đã thông báo đều tập trung vào việc chiết bằng phương pháp thủy luyện kim. Sự khác biệt cơ bản giữa các phương pháp này là ở quy trình xử lý trước khi hòa tan bằng axit. Các phương pháp thu hồi thông thường được tóm tắt như sau.

Phương pháp oxy hóa ở nhiệt độ cao: công bố đơn yêu cầu cấp patent Trung Quốc số CN 101717859A bộc lộ phương pháp thu hồi đất hiếm từ phế liệu chứa neodim-sắt-bo, gồm bốn bước: oxy hóa bằng cách thiêu, loại bỏ các tạp chất bằng cách ngâm chiết bằng axit, tách bằng cách chiết, làm kết tủa và đốt. Trong đó, mục đích của bước oxy hóa bằng cách thiêu là để chuyển hóa các nguyên tố có giá trị cao thành oxit và chuyển hóa sắt thành oxit để thực hiện bước tiếp theo là hòa tan bằng axit. Sự oxy hóa bằng cách thiêu là bước quan trọng của quá trình sản xuất bình thường. Tuy nhiên, phương pháp này có các nhược điểm sau: A, tiêu thụ lượng lớn axit và có chi phí cao; B, cần các thiết bị phức tạp và các thiết bị này cần lượng lớn năng lượng và nhân công để làm cho các phế liệu được oxy hóa hoàn toàn; C, hiệu suất thu được của một số nguyên tố có giá trị cao là thấp; D, tạo ra khí thải chứa bồ hóng trong quá trình oxy hóa, khí này khó loại bỏ và gây ô nhiễm môi trường.

Phương pháp oxy hóa bằng cách cho không khí đi qua: công bố đơn yêu cầu cấp patent Trung Quốc số CN 1656239A bộc lộ phương pháp thu hồi các nguyên tố hữu ích

từ mảnh vụn hợp kim chứa nguyên tố đất hiếm-kim loại chuyển tiếp, bao gồm các bước: ngâm trực tiếp các mảnh vụn hợp kim chứa nguyên tố đất hiếm-kim loại chuyển tiếp mà không xử lý sơ bộ vào dung dịch nước chứa muối amoni của axit vô cơ, ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 40°C đến 90°C, bơm liên tục khí (không khí) chứa oxy vào, biến đổi các phế liệu dạng rắn thành oxit hoặc hydroxit của chúng mà không tiêu tốn quá nhiều axit. Do đơn sáng chế này chỉ dựa trên các nghiên cứu trong phòng thí nghiệm, khó áp dụng phương pháp này trong sản xuất công nghiệp để thu được sắt (III) hydroxit dạng tinh thể kiềm và/hoặc sắt (III) hydroxit như được thể hiện trên Fig.3 của bản mô tả của đơn sáng chế này. Ngoài ra, tốt hơn nếu "phản ứng kết thúc khi toàn bộ lượng phế liệu rắn gần như được phân rã hết, với cỡ hạt của bột chứa trong chất kết tủa bằng 1mm hoặc nhỏ hơn". Khi cỡ hạt của bột chứa trong chất kết tủa bằng 1mm hoặc nhỏ hơn, hợp kim đất hiếm-kim loại chuyển tiếp chưa phản ứng chứa trong các hạt này có thể tiếp tục được oxy hóa và giải phóng nhiệt trong quá trình bảo quản hoặc sử dụng, vì thế có nguy cơ về sự an toàn, thậm chí là nguy cơ tự cháy.

Ví dụ 1 của đơn yêu cầu cấp patent Trung Quốc có số công bố CN 1656239A nêu rằng "bùn cặn (trọng lượng khô bằng 119,7g) chứa mảnh vụn nghiền dạng bột được trộn với phần phế liệu thải bỏ đã cắt ngắn thu được từ quá trình sản xuất nam châm thiêu kết trên cơ sở nguyên tố đất hiếm-sắt-bo được ngâm trong 500ml dung dịch nước chứa amoni sulfat có nồng độ 0,8mol/lít, sau khi được làm trương lên bằng cách khuấy trong khi oxy hóa ở nhiệt độ 70°C trong 30 giờ, xuất hiện chất kết tủa là bột oxit từ bùn cặn này ... hơn 98% các nguyên tố đất hiếm và hơn 93% Co chứa trong bùn cặn được chuyển vào bột tạo thành ... 98,9% các nguyên tố đất hiếm và 88,0% Co dạng bột oxit được chuyển vào phần nước lọc". Điều này có nghĩa là hiệu suất của các nguyên tố đất hiếm chứa trong bùn cặn là khoảng 96,92% và hiệu suất Co chứa trong bùn cặn là khoảng 81,84%.

Ví dụ 2 của đơn yêu cầu cấp patent Trung Quốc có số công bố CN1656239A bộc lộ rằng "bùn cặn (trọng lượng khô bằng 175g) chứa các mảnh vụn nghiền dạng bột được trộn với phần phế liệu đã cắt ngắn thu được từ quá trình sản xuất nam châm thiêu kết trên cơ sở đất hiếm-sắt-bo được ngâm trong 500ml dung dịch nước chứa amoni sulfat có nồng độ 0,2mol/lít, sau khi được làm trương lên bằng cách khuấy trong khi oxy hóa ở nhiệt độ 70°C trong 12 giờ, thu được bột oxit bằng cách tách khi lọc ... Tỷ lệ thu hồi các nguyên tố

đất hiếm bằng 98,0%".

Đơn yêu cầu cấp patent Trung Quốc có số công bố CN1656239A đã khắc phục được các vấn đề trong lĩnh vực này bao gồm hiệu quả sử dụng axit thấp và cần phải nghiền thành bột từ trước. Tuy nhiên, giải pháp theo tài liệu này có các nhược điểm sau: A, thời gian phản ứng dài; B, công suất vận hành lớn và tốn nhân công nên không có lợi cho việc sản xuất với quy mô lớn; C, chi phí sản xuất cao; D, tỷ lệ ngâm chiết thấp và hiệu suất của các nguyên tố có giá trị cao là thấp.

Phương pháp oxy hóa tự nhiên trong không khí: công bố đơn yêu cầu cấp patent Trung Quốc số CN102206755A bộc lộ phương pháp thu hồi các nguyên tố có giá trị từ phế liệu chứa neodim-sắt-bo, trong đó phế liệu chứa neodim-sắt-bo được xử lý sơ bộ bằng cách oxy hóa trong không khí sao cho phần bột sắt kim loại được chuyển hóa thành sắt (II) clorua, và sau đó sắt (II) clorua này dùng làm tinh thể mầm được cho tiếp xúc hoàn toàn với oxy trong không khí và được cho phản ứng trong thời gian từ 60 đến 100 giờ sao cho sắt chứa trong nguyên liệu này được oxy hóa hoàn toàn thành sắt (III) oxit là chất khó hòa tan trong axit clohydric. Tuy nhiên, đơn sáng chế này có các nhược điểm sau: A, thời gian phản ứng dài và tốc độ phản ứng chậm; B, cần diện tích mặt bằng lớn; C, tạo ra nhiều sản phẩm trung gian và vật liệu tuần hoàn.

Không có phương pháp nào trong số các phương pháp trên đây giải quyết tốt các vấn đề bao gồm khó khăn trong việc lấy mẫu phế liệu nền sắt và xác định lượng nguyên tố có giá trị cao, hiện tượng dễ tự cháy, thời gian phản ứng dài, và hiệu suất sử dụng thấp. Các phương pháp xử lý phế liệu nền sắt hiện nay có các nhược điểm là quy trình công nghệ dài, hiệu suất thấp, tốn thời gian, mức tiêu thụ năng lượng cao, và có thể tiềm ẩn các nguy cơ về độ an toàn do hiện tượng tự cháy trong khi vận chuyển, bảo quản, sản xuất và sử dụng phế liệu nền sắt.

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

Sáng chế nhằm khắc phục nhược điểm nêu trên của các phương pháp đã biết trong lĩnh vực này, và do đó đề xuất phương pháp chuyển hóa nguyên tố tự do (đơn chất) và/hoặc hợp kim của sắt và các nguyên tố có giá trị cao chứa trong phế liệu nền sắt thành dạng oxit để dùng làm nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit chứa các nguyên tố có giá trị cao để tạo thuận lợi cho việc tái chế phế liệu nền sắt, trong đó việc thực hiện phương

pháp này đơn giản, có hiệu suất cao, chi phí thấp và thân thiện với môi trường.

Giải pháp kỹ thuật của sáng chế được mô tả dưới đây.

Theo một khía cạnh, sáng chế đề xuất nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit chứa các nguyên tố có giá trị cao (sau đây được gọi là nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit), bao gồm:

các hydroxit sắt và dạng khác của sắt, các hợp chất của các nguyên tố có giá trị cao, và các chất hữu cơ cháy được,

trong đó:

tổng hàm lượng của sắt tồn tại ở tất cả các dạng, được ký hiệu là TFe, nằm trong khoảng từ 3,5 đến 45% trọng lượng;

tổng hàm lượng của sắt tồn tại ở dạng  $\text{Fe}^{3+}$  được ký hiệu là  $\text{Y}(\text{Fe}^{3+})$  và tỷ lệ theo trọng lượng của  $\text{Y}(\text{Fe}^{3+})/\text{TFe} \geq 54,47\%$ ;

tổng hàm lượng của các nguyên tố có giá trị cao, tính theo các dạng oxit của chúng, nằm trong khoảng từ 2 đến 32% trọng lượng;

các nguyên tố có giá trị cao bao gồm ít nhất một nguyên tố được chọn từ nhóm bao gồm các kim loại đất hiếm, coban, niken, titan, crom, bismut, đồng, mangan và kẽm; và

tổng hàm lượng của các chất hữu cơ cháy được, tính theo hàm lượng cacbon, là  $\leq 6,5\%$  trọng lượng.

Tốt hơn là, nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit được tạo ra từ phế liệu nền sắt.

Tốt hơn là, tỷ lệ  $\text{Y}(\text{Fe}^{3+})/\text{TFe}$  nằm trong khoảng từ 54,47 đến 99,57%.

Tốt hơn là, các dạng khác của sắt bao gồm các lượng nhỏ của muối sắt, oxit sắt, nguyên tố Fe tự do còn dư (đơn chất) và/hoặc các hợp kim của sắt, v.v..

Ký hiệu TFe là tổng hàm lượng theo trọng lượng của sắt tồn tại ở các dạng khác nhau như hydroxit, nguyên tố tự do và hợp kim trong nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit.

Ký hiệu  $\text{Y}(\text{Fe}^{3+})$  là tổng hàm lượng theo trọng lượng của sắt tồn tại ở dạng  $\text{Fe}^{3+}$  trong nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit.

Theo một phương án được ưu tiên, các hydroxit của sắt là sắt (III) hydroxit và/hoặc sắt (II) hydroxit.

Theo phương án được ưu tiên khác, sắt (III) hydroxit không ở dạng tinh thể (còn

được gọi là dạng vô định hình).

Theo phương án được ưu tiên khác, sắt (III) hydroxit chứa nước với lượng thay đổi.

Theo phương án được ưu tiên khác, nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit còn chứa hợp kim và/hoặc nguyên tố tự do (nghĩa là đơn chất) của các nguyên tố có giá trị cao.

Theo phương án được ưu tiên khác, nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit không tự bốc cháy ở nhiệt độ bằng hoặc thấp hơn 200°C.

Theo phương án được ưu tiên khác, các dạng khác của sắt bao gồm nguyên tố Fe tự do và/hoặc hợp kim Fe, và tổng hàm lượng của sắt tồn tại ở dạng nguyên tố Fe tự do và/hoặc hợp kim Fe, được ký hiệu là Y(Fe), là  $\leq 5\%$  trọng lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,01 đến 5% trọng lượng.

Theo phương án được ưu tiên khác, nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit còn chứa nước và hàm lượng nước nằm trong khoảng từ 0,44 đến 50% trọng lượng.

Theo phương án được ưu tiên khác, điểm bốc cháy của nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit là  $> 216^\circ\text{C}$ .

Theo phương án được ưu tiên khác, TFe nằm trong khoảng từ 18,56 đến 45% trọng lượng, tổng hàm lượng của các nguyên tố có giá trị cao, tính theo các dạng oxit của chúng, nằm trong khoảng từ 14,86 đến 27,61% trọng lượng, tổng hàm lượng của các chất hữu cơ cháy được, tính theo hàm lượng cacbon, là  $\leq 5,6\%$  trọng lượng, hàm lượng nước nằm trong khoảng từ 0,44 đến 34,54% trọng lượng, Y(Fe) là  $\leq 4,15\%$  trọng lượng, tỷ lệ  $\text{Y(Fe}^{3+})/\text{TFe}$  là  $\geq 67\%$  trọng lượng.

Tốt hơn, nếu TFe nằm trong khoảng từ 26,97 đến 37,14% trọng lượng, tổng hàm lượng của các nguyên tố có giá trị cao, tính theo các dạng oxit của chúng, nằm trong khoảng từ 15,46 đến 19,2% trọng lượng, tổng hàm lượng của các chất hữu cơ cháy được, tính theo hàm lượng cacbon, là  $\leq 2,42\%$  trọng lượng, hàm lượng nước nằm trong khoảng từ 5,77 đến 23,54% trọng lượng, Y(Fe) là  $\leq 2,43\%$  trọng lượng, tỷ lệ  $\text{Y(Fe}^{3+})/\text{TFe}$  là  $\geq 80,99\%$ . Tốt hơn, nếu tỷ lệ  $\text{Y(Fe}^{3+})/\text{TFe}$  là  $\geq 86,26\%$ .

Theo phương án được ưu tiên khác, Y(Fe) nhỏ hơn hoặc bằng 1% trọng lượng.

Theo phương án được ưu tiên khác, TFe bằng 33,91% trọng lượng, tổng hàm lượng của các nguyên tố có giá trị cao, tính theo các dạng oxit của chúng, bằng 19,2%



trọng lượng, tổng hàm lượng của các chất hữu cơ cháy được, tính theo hàm lượng cacbon, bằng 2,4% trọng lượng, hàm lượng nước bằng 5,77% trọng lượng, hàm lượng  $Y(Fe)$  bằng 0,1% trọng lượng, tỷ lệ  $Y(Fe^{3+})/TFe$  bằng 86,26% trọng lượng.

Sáng chế còn mô tả việc sử dụng nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit, trong đó nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit này được dùng để thu hồi các nguyên tố có giá trị cao và/hoặc tạo ra các sản phẩm sắt từ nguyên tố sắt sau khi thu hồi các nguyên tố có giá trị cao.

Sáng chế còn đề xuất phương pháp sử dụng nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit, bao gồm bước chuyển hóa các nguyên tố có giá trị cao thu hồi được thành các hợp chất, kim loại, hợp kim hoặc vật liệu chức năng tương ứng.

Theo phương án được ưu tiên khác, các nguyên tố có giá trị cao có khả năng thu hồi được chuyển hóa thành các hợp chất, kim loại, hợp kim hoặc vật liệu chức năng tương ứng. Tốt hơn, nếu các hợp chất tương ứng là muối, oxit hoặc chất tương tự. Các hợp kim bao gồm hợp kim samari-coban, hợp kim praseodym-sắt, hợp kim neodim-sắt, hợp kim dysprosi-sắt, hoặc hợp kim neodim-sắt. Các vật liệu chức năng là nam châm NdFeB hoặc SmCo, chất phát quang đất hiếm, v.v..

Sáng chế còn đề xuất phương pháp tạo ra nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit, trong đó nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit này bao gồm:

các hydroxit và dạng khác của sắt,  
các hợp chất của các nguyên tố có giá trị cao, và  
các chất hữu cơ cháy được,  
trong đó:

tổng hàm lượng của sắt tồn tại ở tất cả các dạng, được ký hiệu là  $TFe$ , nằm trong khoảng từ 3,5 đến 45% trọng lượng;

tổng hàm lượng của sắt tồn tại ở dạng  $Fe^{3+}$  được ký hiệu là  $Y(Fe^{3+})$  và tỷ lệ theo trọng lượng của  $Y(Fe^{3+})/TFe$  là  $\geq 54,47\%$ ;

tổng hàm lượng của các nguyên tố có giá trị cao tính theo các dạng oxit của chúng (MO) nằm trong khoảng từ 2 đến 32% trọng lượng;

các nguyên tố có giá trị cao bao gồm ít nhất một nguyên tố được chọn từ nhóm bao gồm các kim loại đất hiếm, coban, niken, titan, crom, bismut, đồng, mangan và kẽm; và

tổng hàm lượng của các chất hữu cơ cháy được, tính theo hàm lượng cacbon, là  $\leq 6,5\%$  trọng lượng; và

trong đó phương pháp này bao gồm các bước:

(1) pha trộn: trộn phế liệu nền sắt với dung dịch chất điện phân trong bình phản ứng để tạo ra hỗn hợp thứ nhất, trong đó tỷ lệ của dung dịch chất điện phân phế liệu nền sắt (theo chất khô) là bằng hoặc cao hơn  $0,67 \text{ lít/kg}$ , và trong đó chất điện phân là axit và/hoặc muối, và nồng độ của chất điện phân trong hỗn hợp thứ nhất là bằng hoặc cao hơn  $0,1 \text{ mol/lít}$ ; và

(2) cho phản ứng: đưa khí chứa oxy vào hỗn hợp thứ nhất trong khi khuấy và/hoặc trong điều kiện siêu âm, và điều chỉnh tốc độ dòng khí đến mức  $0,2 \text{ M}^3 / (\text{M}^3 \times \text{phút})$  hoặc cao hơn, điều chỉnh chỉ số Reynolds khi khuấy bằng 10000 hoặc cao hơn, điều chỉnh nhiệt độ phản ứng bằng  $100^\circ\text{C}$  hoặc thấp hơn, và điều chỉnh thời gian phản ứng bằng 1 giờ hoặc lâu hơn, để thu được hỗn hợp thứ hai.

Tốc độ dòng khí = thể tích khí/ (thời gian x tổng thể tích của nguyên liệu dạng lỏng-rắn sau khi định lượng).

Theo một phương án được ưu tiên, các dạng khác của sắt bao gồm lượng nhỏ của muối sắt, các oxit sắt, đơn chất và/hoặc hợp kim của sắt còn dư, v.v..

Theo phương án được ưu tiên khác, nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit được tạo ra từ phế liệu nền sắt.

Tốt hơn, nếu tỷ lệ  $Y(\text{Fe}^{3+})/\text{TFe}$  nằm trong khoảng từ 54,47 đến 99,57%.

Theo một phương án được ưu tiên, nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit được nghiền thành bột có cỡ hạt nhỏ hơn hoặc bằng 5mm trước khi tiến hành bước (1).

Theo phương án được ưu tiên khác, axit được sử dụng trong bước (1) là ít nhất một axit được chọn từ nhóm bao gồm axit clohydric, axit sulfuric, axit nitric và axit axetic; và muối là ít nhất một muối được chọn từ nhóm bao gồm muối clorua, muối sulfat, muối nitrat và muối axetat.

Theo phương án được ưu tiên khác, muối clorua là ít nhất một muối được chọn từ nhóm bao gồm các muối clorua của  $\text{NH}_4$ , Cu, Fe, Co, RE, v.v., muối sulfat là ít nhất một muối được chọn từ nhóm bao gồm các muối sulfat của  $\text{NH}_4$ , Cu, Fe, Co, RE, v.v., muối nitrat là ít nhất một muối được chọn từ nhóm bao gồm các muối nitrat của  $\text{NH}_4$ , Cu, Fe, Co, RE, v.v., và muối axetat là ít nhất một muối được chọn từ nhóm bao gồm các muối

axetat của  $\text{NH}_4$ , Cu, Fe, Co, RE, v.v..

Theo phương án được ưu tiên khác, khí chứa oxy trong bước (2) là ít nhất một khí được chọn từ nhóm bao gồm không khí, oxy và ozon.

Theo phương án được ưu tiên khác, tốc độ dòng không khí trong bước (2) nằm trong khoảng từ 5 đến  $15\text{M}^3/(\text{M}^3 \times \text{phút})$ .

Theo phương án được ưu tiên khác, chỉ số Reynolds của Fe trong bước (2) là bằng hoặc cao hơn 40000.

Theo phương án được ưu tiên khác, nhiệt độ phản ứng nằm trong khoảng từ 50 đến  $90^\circ\text{C}$ .

Theo phương án được ưu tiên khác, thời gian phản ứng nằm trong khoảng từ 1 đến 4 giờ.

Theo phương án được ưu tiên khác, sau bước (2) là bước làm khô để làm khô hỗn hợp thứ hai cho đến khi không còn dòng chảy dạng lỏng.

Theo phương án được ưu tiên khác, bước làm khô là để phân bố nguyên liệu thu được trong bước (2) trong bình hoặc trên sàn kín để cho phép nước bay hơi tự nhiên; hoặc để vận chuyển vật liệu thu được trong bước (2) đến thiết bị làm khô để làm bay hơi nước.

Theo phương án được ưu tiên khác, thiết bị làm khô là lò quay, lò hầm, thiết bị sấy phun hoặc thiết bị sấy tầng sôi và tốt hơn nếu môi trường làm khô là không khí nóng.

Theo phương án được ưu tiên khác, tỷ lệ của axit clohydric với phế liệu nền sắt (theo chất khô) là 1,06 lít/kg, nồng độ axit clohydric sau khi định lượng bằng 1,56mol/l, chỉ số Reynolds khi khuấy Re bằng  $2,24 \times 10^6$ , tốc độ dòng không khí nằm trong khoảng từ 2,5 đến  $10\text{M}^3/(\text{M}^3 \times \text{phút})$ , nhiệt độ phản ứng nằm trong khoảng từ 50 đến  $90^\circ\text{C}$ , thời gian phản ứng là 1 giờ, và thời gian để nước bay hơi tự nhiên là một ngày.

Theo phương án được ưu tiên khác, phản ứng trong bước (2) được tiến hành trong điều kiện siêu âm.

Phương pháp theo sáng chế và nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit thu được bằng phương pháp này có các ưu điểm sau đây:

1. Sản phẩm thu được bằng phương pháp theo sáng chế ở dạng bột hoặc khối có thể được nghiền dễ dàng, có cấu trúc đều, và có thể được đóng gói bằng vật liệu bao gói thường được sử dụng kể cả túi nhựa, để dễ định lượng và lấy mẫu một cách thuận tiện và

chính xác, và mẫu này có tính ổn định thông tin cao, nhờ đó tạo điều kiện thuận lợi cho dòng thương mại của các tài nguyên thứ cấp và thúc đẩy sự phát triển của nền kinh tế tuần hoàn.

2. Nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit của sáng chế không tự bốc cháy ở nhiệt độ thấp hơn hoặc bằng 200°C. Điểm bốc cháy của nó cao hơn 216°C, điểm này cao hơn 100°C so với điểm bốc cháy của phế liệu nền sắt được dùng để tạo ra nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit. Sau khi xử lý bằng phương pháp theo sáng chế, một số chất hữu cơ cháy được kể cả diesel chứa trong phế liệu nền sắt sẽ được oxy hóa thành chất khó bị đốt cháy và tách ra hơn nhiều, và một số chất này sẽ tách ra cùng với chất khí, quá trình này sẽ làm giảm hàm lượng các chất hữu cơ cháy được kể cả dầu diesel, nhờ đó làm giảm nguy cơ về độ an toàn. Ngoài ra, nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit tạo thành có tác dụng hấp thụ và đóng gói cao đối với các chất hữu cơ cháy được, vì thế các chất hữu cơ cháy được còn dư trong nguyên liệu sẽ không dễ thoát ra và bốc cháy. Đồng thời, nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit được tạo ra bằng cách oxy hóa phế liệu nền sắt thu được sẽ tăng thêm trọng lượng, do đó làm giảm thêm tỷ lệ các chất hữu cơ cháy được còn lại trong nguyên liệu, nhờ đó làm giảm nguy cơ về độ an toàn. Sản phẩm theo sáng chế có tính năng ổn định mà không tự bốc cháy, do đó loại trừ nguy cơ cháy của phế liệu nền sắt trong quá trình vận chuyển, xử lý, và bảo quản và sản xuất, nhờ đó đạt được quá trình sản xuất an toàn.

3. Các nguyên tố có giá trị cao chứa trong sản phẩm theo sáng chế ở dạng hydroxit sao cho các nguyên tố có giá trị cao có tỷ lệ hòa tan cao và các nguyên liệu hóa học tương ứng như axit và kiềm có mức tiêu thụ giảm đi; ngoài ra, mức tiêu thụ năng lượng để xử lý nguyên liệu là thấp mà không cần loại bỏ dầu ở nhiệt độ cao, vì thế nguyên liệu này thuận tiện hơn cho việc vận chuyển và sử dụng.

4. Sau khi chiết các nguyên tố có giá trị cao như các nguyên tố đất hiếm và coban bằng phương pháp theo sáng chế, xỉ sắt thu được có thể được sử dụng tiếp để tạo ra các sản phẩm chứa sắt bao gồm sắt oxit đỏ, sắt oxit và ferit, để làm tăng tối đa hiệu quả sử dụng tài nguyên, điều này sẽ giúp phát triển nền kinh tế tuần hoàn và làm giảm tác động của chất thải rắn công nghiệp đến môi trường.

5. Phương pháp và thiết bị theo sáng chế đơn giản, dễ điều chỉnh với độ tan toàn và độ ổn định cao, công suất lớn và chi phí sản xuất thấp, điều này có thể tiết kiệm nhiều

năng lượng, nhân công, mức tiêu thụ năng lượng, và để mở rộng quy mô và thích hợp để sản xuất công nghiệp.

6. Các điều kiện phản ứng là êm dịu và thân thiện với môi trường. Tất cả các nguyên liệu hóa học cần thiết đều là nguyên liệu hóa học thường được sử dụng, không tạo ra chất có hại trong quá trình sản xuất trung gian, và không xả ra nước thải, vì thế toàn bộ quá trình sản xuất là sạch, tiết kiệm năng lượng và thân thiện với môi trường.

7. Sản phẩm được tạo ra theo phương pháp của sáng chế cải thiện tính năng lọc của nguyên liệu trong các bước tiếp theo để thu hồi các nguyên tố có giá trị cao, điều này có thể làm rút ngắn thời gian lọc và cải thiện hiệu suất sản xuất của bước tiếp theo.

8. Phương pháp theo sáng chế có tốc độ phản ứng nhanh và thời gian phản ứng ngắn, do đó cải thiện sự tận dụng không gian và thiết bị và làm giảm đáng kể số lượng sản phẩm và thiết bị.

9. Nhiệt phản ứng được sử dụng hoàn toàn trong quá trình sản xuất công nghiệp, điều này không chỉ tiết kiệm năng lượng và làm giảm chi phí đầu vào mà còn cải thiện tốc độ phản ứng. Nhiệt phản ứng còn làm bay hơi một lượng nước nhất định, do đó làm giảm trực tiếp hàm lượng nước cuối trong nguyên liệu thô nền sắt, điều này làm cho việc đóng gói dễ dàng.

10. Quá trình sản xuất tận dụng được lợi thế về không khí có giá thành rẻ và có sẵn, với tốc độ phản ứng nhanh và thời gian phản ứng ngắn mà không cần việc xử lý đặc biệt bất kỳ, vì thế chi phí đầu tư thấp. Việc nạp lượng lớn chất khí bao gồm cả không khí và/hoặc oxy, một mặt có thể làm gia tăng mức độ tiếp xúc của các nguyên liệu như phế liệu nền sắt với oxy, và mặt khác có thể pha loãng nhanh chóng sản phẩm phụ là hydro để tránh việc tạo ra hỗn hợp có thể cháy nổ của hydro với không khí và/hoặc oxy, do đó làm giảm nguy cơ về độ an toàn.

11. Một lượng nước thích hợp được duy trì trong nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit. Một mặt, lượng này có thể làm giảm gánh nặng cho quá trình làm khô để tiết kiệm năng lượng. Mặt khác, trong trường hợp nhiệt được sinh ra do sự oxy hóa liên tục của nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit trong quá trình bảo quản và vận chuyển, có thể tránh được hiệu ứng quá nhiệt cục bộ bằng cách làm bay hơi nước chứa trong đó và nước bốc hơi có thể dùng làm dấu hiệu cảnh báo gây sự chú ý cho người liên quan.

12. Việc khuấy mạnh và siêu âm có thể làm bong kíp thời các lớp phủ như

hydroxit được sinh ra sau khi phản ứng và phủ trên bề mặt của các hạt phế thải nền sắt, do đó duy trì sự tiếp xúc của bề mặt sạch của các hạt phế liệu nền sắt với các chất điện phân như  $\text{Fe}^{3+}$ , nước và không khí trong dung dịch, điều này có thể làm gia tăng tốc độ phản ứng, rút ngắn thời gian phản ứng và cải thiện hiệu suất.

### Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig.1 là sơ đồ thể hiện quy trình theo sáng chế.

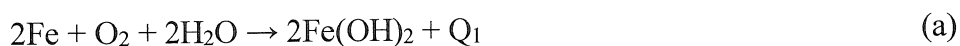
Fig.2 thể hiện đồ thị nhiễu xạ tia X của nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit thu được trong phương án 1 của sáng chế.

Fig.3 thể hiện đồ thị nhiễu xạ tia X của nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit thu được trong phương án 7 của sáng chế.

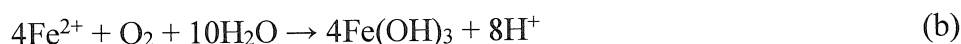
Fig.4 thể hiện đồ thị nhiễu xạ tia X của nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit thu được trong phương án 11 của sáng chế.

### Mô tả chi tiết sáng chế

Theo sáng chế, nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit được tạo ra từ phế liệu nền sắt với sự có mặt của dung dịch chất điện phân, bao gồm loạt các phản ứng hóa học và điện hóa phức tạp như dưới đây:



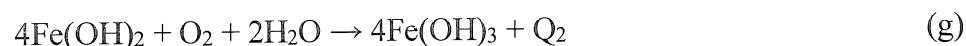
Trong đó  $\text{Q}_1 = -282,4 \text{ kJ/mol}$



Trong trường hợp axit có mặt ở vị trí tại chỗ, các phản ứng sau đây sẽ xảy ra:



$\text{Fe}^{3+}$  phản ứng với Fe trong dung dịch nước:



Trong đó  $\text{Q}_2 = -111,9 \text{ kJ/mol}$



Khi bắt đầu phản ứng, phản ứng (a) chiếm ưu thế. Tuy nhiên, mặc dù phản ứng (c)

xuất hiện trước tiên khi chất điện phân là axit nhưng phản ứng (a) sẽ trở nên chiếm ưu thế khi lượng axit giảm dần và các muối của sắt và các nguyên tố có giá trị cao được tạo ra ngày càng nhiều. Trong khi đó, sắt được chuyển hóa thành các Fe bằng phản ứng điện hóa nhờ tác dụng của dung dịch chất điện phân.

Việc khuấy mạnh có thể làm bong kíp thời các hydroxit vừa được tạo ra và phủ trên bề mặt của các hạt phế liệu trên cơ sở sắt, để làm lộ ra bề mặt mới chưa bị oxy hóa, sao cho bề mặt mới của các hạt phế liệu nền sắt được tiếp xúc hoàn toàn với các chất điện phân như  $\text{Fe}^{3+}$ , nước và không khí trong dung dịch, nhờ đó thúc đẩy tốc độ oxy hóa của phế liệu nền sắt. Trong khi đó  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  hoặc  $\text{Fe}^{2+}$  chứa trong sản phẩm oxy hóa bong ra được tiếp xúc hoàn toàn với oxy trong khi khuấy mạnh, và được oxy hóa nhanh chóng thành  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

Khi kết thúc phản ứng, lượng hợp kim của sắt là rất ít. Cuối cùng, nguyên tố sắt vẫn tồn tại dưới dạng sắt (III) hydroxit và/hoặc  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{Fe}(\text{OH})_3$  bị phân hủy dần dần thành sắt oxit và nước khi gia nhiệt.  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  bị phân hủy dễ dàng khi làm khô nhưng sự phân hủy này không hoàn toàn khi nhiệt độ không đủ cao. Điều này có nghĩa là nước được loại bỏ dần dần và không có nhiệt độ nhiệt độ xác định để phân hủy và loại bỏ nước. Tuy nhiên,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  có thể được loại nước hoàn toàn thành sắt oxit ở nhiệt độ thấp hơn  $500^\circ\text{C}$ . Qua các nghiên cứu tinh thể học tia X,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  ở dạng pha vô định hình chứa lượng nước khác nhau.

Đối với các nguyên tố có giá trị cao, Co và RE được sử dụng làm ví dụ:



Phản ứng điện hóa diễn ra đối với nguyên tố Fe và phản ứng với axit cũng diễn ra đối với các nguyên tố có giá trị cao.

Các nguyên tố như nguyên tố đất hiếm chứa trong hợp kim có thể phản ứng trực tiếp với nước trong nước nóng để tạo ra các hydroxit đất hiếm. Cuối cùng, các nguyên tố có giá trị cao vẫn tồn tại dưới dạng các hydroxit và muối của chúng trong nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit.

Mỗi nguyên tố chứa trong phế liệu hợp kim nền sắt thường được cho là có hóa trị bằng 0 và dễ bị oxy hóa. Khi phế liệu nền sắt, không chứa các chất hữu cơ cháy được kể cả dầu, được oxy hóa bằng cách cho hợp kim tiếp xúc với oxy chứa trong không khí,

hiệt sẽ được giải phóng, và phế liệu nền sắt sẽ được gia nhiệt khi nhiệt này không thể được truyền đi kịp thời, điều này làm tăng nhiệt độ và có thể gây ra hiện tượng "tự bốc cháy" hoặc "bốc cháy" của phế liệu nền sắt khi nhiệt độ đạt đến nhiệt độ nhất định. So với phế liệu nền sắt không chứa các chất hữu cơ cháy được kể cả dầu hoặc phế liệu NdFeB khác chứa một lượng nhỏ dầu, khi các phế liệu NdFeB chứa một lượng lớn dầu được gia nhiệt (ví dụ, do nhiệt được giải phóng trong quá trình oxy hóa phế liệu NdFeB, hoặc do nhiệt độ môi trường cao), các chất hữu cơ cháy được có điểm bốc cháy thấp bao gồm diesel và dầu hỏa tồn tại trên bề mặt của phế liệu NdFeB sẽ bốc cháy, điều này làm tăng mạnh nhiệt độ của phế liệu NdFeB, do đó khơi mào thêm phản ứng oxy hóa ở mức cao của các hợp kim chứa trong phế liệu NdFeB với oxy trong không khí và bốc cháy. Các phế liệu NdFeB có hạt mịn có khả năng dễ cháy hơn so với phế liệu NdFeB có cỡ hạt to.

Các hợp kim chứa trong phế liệu nền sắt chiếm tỷ lệ lớn. Hóa trị của mỗi nguyên tố trong hợp kim này thường được cho là bằng 0, và hợp kim được tạo bởi Fe và các nguyên tố như các kim loại đất hiếm và coban dễ bị oxy hóa. Khi phế liệu nền sắt đạt đến nhiệt độ nhất định được cho tiếp xúc với không khí, phế liệu nền sắt sẽ bị oxy hóa rất nhanh chóng và gây cháy mạnh, đây là nguồn nhiệt chính của quá trình bốc cháy. Khi nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit được tạo ra từ phế liệu nền sắt và hàm lượng  $\text{Fe}^{3+}$  trong đó đạt mức độ nhất định [như tỷ lệ  $\text{Y}(\text{Fe}^{3+})/\text{TFe}$  lớn hơn hoặc bằng 54,47% trọng lượng],  $\text{Fe}^{3+}$  có thể phản ứng nhanh chóng với Fe để tạo ra  $\text{Fe}^{2+}$ , vì thế sắt tồn tại ở dạng hợp kim trong nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit được tạo ra phế liệu nền sắt chiếm tỷ lệ thấp hơn nhiều (từ 1 đến 54,47% trọng lượng) = 45,53% trọng lượng. Về mặt lý thuyết, các nguyên tố có hoạt tính bao gồm các nguyên tố đất hiếm có thể phản ứng nhanh hơn nguyên tố sắt. Do đó, tỷ lệ của thành phần hợp kim chứa trong nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit thấp hơn nhiều so với mức 45,53% trọng lượng, và xác định được trên thực tế rằng tỷ lệ  $\text{Y}(\text{Fe})$  thường thấp hơn 5% trọng lượng. Do đó, không còn sự bốc cháy xảy ra khi tỷ lệ của thành phần hợp kim chứa trong nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit được giảm đến mức nhất định. Vì thế, thành phần hợp kim chứa trong phế liệu trên cơ sở sắt (III) hydroxit cháy được được giảm đáng kể bằng cách xử lý nó thành nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit, do đó đạt được mục đích ngăn ngừa hiện tượng tự bốc cháy và giải quyết được vấn đề kỹ thuật còn tồn tại trong lĩnh vực này là hiện tượng "tự bốc cháy" của



phế liệu nền sắt.

Trong quá trình tạo ra nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit, một lượng nhỏ các chất hữu cơ cháy được kể cả diesel chứa trong phế liệu nền sắt bị oxy hóa thành chất khó thoát ra và bốc cháy hơn, các phần khác thoát ra cùng với chất khí, nhờ đó làm giảm hàm lượng các chất hữu cơ cháy được như diesel. Các chất hữu cơ cháy được còn lại được phân tán đều trong hỗn hợp khi siêu âm và/hoặc khuấy cơ học, hoặc thậm chí tạo thành "sự nhũ hóa" dầu-nước được hấp phụ thêm bởi hydroxit và được bao phủ trong vật liệu. Các chất như hydroxit của nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit thu được cuối cùng có cỡ hạt mịn và khả năng hấp phụ mạnh sao cho các chất dễ bay hơi và các chất hữu cơ cháy được được phủ ban đầu trên bề mặt của phế liệu nền sắt được bao bọc tiếp bằng các chất bao gồm nước và sắt (III) hydroxit tạo thành, và được hấp phụ hoàn toàn vào bên trong các hạt nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit, sao cho các chất hữu cơ cháy được còn lại trong nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit không dễ thoát ra và bốc cháy. Trong khi đó, nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit thu được bằng cách oxy hóa phế liệu nền sắt có trọng lượng tăng thêm, do đó làm giảm thêm tỷ lệ của các chất hữu cơ cháy được còn lại trong nguyên liệu và làm giảm nguy cơ về độ an toàn.

### Ví dụ thực hiện sáng chế

Sáng chế được mô tả chi tiết hơn dưới đây qua các ví dụ.

#### Phương án 1

Phần minh họa sau đây có liên quan đến Fig.1 và Fig.2.

Phế liệu NdFeB ở dạng khối dính và cứng được sử dụng. Phế liệu này có thể được đốt cháy bằng diêm và có thể tự bốc cháy khi được gia nhiệt đến 75°C trong không khí (sau đây được gọi là gia nhiệt), và có điểm bốc cháy bằng 104,4°C. Phế liệu NdFeB được nghiền để tạo thành phế liệu hợp kim NdFeB có đường kính hạt nhỏ hơn 5mm. Đã xác định được rằng phế liệu hợp kim NdFeB chứa 23,11% trọng lượng REO, 1,22% trọng lượng CoO, 42,53% trọng lượng Fe, 3,85% trọng lượng là các chất hữu cơ cháy được, tính theo nguyên tố C (sau đây được gọi là C), 15,02% trọng lượng nước, và lượng còn lại là các chất khác. 2000Kg phế liệu hợp kim NdFeB, 1100 lít nước và 400 lít axit clohydric (7N) được cho vào bình phản ứng và trộn kỹ, sau đó tăng nhiệt độ đến 48°C trong khi khuấy bằng cách duy trì chỉ số Reynolds  $Re (= \rho ND^2/\mu)$  bằng hoặc cao hơn

2240000 (sau đây được gọi là Re, trong đó  $\rho$  là tỷ trọng của chất lỏng, N là tốc độ quay, D đường kính của cánh khuấy,  $[\mu]$  là độ nhớt, giống như dưới đây). Không khí nén ở nhiệt độ khoảng 50°C được nạp vào bình phản ứng với tốc độ dòng nằm trong khoảng từ 5 đến 20M<sup>3</sup>/phút bằng cách điều chỉnh nhiệt độ phản ứng nằm trong khoảng từ 50 đến 90°C bằng các cách như cho thêm nước hoặc điều chỉnh lượng không khí đi vào quy trình. Sau khi phản ứng trong 1 giờ, thu được nguyên liệu tạo thành và vận chuyển nguyên liệu này đến sàn kín và để yên trong 24 giờ để làm bay hơi nước tự nhiên, để thu được 2832kg nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit, nguyên liệu này ở dạng khối và dễ nghiền. Nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit được sàng bằng sàng quay có cỡ rây 20 để thu được bột, bột này không dễ đốt cháy bằng diêm. Nguyên liệu thu được không thể bắt lửa ngay cả khi được gia nhiệt đến 200°C và được để ẩm trong 1 giờ. Sau khi thử nghiệm, điểm bốc cháy bằng 246,4°C. Trong nguyên liệu thu được, đã xác định được rằng tổng hàm lượng của sắt tồn tại ở tất cả các dạng (được ký hiệu là TFe) bằng 30,03% trọng lượng, tổng hàm lượng của coban tính theo CoO bằng 0,85% trọng lượng, tổng hàm lượng của các nguyên tố đất hiếm tính theo REO bằng 16,29% trọng lượng, hàm lượng C bằng 2,42% trọng lượng, hàm lượng nước bằng 23,54% trọng lượng, Y(Fe) bằng 2,28% trọng lượng, Y(Fe<sup>3+</sup>) bằng 24,32% trọng lượng. Y(Fe) là hàm lượng của Fe được tính toán theo lượng H<sub>2</sub> được giải phóng từ phản ứng giữa nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit với axit (do phế liệu nền sắt còn dư trong nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit bao gồm các hợp kim của sắt và các nguyên tố có giá trị cao, vì thế H<sub>2</sub> được giải phóng từ phản ứng của nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit với axit cũng chứa lượng được giải phóng từ phản ứng của các nguyên tố có giá trị cao, v.v., với axit). Y(Fe<sup>2+</sup>) và Y(Fe<sup>3+</sup>) được xác định theo phương pháp của Liu Yanming đã được công bố, v.v., trong tạp chí Xinyang Normal University Journal (Natural Science) Vol. 12, No. 3 July 1999, với tiêu đề "continuous measurements for Fe<sup>2+</sup> và Fe<sup>3+</sup>". Hàm lượng của chất hữu cơ cháy được được thể hiện theo hàm lượng của nguyên tố C, được tính toán theo lượng CO<sub>2</sub> được sinh ra từ quá trình đốt cháy nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit ở nhiệt độ thấp hơn 750°C. Điểm bốc cháy được xác định theo "tỷ lệ % cố định của phương pháp giảm trọng lượng" như được ghi trong bài báo có tiêu đề "Discussion on the method of coal combustion test for determining ignition point" được xuất bản trong tài liệu "North China Electric power technology" (2001, No. 7) (xem phần dưới đây). Sau khi làm khô, nguyên liệu thô nền sắt

(III) hydroxit tạo thành theo phương án này được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X, với kết quả được thể hiện trên Fig.2. Như được thể hiện trên Fig.2, đồ thị nhiễu xạ có cường độ thấp với các đỉnh nhiễu xạ phức tạp, và không có các đỉnh đặc trưng xuất hiện, điều này chứng tỏ rằng mẫu này ở dạng pha vô định hình.

Trước bước (1), phế liệu hợp kim NdFeB được nghiền thành các hạt có cỡ hạt nhỏ hơn hoặc bằng 5mm để có thể ngăn ngừa hữu hiệu hiện tượng phế liệu hợp kim NdFeB bị lắng trong bình phản ứng, do đó làm tăng tốc độ phản ứng, rút ngắn thời gian phản ứng và tăng hiệu suất của thiết bị.

Do chất điện phân là axit, phản ứng giữa phế liệu nền sắt và axit chiếm ưu thế ở giai đoạn đầu của phản ứng, và phản ứng này diễn ra nhanh và giải phóng nhiệt tập trung, điều này có lợi trong việc làm tăng nhanh nhiệt độ phản ứng ở giai đoạn đầu và thúc đẩy tốc độ phản ứng sau đó. Nghĩa là axit không chỉ có tác dụng làm chất điện phân mà còn cung cấp nhiệt cần thiết cho việc làm ấm nhanh ở giai đoạn đầu cùng với các hợp kim NdFeB.

Phế liệu NdFeB là một loại phế liệu nền sắt. Các nguyên tố tạo hợp kim thường được cho là có hóa trị bằng 0 và dễ bị oxy hóa. Khi phế liệu không chứa các chất hữu cơ cháy được kể cả dầu được cho tiếp xúc với oxy chứa trong không khí, hợp kim chứa trong đó bị oxy hóa và giải phóng nhiệt. Nếu nhiệt không được truyền đi kịp thời, phế liệu NdFeB sẽ trở nên tự gia nhiệt, điều này làm tăng nhiệt độ mà có thể gây ra hiện tượng "tự bốc cháy" hoặc "bốc cháy" của phế liệu NdFeB khi nhiệt độ đạt đến mức nhất định. So với các phế liệu NdFeB khác không chứa chất hữu cơ cháy được kể cả dầu hoặc chứa dầu với lượng nhỏ, khi phế liệu NdFeB chứa một lượng lớn dầu được gia nhiệt (ví dụ, bằng nhiệt được giải phóng trong quá trình oxy hóa phế liệu NdFeB hoặc bằng nhiệt độ môi trường cao), các chất hữu cơ cháy được có điểm bốc cháy thấp bao gồm diesel và dầu hỏa có mặt trên bề mặt của phế liệu NdFeB sẽ bốc cháy, làm tăng nhanh nhiệt độ của phế liệu NdFeB này, do đó còn khơi mào phản ứng oxy hóa ở mức độ mạnh của hợp kim chứa trong phế liệu NdFeB cùng với oxy trong không khí và bốc cháy. Các phế liệu NdFeB chứa lượng lớn dầu dễ có khả năng bốc cháy hơn các phế liệu NdFeB không chứa chất hữu cơ cháy được kể cả dầu hoặc chứa dầu với lượng nhỏ. Các phế liệu NdFeB với cỡ hạt mịn dễ có khả năng bốc cháy hơn các phế liệu NdFeB có cỡ hạt to. Nói chung, bất kể phế liệu NdFeB chứa lượng dầu nhiều hay không, các nguyên tố tạo hợp kim trong

phế liệu NdFeB thường là nguồn phát nhiệt chính bằng cách đốt cháy.

Sau khi được xử lý theo phương pháp của sáng chế, khi tỷ lệ  $Y(Fe^{3+})/TFe = 80,99\%$  trọng lượng,  $Y(Fe)$  được xác định trong phương án này bằng  $2,28\%$  trọng lượng. Điều này là do  $Fe^{3+}$  đã hòa tan có thể phản ứng một cách nhanh chóng với Fe để tạo ra  $Fe^{2+}$ , và dung dịch chất điện phân có thể góp phần hoà tan  $Fe^{3+}$ . Do đó, nguyên tố và/hoặc các chất tạo thành hợp kim của Fe, v.v., chứa trong nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit được tạo ra từ phế liệu NdFeB chiếm ít hơn ( $1-80,99\%$  trọng lượng)  $=19,01\%$  trọng lượng. Trong các hợp kim NdFeB, sắt là nguyên tố tương đối trơ, vì thế các nguyên tố có hoạt tính bao gồm các kim loại đất hiếm dạng nguyên tố và/hoặc hợp kim hóa phản ứng nhanh hơn sắt ở dạng nguyên tố và/hoặc hợp kim hóa. Do đó, tỷ lệ của nguyên liệu hợp kim chứa trong nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit là thấp hơn nhiều so với giá trị  $19,01\%$  trọng lượng. Các nguyên tố hợp kim khác có hoạt tính hơn sắt càng dễ bị oxy hóa thành các hợp chất có hóa trị cao trong cùng điều kiện, và các hợp chất có hóa trị cao này khó bị oxy hóa tiếp để giải phóng nhiệt. Do đó, tỷ lệ của nguyên tố sắt trơ chứa trong nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit được giảm đến mức nhất định để không còn xuất hiện sự bốc cháy nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit nữa. Do đó, nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit được tạo ra bằng cách giảm đáng kể hàm lượng của các thành phần hợp kim chứa trong phế liệu NdFeB cháy được có thể đạt được mục đích là ngăn ngừa sự tự bốc cháy, và do đó giải quyết được vấn đề kỹ thuật về "hiện tượng tự cháy" cho phế liệu nền sắt như phế liệu NdFeB.

Trong quá trình tạo ra nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit, một lượng nhỏ các chất hữu cơ cháy được kể cả diesel chứa trong phế liệu NdFeB được oxy hóa thành chất khó thoát ra và đốt cháy hơn, và một số chất thoát ra cùng với lượng lớn chất khí, nhờ đó làm giảm hàm lượng của các chất hữu cơ cháy được như diesel. Các chất hữu cơ cháy được còn lại được phân bố đều trong hỗn hợp trong khi siêu âm và/hoặc khuấy cơ học, được hấp phụ và bao phủ thêm bởi các hydroxit, và thậm chí tạo thành hiện tượng “nhũ hóa” dầu-nước. Các chất như hydroxit trong nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit thu được cuối cùng có cỡ hạt mịn và khả năng hấp phụ mạnh, sao cho các chất dễ bay hơi và chất hữu cơ cháy được đã phủ ban đầu trên bề mặt của phế liệu NdFeB được bao phủ thêm bằng các chất bao gồm nước và sắt (III) hydroxit tạo thành, và được hấp phụ hoàn toàn bên trong các hạt nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit, vì thế các chất hữu cơ cháy

được còn lại trong nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit không dễ thoát ra và bốc cháy ở nhiệt độ thấp hơn 200°C. Trong khi đó, nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit thu được bằng cách oxy hóa phế liệu NdFeB có trọng lượng tăng thêm tiếp, do đó làm giảm thêm tỷ lệ của các chất hữu cơ cháy được còn lại trong nguyên liệu, và làm giảm nguy cơ về sự an toàn.

Theo giá trị  $Y(\text{Fe}) = 2,28\%$  trọng lượng và các thành phần của phế liệu NdFeB và nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit, có thể tính được rằng nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit được tạo ra theo phương án này bao gồm 1,59% trọng lượng là các nguyên tố đất hiếm hợp kim hóa. Theo hệ số phát nhiệt của phương trình phản ứng, cũng tính được rằng nhiệt của phản ứng để tạo ra  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  từ nguyên tố sắt chứa trong hợp kim đã được giải phóng là cao hơn 84,23%, và nhiệt của phản ứng để tạo ra các hydroxit đất hiếm từ các nguyên tố đất hiếm chứa trong hợp kim đã được giải phóng là cao hơn 90,71%. Do đó, phần lớn lượng nhiệt của phản ứng để tạo ra các hydroxit từ hợp kim chứa trong phế liệu NdFeB đã được giải phóng. Nhiệt của phản ứng còn dư không được giải phóng của các nguyên tố tạo hợp kim khác chứa trong nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit nêu trên chỉ chiếm khoảng 14% tổng lượng nhiệt phản ứng (các nguyên tố đất hiếm trong phế liệu NdFeB được tính dựa trên Nd, và để tạo ra  $\text{Nd}^{3+}$  từ Nd,  $\Delta H_f^0 = -696,6 \text{ kJ/mol}$ , xem phần dưới đây). Việc khuấy mạnh làm cho các hạt hợp kim mịn còn dư này bị bong ra và phân tán hydroxit và nước với lượng lớn sao cho chúng không thể tạo thành khối phế liệu nền sắt tập trung, nhờ đó sự rủi ro về cháy có thể hầu như không xảy ra. Tương tự, có thể tính được số liệu tương ứng của các phương án khác.

Giả sử rằng nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit tiếp tục được oxy hóa và giải phóng nhiệt, nhiệt giải phóng này sẽ làm ấm nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit và đồng thời làm bay hơi nước. Để làm bay hơi hoàn toàn 23,54% trọng lượng nước chứa trong đó, nhiệt cần thiết để làm bay hơi là 46,02 kJ/mol (chưa bao gồm nhiệt cảm biến), giá trị này gần bằng nhiệt được giải phóng do sự oxy hóa các nguyên tố tạo hợp kim còn dư thành các hydroxit. Điều này có nghĩa là trong môi trường tự nhiên, sự giải phóng nhiệt do quá trình oxy hóa các nguyên tố tạo hợp kim còn dư sẽ không gia nhiệt nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit đến nhiệt độ 100°C. Ngoài ra, nước bốc hơi có thể dùng làm dấu hiệu cảnh báo.

Nếu xảy ra sự tự bốc cháy của nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit, sản phẩm tạo

thành sẽ là oxit chứ không phải hydroxit, và nhiệt được giải phóng từ sự đốt cháy phé liệu NdFeB còn dư là nhỏ hơn nhiệt được giải phóng khi các hydroxit được tạo ra. Sự đốt cháy sẽ làm cho các hydroxit bị phân hủy thành oxit và nước. Một mặt, sự phân hủy hydroxit thành oxit cần sự hấp thụ nhiệt, và mặt khác, nước do sự phân hủy hydroxit tạo ra sẽ hấp thụ lượng lớn nhiệt để bay hơi. Do đó, phần bàn luận trên đây cho thấy rằng nguy cơ cháy là không thể xảy ra đối với nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit. Thử nghiệm về nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit trong phương án này cũng khẳng định kết luận này.

Nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit nêu trên được hòa tan bằng axit clohydric bằng cách điều chỉnh độ pH và được lọc để loại bỏ sắt để thu được 7720 lít phần nước lọc chứa 59,43g nguyên tố đất hiếm/lít và 3,12g coban/lít. Đã tính được rằng tỷ lệ ngâm chiết nguyên tố đất hiếm là 99,26% và tỷ lệ ngâm chiết coban là 98,6%. Tổng lượng axit clohydric đã sử dụng để cho thêm vào phé liệu NdFeB nêu trên để điều chế dung dịch từ nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit là ít hơn không đáng kể so với lượng theo lý thuyết cần thiết để tạo thành muối từ các nguyên tố có giá trị cao chứa trong phé liệu NdFeB. Điều này có nghĩa là các nguyên tố sắt gần như không tiêu thụ axit clohydric trong quá trình điều chế dung dịch từ phé liệu nền sắt. Trong quá trình lọc để loại bỏ sắt, tốc độ lọc nhanh và phần cặn dễ rửa. Oxit sắt đỏ được tạo ra từ phé liệu sắt tạo thành.

Do các nguyên tố có giá trị cao chủ yếu tồn tại dưới dạng muối và hydroxit hòa tan trong nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit nêu trên, chúng được hòa tan dễ dàng để tạo thành dung dịch muối và được tách ra dễ dàng ra khỏi các nguyên tố khác trong bước hòa tan bằng axit sau đó, và do đó tỷ lệ hiệu suất cao và mức tiêu tốn axit là thấp.

Các nguyên tố đất hiếm và coban được chiết ra từ phần nước lọc tạo thành. Các hợp chất oxalat đất hiếm được tạo ra từ dung dịch tách bằng cách làm kết tủa oxalat, và sau đó được đốt để thu được các oxit đất hiếm. Các oxit đất hiếm này được chuyển hóa thành các kim loại đất hiếm bằng quá trình điện phân và sau đó tạo thành các nam châm NdFeB. Coban cacbonat được tạo ra từ dịch tàn dư bằng các quy trình như làm kết tủa natri cacbonat và sau đó đốt để thu được coban oxit. Coban oxit thu được được tạo thành các tấm coban kim loại và sau đó được tạo thành hợp kim samari-coban.

Phương án 2

Phần mô tả sau đây có liên quan đến Fig.1.

Phế liệu NdFeB được sử dụng ở đây có thể được đốt cháy bằng diêm, và bắt lửa khi được gia nhiệt đến nhiệt độ 55°C trong không khí, với diêm bốc cháy bằng 105°C. Phế liệu hợp kim NdFeB được nghiền để tạo ra phế liệu hợp kim NdFeB có đường kính hạt nhỏ hơn hoặc bằng 0,15mm bằng máy nghiền bi kiểu ướt. Đã xác định được rằng phế liệu hợp kim NdFeB chứa 18% trọng lượng REO, 0,99% trọng lượng CoO, 33,53% trọng lượng Fe, 4,85% trọng lượng C, 30,74% trọng lượng nước, và lượng còn lại là các chất khác. 2000Kg phế liệu hợp kim NdFeB, 300 lít nước và 25 lít axit sulfuric 98% loại dùng công nghiệp được cho vào bình phản ứng và trộn kỹ bằng cách khuấy đồng thời duy trì chỉ số Re ở mức khoảng 10460. Oxy được nạp vào bình phản ứng với tốc độ dòng nằm trong khoảng từ 0,2 đến 1M<sup>3</sup>/phút. Tốc độ dòng không khí được tăng lên đến mức nằm trong khoảng từ 5 đến 10M<sup>3</sup>/phút khi nhiệt độ đạt đến 50°C. Nhiệt độ phản ứng được điều chỉnh để nằm trong khoảng từ 70 đến 100°C bằng cách như cho thêm nước trong quá trình phản ứng. Sau khi phản ứng trong 1,5 giờ, thu được nguyên liệu tạo thành và nạp vào thiết bị sấy kiểu quay được bơm thêm khí ống khói ở nhiệt độ 300°C để làm bay hơi lượng nước nhất định, thu được 1977,8kg nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit ở dạng bột và không thể đốt cháy bằng diêm. Nguyên liệu tạo thành không thể bắt lửa ngay cả khi được gia nhiệt đến 200°C và giữ ấm trong 1 giờ. Sau khi thử nghiệm, diêm bốc cháy bằng 256°C. Trong nguyên liệu thu được, đã xác định được rằng tổng hàm lượng của sắt tồn tại ở tất cả các dạng (được ký hiệu là TFe) bằng 33,91% trọng lượng, tổng hàm lượng coban tính theo CoO bằng 1% trọng lượng, tổng hàm lượng của các nguyên tố đất hiếm tính theo REO bằng 18,2% trọng lượng, hàm lượng C bằng 2,4% trọng lượng, hàm lượng nước bằng 5,77% trọng lượng, Y(Fe) bằng 0,1% trọng lượng, và Y(Fe<sup>3+</sup>) bằng 29,25% trọng lượng.

Theo giá trị Y(Fe) bằng 0,1% trọng lượng, có thể tính được rằng nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit nêu trên vẫn bao gồm khoảng 0,05% trọng lượng là đất hiếm hợp kim hóa. Nhiệt phản ứng để tạo ra Fe(OH)<sub>3</sub> từ sắt trong hợp kim được giải phóng nhiều hơn 90%, và nhiệt phản ứng để tạo ra đất hiếm hydroxit từ các nguyên tố đất hiếm trong hợp kim được giải phóng nhiều hơn 99%. Do đó, phần lớn nhiệt phản ứng để tạo ra hydroxit từ hợp kim chứa trong phế liệu NdFeB đã được giải phóng. Chỉ khoảng 7% nhiệt phản ứng không được giải phóng và ở lại trong nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit, điều này có thể làm cho khó xảy ra rủi ro cháy.

Nếu nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit được gia nhiệt thêm, các hydroxit chứa trong đó sẽ phân hủy một lượng nước kết hợp nhất định khi nhiệt độ được tăng đến mức thấp hơn 100°C, vì thế lượng nước bay hơi sẽ tăng lên, và mức tiêu thụ nhiệt cần thiết cho nhiệt ẩn làm bay hơi sẽ tăng lên.

Nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit nêu trên được hòa tan bằng axit clohydric bằng cách điều chỉnh độ pH và được lọc để loại bỏ sắt, để thu được 6560 lít phần nước lọc chứa 54,59g đất hiếm/lít và 3g coban/lít. Đã tính được rằng tỷ lệ ngâm chiết đất hiếm bằng 99,48% và tỷ lệ ngâm chiết coban bằng 99,39%. Tổng lượng axit clohydric tiêu thụ để cho vào phế liệu NdFeB nêu trên để tạo ra nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit mà sau đó được tạo thành dung dịch là nhiều hơn không đáng kể so với lượng axit clohydric cần thiết theo lý thuyết đối với các nguyên tố có giá trị cao chứa trong phế liệu NdFeB. Điều này có nghĩa là các nguyên tố sắt gần như không tiêu thụ axit clohydric trong quá trình xử lý phế liệu NdFeB thành dung dịch. Trong quá trình lọc để loại bỏ sắt, tốc độ lọc nhanh và phần cặn dễ rửa. Oxit sắt đỏ được tạo ra từ phế liệu sắt tạo thành.

Các nguyên tố đất hiếm và coban được chiết ra khỏi phần nước lọc tạo thành. Các hợp chất cacbonat đất hiếm được tạo ra từ dung dịch tách bằng cách làm kết tủa natri cacbonat, và sau đó đốt để thu được oxit đất hiếm. Coban cacbonat được tạo ra từ dịch tàn dư bằng các quy trình như làm kết tủa natri cacbonat và sau đó đốt để thu được coban oxit.

### Phương án 3

Phần minh họa sau đây có liên quan đến Fig.1.

Phế liệu NdFeB được sử dụng ở đây có thể được đốt cháy bằng diêm và bắt lửa khi được gia nhiệt đến nhiệt độ 45°C trong không khí, với điểm bốc cháy bằng 55°C. Đã xác định được rằng phế liệu NdFeB bao gồm 27,67% trọng lượng REO, 0,95% trọng lượng CoO, 47,46% trọng lượng Fe, 10,4% trọng lượng C, 6,7% trọng lượng nước, và lượng còn lại là chất khác. 100g phế liệu hợp kim NdFeB có cỡ hạt nhỏ hơn 0,1mm, 500ml nước và 2,7g amoni clorua loại dùng để phân tích (AR) được cho vào bình có 3 cổ, bình này được cho vào bể siêu âm ở nhiệt độ 70°C và được trộn kỹ bằng cách khuấy và duy trì chỉ số Re ở mức khoảng 29000. Oxy được nạp vào bình có 3 cổ với tốc độ dòng bằng 1 lít/phút. Sau khi phản ứng trong 4 giờ, thu được 287g nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit, nguyên liệu này có dạng khối và không thể đốt cháy bằng diêm. Nguyên liệu



thô nền sắt (III) hydroxit có thể không bắt lửa ngay cả khi được gia nhiệt đến 200°C và để ẩm trong 1 giờ. Sau khi thử nghiệm, điểm bốc cháy bằng 223°C. Trong nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit thu được, đã xác định được rằng tổng hàm lượng của sắt tồn tại ở tất cả các dạng (được ký hiệu là TFe) bằng 16,54% trọng lượng, tổng hàm lượng coban tính theo CoO bằng 0,33% trọng lượng, tổng hàm lượng của các nguyên tố đất hiếm tính theo REO bằng 9,64% trọng lượng, hàm lượng C bằng 0,3% trọng lượng, hàm lượng nước bằng 50% trọng lượng, Y(Fe) bằng 0,01% trọng lượng, và Y(Fe<sup>3+</sup>) bằng 16,26% trọng lượng. Chất điện phân có nồng độ cao hơn 0,1mol/lít sẽ giúp làm gia tăng tốc độ phản ứng. Mặc dù chất điện phân có nồng độ thấp hơn 0,1mol/lít có thể tạo ra nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit từ phế liệu NdFeB, toàn bộ quy trình này có tốc độ phản ứng chậm hơn. Đặc biệt là trong giai đoạn đầu của phản ứng, nhiệt phản ứng không đủ để làm tăng nhanh chóng nhiệt độ phản ứng đến nhiệt độ thích hợp để thúc đẩy quá trình phản ứng.

Do các sóng siêu âm có tần số cao, hiệu ứng khí xâm thực sẽ diễn ra sao cho xuất hiện sự va chạm lớn giữa các hạt chất lỏng. Loại tương tác mạnh này giữa các hạt có thể làm tăng mạnh nhiệt độ của chất lỏng, điều này có vai trò rất tốt trong quá trình khuấy và gia nhiệt, và do đó nhũ hóa hai chất lỏng không trộn lẫn được (như nước và dầu) và thúc đẩy sự hòa tan của chất tan và tách hydroxit được tạo ra từ bề mặt của phế liệu NdFeB, do đó làm tăng tốc độ của phản ứng hóa học. Nước có thể tạo ra hydro peroxit bằng cách xử lý bằng siêu âm, và nước được hòa tan với nitơ có thể tạo ra các chất oxy hóa như axit nitơ bằng cách xử lý bằng siêu âm, điều này có thể giúp làm tăng tốc độ của phản ứng chuyển hóa phế liệu NdFeB thành nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit. Siêu âm cũng có thể làm tăng tốc độ thủy phân, phân hủy và polyme hóa của nhiều chất hóa học. Siêu âm cũng có hiệu quả đáng kể đối với các quá trình quang hóa và điện hóa. Điều này có nghĩa là siêu âm có lợi để tăng tốc độ phản ứng.

Trong quá trình tạo ra nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit của phương án này, một lượng nhỏ của các chất hữu cơ cháy được kể cả diesel chứa trong phế liệu nền sắt được oxy hóa thành các chất khó thoát ra và bốc cháy hơn nhưng phần lớn các chất hữu cơ cháy được thoát ra cùng với chất khí, nhờ đó làm giảm hàm lượng của diesel hữu cơ cháy được. Các chất hữu cơ cháy được còn lại được phân tán đều trong nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit trong khi siêu âm và/hoặc khuấy cơ học, và thậm chí tạo ra hiện

tượng “nhũ hóa” dầu-nước sao cho dầu này được phân tán đều trong nguyên liệu. Các chất như hydroxit trong nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit thu được cuối cùng có cỡ hạt mịn và khả năng hấp phụ mạnh sao cho các chất hữu cơ cháy được và dễ bay hơi được phủ ban đầu trên bề mặt của phế liệu NdFeB được phủ thêm bằng các chất bao gồm nước và sắt (III) hydroxit tạo thành, và được hấp thụ hoàn toàn bên trong các hạt nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit, vì thế các chất hữu cơ cháy được còn lại trong nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit không dễ thoát ra và bốc cháy. Trong khi đó, nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit thu được bằng cách oxy hóa phế liệu nền sắt có trọng lượng tăng thêm, do đó làm giảm tiếp tỷ lệ của các chất hữu cơ cháy được còn lại trong nguyên liệu và làm giảm nguy cơ về sự an toàn.

Sự kéo dài thời gian phản ứng, tăng tốc độ dòng khí, tăng nhiệt độ phản ứng và sử dụng oxy đều góp phần làm giảm hàm lượng các chất hữu cơ cháy được.

#### Phương án 4

Phần minh họa sau đây có liên quan đến Fig.1.

Phế liệu NdFeB được sử dụng ở đây có thể được đốt cháy bằng diêm và bắt lửa khi được gia nhiệt đến nhiệt độ khoảng 55°C trong không khí, với điểm bốc cháy bằng 95°C. Đã xác định được rằng phế liệu NdFeB bao gồm 26,77% trọng lượng REO, 0,92% trọng lượng CoO, 48,34% trọng lượng Fe, 9,2% trọng lượng C, 10,8% trọng lượng nước, và lượng còn lại là chất khác. 200Kg phế liệu hợp kim NdFeB có cỡ hạt nhỏ hơn 0,1mm, 200 lít nước, 1,7kg sắt (II) sulfat và 0,65kg natri clorua được cho vào máy trộn nằm ngang và được trộn kỹ bằng cách duy trì chỉ số Re ở khoảng 40334. Không khí được nạp vào máy trộn nằm ngang với tốc độ dòng 50 lít/phút. Nhiệt độ phản ứng được điều chỉnh trong khoảng từ 50 đến 90°C. Sau khi phản ứng trong 10 giờ, thu được 553kg nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit ở dạng khối và nguyên liệu này không dễ đốt cháy bằng diêm. Nguyên liệu thu được có thể không bắt lửa ngay cả khi được gia nhiệt đến nhiệt độ 200°C và để ẩm trong 1 giờ. Sau khi thử nghiệm, điểm bốc cháy bằng 263°C. Trong nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit thu được, đã xác định được rằng TFe bằng 17,48% trọng lượng, hàm lượng CoO bằng 0,33% trọng lượng, hàm lượng REO bằng 9,68% trọng lượng, hàm lượng C bằng 0,33% trọng lượng, hàm lượng của nước bằng 50% trọng lượng, Y(Fe) bằng 0,18% trọng lượng, và Y(Fe<sup>3+</sup>) bằng 12,24% trọng lượng.

Trong phế liệu NdFeB, các muối sắt được dùng làm chất điện phân để làm giảm

cơ hội đưa các tạp chất là cation khác vào.

Do chất hữu cơ cháy được có thể thoát ra cùng với không khí, sự kéo dài thời gian phản ứng phản ứng có thể làm giảm đáng kể hàm lượng của các chất hữu cơ cháy được.

#### Phương án 5

Phần minh họa sau đây có liên quan đến Fig.1.

Sten coban không chứa dầu thu được bằng cách rót xỉ lò thổi tinh luyện niken bằng lò điện để dùng làm nguyên liệu và được nghiền khô để cỡ hạt trung bình bằng 0,054mm. Đã xác định được rằng sten coban không chứa dầu bao gồm 5,77% trọng lượng CoO, 17,33% trọng lượng NiO, 4,78% trọng lượng CuO, 58,42% trọng lượng Fe, và lượng còn lại là chất khác. Sten coban không chứa dầu tự bốc cháy khi được gia nhiệt đến nhiệt độ khoảng 140°C trong không khí và có điểm bốc cháy bằng 134°C.

1500kg sten coban, 1200 lít nước, 40 lít axit sulfuric 98%, và 15kg amoni sulfat được cho vào bình phản ứng và được trộn kỹ bằng cách duy trì chỉ số Re ở khoảng 592000. Không khí được nạp vào bình phản ứng với tốc độ dòng nằm trong khoảng từ 7,5 đến 22,5M<sup>3</sup>/phút bằng cách điều chỉnh nhiệt độ phản ứng nằm trong khoảng từ 50 đến 90°C. Sau khi phản ứng trong 2 giờ, nguyên liệu tạo thành được nạp vào thiết bị sấy tầng sôi được bơm cùng với không khí nóng ở nhiệt độ 130°C để làm bay hơi nước để thu được 2703kg nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit, nguyên liệu này ở dạng bột và không thể đốt cháy bằng diêm. Nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit có thể không bắt lửa ngay cả khi được gia nhiệt đến 200°C và để ẩm trong 1 giờ. Sau khi thử nghiệm, điểm bốc cháy bằng 236°C. Trong nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit thu được, đã xác định được rằng TFe bằng 32,41% trọng lượng, CoO chiếm 3,2% trọng lượng, NiO chiếm 9,61% trọng lượng, CuO chiếm 2,65% trọng lượng, nước chiếm 13,34% trọng lượng, Y(Fe) bằng 0,25% trọng lượng, và Y(Fe<sup>3+</sup>) bằng 19,45% trọng lượng.

Các hợp kim trong sten coban chiếm tỷ lệ lớn. Mỗi nguyên tố của các hợp kim này thường được cho là có hóa trị bằng 0. Khi được cho tiếp xúc với oxy trong không khí, các nguyên tố tạo hợp kim bao gồm sắt, coban và niken sẽ bị oxy hóa để giải phóng nhiệt. Nếu nhiệt này không thể được truyền đi kịp thời, sten coban sẽ tự được gia nhiệt, do đó gây ra hiện tượng "tự bốc cháy" hoặc "bốc cháy" khi sten coban đạt đến nhiệt độ nhất định.

Trong nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit chứa các nguyên tố có giá trị cao được

tạo ra từ sten coban,  $Y(Fe)$  bằng 0,32% trọng lượng,  $Y(Fe^{3+})$  bằng 19,45% trọng lượng. Do đó,  $Y(Fe^{3+})/TFe$  bằng 60,01% trọng lượng. Do  $Fe^{3+}$  có thể phản ứng nhanh chóng với  $Fe$  để tạo ra  $Fe^{2+}$ , tỷ lệ của hợp kim  $Fe$  chứa trong nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit chứa các nguyên tố có giá trị cao là thấp hơn nhiều so với (1-60,01% trọng lượng) = 39,99% trọng lượng (trong phương án này, đã xác định được rằng tổng hàm lượng của các nguyên tố tạo hợp kim chứa các nguyên tố có giá trị cao bao gồm coban và niken và sắt bằng 0,32% trọng lượng). Điều này có nghĩa là tỷ lệ của các hợp kim chứa trong nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit là thấp hơn nhiều so với giá trị 39,99% trọng lượng. Phần lớn các nguyên tố tạo hợp kim như sắt được chuyển hóa thành hydroxit sao cho hợp kim còn lại không còn bốc cháy nữa và nhờ đó giải quyết được được các vấn kỹ thuật của hiện tượng "tự cháy" đối với sten coban.

Nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit nêu trên được xử lý bằng axit sulfuric để hòa tan các nguyên tố có giá trị cao như coban và niken để thu được dung dịch, với tỷ lệ ngâm chiết coban bằng 98,23%, tỷ lệ ngâm chiết niken bằng 97,76% và tỷ lệ ngâm chiết đồng bằng 95,5%. Sten coban nêu trên được cho thêm axit sulfuric và amoni sulfat để tạo ra nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit mà sau đó nguyên liệu này được tạo thành dung dịch. Tổng lượng gốc sulfat tiêu thụ nhiều hơn lượng theo lý thuyết cần thiết cho các nguyên tố có giá trị cao trong nguyên tố sten coban là không đáng kể. Điều này có nghĩa là các nguyên tố sắt gần như không tiêu thụ axit sulfuric trong quá trình xử lý dung dịch từ sten coban. Trong dung dịch này, các nguyên tố coban được tạo thành cobalto-cobaltic oxit, các nguyên tố niken được tạo thành niken nitrat, các nguyên tố đồng được tạo thành catot đồng, và các nguyên tố sắt được dùng để sản xuất thép trong nhà máy thép.

#### Phương án 6

Phần minh họa sau đây có liên quan đến Fig.1.

Phế liệu NdFeB được sử dụng ở đây ở dạng khối dĩnh, trong đó tổng hàm lượng của sắt tồn tại ở tất cả các dạng bằng 1,81% trọng lượng, tổng hàm lượng của coban tính theo  $CoO$  bằng 0,12% trọng lượng, tổng hàm lượng của các nguyên tố đất hiếm tính theo REO bằng 1,12% trọng lượng, hàm lượng C là nhỏ hơn 0,1% trọng lượng, hàm lượng nước bằng 52,04% trọng lượng, và lượng còn lại là các chất khác. Điểm bốc cháy của phế liệu NdFeB bằng 88°C. 3000kg phế liệu NdFeB nêu trên, 800 lít nước và 80 lít axit axetic băng được cho vào bình phản ứng và được trộn kỹ, duy trì chỉ số  $Re$  ở khoảng

330000. Khí dạng khối chứa 6% (theo thể tích) oxy được nạp với tốc độ dòng 25M<sup>3</sup>/phút ở nhiệt độ 300°C. Nhiệt độ phản ứng được điều chỉnh để nằm trong khoảng từ 50 đến 90°C. Sau khi phản ứng trong 2 giờ, nguyên liệu tạo thành được chuyển đến lò hầm và sấy để thu được 1514kg nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit, nguyên liệu này ở dạng khối, dễ nghiền, và không thể đốt cháy bằng diêm. Nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit có thể không bắt lửa ngay cả khi được gia nhiệt đến nhiệt độ 200°C và để ẩm trong 1 giờ. Sau khi thử nghiệm, điểm bốc cháy bằng 384°C. Trong nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit thu được, đã xác định được rằng TFe bằng 3,58% trọng lượng, CoO chiếm 0,24% trọng lượng, REO chiếm 2,2% trọng lượng, nước chiếm 5,02% trọng lượng, Y(Fe) bằng 0,02% trọng lượng và Y(Fe<sup>3+</sup>) bằng 3,41% trọng lượng.

Nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit được hòa tan với axit clohydric bằng cách điều chỉnh độ pH và được lọc để loại bỏ sắt để thu được dung dịch, với tỷ lệ ngâm chiết nguyên tố đất hiếm bằng 97,32% và tỷ lệ ngâm chiết coban bằng 98%. Tổng lượng tiêu thụ axit clohydric được thêm vào phế liệu NdFeB nêu trên để tạo ra dung dịch bằng nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit này là nhiều hơn không đáng kể so với lượng cần thiết theo lý thuyết của các nguyên tố có giá trị cao chứa trong phế liệu NdFeB. Điều này có nghĩa là về cơ bản, các nguyên tố sắt không tiêu thụ axit clohydric trong quá trình xử lý dung dịch từ phế liệu NdFeB. Trong quá trình lọc để loại bỏ sắt, tốc độ lọc nhanh và phần cặn dễ rửa.

Các nguyên tố đất hiếm và coban được chiết ra khỏi phần nước lọc tạo thành. Các hợp chất cacbonat đất hiếm được điều chế từ dung dịch tách bằng cách làm kết tủa natri cacbonat, và sau đó được đốt để thu được oxit đất hiếm. Các oxit đất hiếm này được chuyển hóa thành kim loại đất hiếm bằng cách điện phân và sau đó tạo thành hợp kim NdFeB. Các hợp chất coban oxalat được điều chế từ dịch tàn dư bằng các quy trình như kết tủa oxalat và sau đó đốt để thu được oxit coban. Các oxit coban thu được được tạo thành bột coban kim loại.

#### Phương án 7

Phần minh họa sau đây có liên quan đến Fig.1 và Fig.3.

Phế liệu NdFeB được sử dụng ở đây ở dạng khối rắn, trong đó tổng hàm lượng của sắt tồn tại ở tất cả các dạng bằng 65% trọng lượng, tổng hàm lượng của coban tính theo CoO bằng 0,15% trọng lượng, tổng hàm lượng của các nguyên tố đất hiếm tính theo REO

bằng 24,77% trọng lượng, và hàm lượng C bằng 0,38% trọng lượng. Phế liệu NdFeB này có thể bắt lửa khi được gia nhiệt đến nhiệt độ khoảng 85°C trong không khí. Điểm bốc cháy bằng 172,9°C. 1000kg phế liệu hợp kim NdFeB có cỡ hạt nhỏ hơn 0,075mm, 1000 lít nước, 40 lít axit clohydric 7N và 30 kg sắt (III) clorua được cho vào bình phản ứng và được trộn kỹ bằng cách duy trì chỉ số Re ở khoảng 2180000. Không khí được nạp vào bình phản ứng với tốc độ dòng nằm trong khoảng từ 5 đến 20M<sup>3</sup>/phút. Nhiệt độ phản ứng được điều chỉnh để nằm trong khoảng từ 70 đến 90°C. Sau khi phản ứng trong 1,5 giờ, nguyên liệu tạo thành được nạp vào thiết bị sấy kiểu quay được bơm với khí ống khói ở nhiệt độ 200°C để làm bay hơi một lượng nước nhất định để thu được 1444 kg nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit, nguyên liệu này ở dạng bột và không thể đốt cháy bằng diêm. Nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit thu được có thể không bắt lửa ngay cả khi được gia nhiệt đến nhiệt độ 200°C và để ẩm trong 1 giờ. Sau khi thử nghiệm, điểm bốc cháy bằng 310°C. Trong nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit thu được, đã xác định được rằng TFe bằng 45% trọng lượng, CoO chiếm 0,11% trọng lượng, REO chiếm 17,15% trọng lượng, C chiếm 0,1% trọng lượng, nước chiếm 0,96% trọng lượng, Y(Fe) bằng 4,15% trọng lượng, và Y(Fe<sup>3+</sup>) bằng 30,15% trọng lượng.

Nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit thu được theo phương án này được xác định tính chất bằng phương pháp nhiễu xạ tia X, với các kết quả được thể hiện trên Fig.3. Như được thể hiện trên Fig.3, đồ thị nhiễu xạ có cường độ thấp với các đỉnh nhiễu xạ phức tạp hơn, và không có các đỉnh đặc trưng, điều này cho thấy rằng mẫu ở trạng thái pha vô định hình.

Theo giá trị Y(Fe) = 4,15% trọng lượng, có thể tính được rằng nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit nêu trên vẫn bao gồm khoảng 2,03% trọng lượng là nguyên tố đất hiếm tạo hợp kim. Nhiệt phản ứng để tạo ra Fe(OH)<sub>3</sub> từ nguyên tố sắt chứa trong hợp kim đã được giải phóng 73,75%, và nhiệt phản ứng để tạo ra hydroxit đất hiếm từ các nguyên tố đất hiếm chứa trong hợp kim này đã được giải phóng 88,22%. Do đó, phần lớn nhiệt phản ứng để tạo ra hydroxit từ hợp kim chứa trong phế liệu NdFeB đã được giải phóng. Nhiệt phản ứng chưa được giải phóng còn dư đối với các nguyên tố tạo hợp kim khác chứa trong nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit nêu trên chỉ chiếm khoảng 23,2% tổng lượng nhiệt phản ứng. Nhiệt phản ứng còn dư chỉ là nhiệt của phản ứng để chuyển hóa sắt (II) hydroxit thành sắt (III) hydroxit. Trong quá trình chuyển hóa sắt (II) hydroxit

thành sắt (III) hydroxit, do bề mặt của sắt (II) hydroxit dạng rắn bị bao phủ bởi lớp sắt (III) hydroxit, oxy cần phải đi qua lớp sắt (III) hydroxit này để đến được bề mặt sắt (II) hydroxit. Do đó, tốc độ chuyển hóa sắt (II) hydroxit thành sắt (III) hydroxit phụ thuộc vào tốc độ khuếch tán của oxy vào sắt (II) hydroxit. Do sự có mặt của các phương tiện như dụng cụ khuấy để làm gia tăng mức độ chuyển khối, tốc độ phân tán của oxy để đến được sắt (II) hydroxit là rất chậm. Tốc độ oxy hóa của hợp kim NdFeB còn dư thành hydroxit cũng phụ thuộc vào tốc độ khuếch tán của các chất phản ứng bao gồm oxy và nước vào các hạt hợp kim NdFeB được bao bọc bằng hydroxit, vì thế tốc độ phản ứng rất chậm. Do đó, sự đốt cháy của nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit có thể hầu như không xảy ra.

Trong phế liệu NdFeB, các muối sắt như sắt (III) clorua và axit clohydric được sử dụng làm chất điện phân, điều này có thể tránh được việc đưa thêm các tạp chất cation khác vào. Trong đó axit clohydric có thể làm cho nhiệt độ phản ứng tăng lên nhanh chóng ở giai đoạn đầu của phản ứng, và sắt (III) clorua có thể làm tăng nồng độ của chất điện phân trong dung dịch trong các điều kiện làm giảm lượng axit clohydric.

Nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit nêu trên được hòa tan với axit clohydric bằng cách điều chỉnh độ pH và được lọc để loại bỏ sắt để thu được dung dịch, với tỷ lệ ngâm chiết nguyên tố đất hiếm bằng 98,32% và tỷ lệ ngâm chiết coban bằng 98,76%. Tổng lượng tiêu thụ axit clohydric được cho thêm vào phế liệu NdFeB nêu trên để tạo ra dung dịch từ nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit là nhiều hơn không đáng kể so với lượng cần thiết theo lý thuyết của các nguyên tố có giá trị cao chứa trong phế liệu NdFeB. Điều này có nghĩa là các nguyên tố sắt gần như không tiêu thụ axit clohydric trong quá trình xử lý dung dịch từ phế liệu NdFeB.

Các nguyên tố đất hiếm và coban được chiết từ phần nước lọc tạo thành. Các hợp chất praseodym nedyum oxalat được tạo ra từ dung dịch tách bằng cách làm kết tủa oxalat, và sau đó được đốt để thu được các oxit praseodym nedyum. Các oxit praseodym nedyum được chuyển hóa thành kim loại praseodym nedyum bằng cách điện phân và sau đó tạo thành nam châm NdFeB. Các hợp chất coban cacbonat được điều chế từ dịch tàn dư bằng các quy trình như kết tủa natri cacbonat, và sau đó đốt thành các oxit coban. Các oxit coban thu được được tạo thành bột coban kim loại, và sau đó được tạo thành nam châm samari-coban.

### Phương án 8

Phần minh họa sau đây có liên quan đến Fig.1.

Phế liệu NdFeB ở dạng khối rắn được sử dụng trong ví dụ này, trong đó tổng hàm lượng của sắt tồn tại ở tất cả các dạng bằng 49,55% trọng lượng, tổng hàm lượng của coban tính theo CoO bằng 0,1% trọng lượng, và tổng hàm lượng của các nguyên tố đất hiếm tính theo REO bằng 50,36% trọng lượng. Phế liệu NdFeB bắt lửa khi được gia nhiệt đến khoảng 80°C trong không khí. Điểm bốc cháy được xác định bằng 148,3°C. 1000kg phế liệu hợp kim NdFeB có cỡ hạt nhỏ hơn 0,1mm, 1000 lít nước và 50 kg natri clorua được cho vào bình phản ứng và được trộn kỹ bằng cách duy trì chỉ số Re ở khoảng 82000. Không khí nóng ở nhiệt độ khoảng 150°C được nạp vào bình phản ứng với tốc độ dòng bằng 20M<sup>3</sup>/phút. Ngừng nạp không khí nóng khi nhiệt độ phản ứng đạt 70°C, và thay vào đó là nạp không khí ở nhiệt độ trong phòng với tốc độ dòng nằm trong khoảng từ 5 đến 10 M<sup>3</sup>/phút). Nhiệt độ phản ứng được điều chỉnh để nằm trong khoảng từ 50 đến 90°C. Sau khi phản ứng trong 3 giờ, nguyên liệu tạo thành được nạp vào thiết bị sấy kiểu quay được bơm với khí nóng ở nhiệt độ 150°C để làm bay hơi một lượng nước nhất định để thu được 1571 kg nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit là nguyên liệu không thể đốt cháy bằng diêm. Nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit có thể không bắt lửa ngay cả khi được gia nhiệt đến 200°C và để ẩm trong 1 giờ. Điểm bốc cháy được xác định bằng 341,2°C. Trong nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit thu được, đã xác định được rằng TFe bằng 31,54% trọng lượng, CoO chiếm 0,063% trọng lượng, REO chiếm 32,06% trọng lượng, C chiếm 0% trọng lượng, nước chiếm 0,99% trọng lượng, Y(Fe) bằng 0,65% trọng lượng, và Y(Fe<sup>3+</sup>) bằng 29,76% trọng lượng.

Nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit nêu trên được hòa tan với axit clohydric bằng cách điều chỉnh độ pH và được lọc để loại bỏ sắt để thu được dung dịch, với tỷ lệ ngâm chiết đất hiếm bằng 98,32% và tỷ lệ ngâm chiết coban bằng 97,87%. Tổng lượng tiêu thụ của axit clohydric được cho vào phế liệu NdFeB trên đây để tạo ra dung dịch từ nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit là cao hơn không đáng kể so với lượng cần thiết theo lý thuyết của các nguyên tố có giá trị cao chứa trong phế liệu NdFeB. Điều này có nghĩa là các nguyên tố sắt gần như không tiêu thụ axit clohydric trong quá trình xử lý dung dịch từ phế liệu NdFeB.

Các nguyên tố đất hiếm và coban được chiết từ phần nước lọc tạo thành. Các hợp



chất neodym oxalat, praseodym oxalat và dysprosi oxalat được điều chế từ dung dịch tách bằng cách làm kết tủa oxalat, và sau đó được đốt để thu được neodym oxit, praseodym oxit và dysprosi oxit. Tất cả các oxit đất hiếm được chuyển hóa thành kim loại neodym, kim loại praseodym và kim loại dysprosi bằng cách điện phân và sau đó được tạo thành các hợp kim Pr-Fe, Nd-Fe và Dy-Fe. Hợp kim Co-Ni được tạo ra từ các nguyên tố coban chứa trong dịch tàn dư.

#### Phương án 9

Phần minh họa sau đây có liên quan đến Fig.1.

Phế liệu NdFeB ở dạng khối dính được sử dụng trong ví dụ này, trong đó tổng hàm lượng sắt tồn tại ở tất cả các dạng bằng 49,65% trọng lượng, tổng hàm lượng coban tính theo CoO bằng 0,6% trọng lượng, và tổng hàm lượng của các nguyên tố đất hiếm tính theo REO bằng 25,52% trọng lượng, và hàm lượng C bằng 10,4% trọng lượng. Phế liệu NdFeB này có thể đốt cháy bằng diêm và bắt lửa khi được gia nhiệt đến nhiệt độ khoảng 45°C trong không khí. Điểm bốc cháy được xác định bằng 76,4°C. 2000kg phế liệu hợp kim NdFeB có cỡ hạt nhỏ hơn 0,5mm, 1200 lít nước, 100 lít axit clohydric 7N và 40 lít axit sulfuric 98% loại dùng trong công nghiệp được cho vào bình phản ứng và được trộn kỹ bằng cách duy trì chỉ số Re ở mức 19000. Không khí được nạp vào bình phản ứng với tốc độ dòng nằm trong khoảng từ 5 đến 25M<sup>3</sup>/phút. Nhiệt độ phản ứng được điều chỉnh để nằm trong khoảng từ 50 đến 90°C. Sau khi phản ứng trong 2 giờ, nguyên liệu tạo thành được chuyển đến nền chịu được axit để làm bay hơi nước tự nhiên, trong khi nguyên liệu này được khuấy vài lần để thu được 3515 kg nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit ở dạng bột và không thể đốt cháy bằng diêm. Nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit có thể không bắt lửa ngay cả khi được gia nhiệt đến nhiệt độ 200°C và để ẩm trong 1 giờ. Điểm bốc cháy được xác định bằng 246,6°C. Trong nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit thu được, đã xác định được rằng TFe bằng 28,25% trọng lượng, CoO chiếm 0,34% trọng lượng, REO chiếm 14,52% trọng lượng, C chiếm 5,6% trọng lượng, nước chiếm 20,34% trọng lượng, Y(Fe) bằng 1,4% trọng lượng, và Y(Fe<sup>3+</sup>) bằng 21,29% trọng lượng.

Tỷ lệ của dung dịch chất điện phân với phế liệu NdFeB (dạng khô) thấp hơn ( $\geq 0,67$  lít/kg) được điều chỉnh để làm giảm lượng chất lỏng trong giai đoạn đầu của phản ứng trong khi vẫn đảm bảo hiệu quả khuấy để sử dụng hoàn toàn nhiệt phản ứng, làm

tăng nhiệt độ phản ứng càng nhanh càng tốt, làm giảm lượng nước trong sản phẩm, làm giảm gánh nặng làm khô và cải thiện hiệu suất của quá trình làm khô, nhờ đó đạt được hiệu quả làm giảm chi phí.

Nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit nêu trên được hòa tan với axit clohydric bằng cách điều chỉnh độ pH và được lọc để loại bỏ sắt để thu được dung dịch, với tỷ lệ ngâm chiết nguyên tố đất hiếm bằng 98,02% và tỷ lệ ngâm chiết coban bằng 98,64%. Tổng lượng tiêu thụ của axit clohydric được cho thêm vào phế liệu NdFeB nêu trên để tạo ra dung dịch từ nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit là nhiều hơn không đáng kể so với lượng cần thiết theo lý thuyết của các nguyên tố có giá trị cao chứa trong phế liệu NdFeB. Điều này có nghĩa là về cơ bản, các nguyên tố sắt không tiêu thụ axit clohydric trong quá trình xử lý dung dịch từ phế liệu NdFeB. Trong quá trình lọc để loại bỏ sắt, tốc độ lọc nhanh và phân cặn dễ rửa. Oxit sắt đỏ được tạo ra từ phế liệu sắt tạo thành.

Các nguyên tố đất hiếm và coban được chiết từ phần nước lọc tạo thành. Các hợp chất oxalat đất hiếm được tạo ra từ dung dịch tách bằng cách làm kết tủa oxalat, và sau đó đốt để thu được oxit đất hiếm. Các oxit đất hiếm được chuyển hóa thành các kim loại đất hiếm bằng cách điện phân và sau đó tạo thành nam châm NdFeB. Các hợp chất cacbonat coban được tạo ra từ dịch tàn dư bằng cách làm kết tủa natri cacbonat và sau đó nung để thu được oxit coban.

#### Phương án 10

Phần minh họa sau đây có liên quan đến Fig.1.

Phế liệu NdFeB (trong đó TFe bằng 41,68% trọng lượng, CoO chiếm 0,94% trọng lượng, REO chiếm 22,55% trọng lượng, và các chất hữu cơ cháy được chiếm 18,4% trọng lượng tính theo lượng C) ở dạng khối dĩnh được sử dụng trong ví dụ này, phế liệu này có thể đốt cháy bằng diêm và bắt lửa khi được gia nhiệt đến nhiệt độ 40°C. Điểm bốc cháy bằng 64°C. 2000kg phế liệu NdFeB nêu trên có cỡ hạt nhỏ hơn 0,4mm, 1300 lít nước và 40 lít axit sulfuric 98% loại dùng trong công nghiệp được cho vào bình phản ứng và được trộn kỹ bằng cách duy trì chỉ số Re ở khoảng 18000. Không khí được nạp vào bình phản ứng với tốc độ dòng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 25M<sup>3</sup>/phút. Nhiệt độ phản ứng được điều chỉnh để nằm trong khoảng từ 70 đến 100°C. Sau khi phản ứng trong 2 giờ, nguyên liệu tạo thành được chuyển đến nền chịu được axit để làm cho nước bay hơi tự nhiên, trong khi đó nguyên liệu này vẫn được khuấy vài lần để thu được 3090 kg

nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit ở dạng bột và không thể đốt cháy bằng diêm. Nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit có thể không bắt lửa ngay cả khi được gia nhiệt đến 200°C và để ẩm trong 1 giờ. Điểm bốc cháy được xác định bằng 216,1°C. Trong nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit thu được, đã xác định được rằng TFe bằng 26,97% trọng lượng, CoO chiếm 0,6% trọng lượng, REO chiếm 14,6% trọng lượng, C chiếm 6,5% trọng lượng, nước chiếm 19,68% trọng lượng, Y(Fe) bằng 1,3% trọng lượng và Y(Fe<sup>3+</sup>) bằng 21,97% trọng lượng.

Sự tăng nhiệt độ phản ứng có thể làm giảm đáng kể hàm lượng các chất hữu cơ cháy được.

Nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit nêu trên được hòa tan với axit clohydric bằng cách điều chỉnh độ pH và được lọc để loại bỏ sắt để thu được dung dịch, với tỷ lệ ngâm chiết nguyên tố đất hiếm bằng 98,83% và tỷ lệ ngâm chiết coban bằng 98,16%. Tổng lượng tiêu thụ của axit clohydric được cho thêm vào phế liệu NdFeB nêu trên để tạo ra dung dịch bằng nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit là nhiều hơn không đáng kể so với lượng cần thiết theo lý thuyết đối với các nguyên tố có giá trị cao chứa trong phế liệu NdFeB.

Các nguyên tố đất hiếm và coban được chiết từ phần nước lọc thu được. Các hợp chất oxalat đất hiếm được tạo ra từ dung dịch tách bằng cách làm kết tủa oxalat, và sau đó đốt để thu được các oxit đất hiếm. Các oxit đất hiếm này được chuyển hóa thành kim loại đất hiếm bằng cách điện phân và sau đó tạo thành nam châm NdFeB. Coban cacbonat được tạo ra từ dịch tàn dư bằng cách làm kết tủa natri cacbonat, và sau đó được đốt để thu được oxit coban mà sau đó oxit này được tạo thành bột coban và các vật liệu có từ tính của samari coban.

#### Phương án 11

Phần minh họa sau đây có liên quan đến Fig.1 và Fig.4.

Phế liệu NdFeB ở dạng khối được sử dụng trong ví dụ này, trong đó tổng hàm lượng của sắt tồn tại ở tất cả các dạng bằng 16,84% trọng lượng, tổng hàm lượng của coban tính theo CoO bằng 0,53% trọng lượng, tổng hàm lượng của các nguyên tố đất hiếm tính theo REO bằng 14,14% trọng lượng, hàm lượng C bằng 3,5% trọng lượng, và hàm lượng nước bằng 40,04% trọng lượng. Phế liệu NdFeB có thể đốt cháy bằng diêm và bắt lửa khi được gia nhiệt đến nhiệt độ khoảng 85°C. Điểm bốc cháy bằng 160,5°C.

1500kg phế liệu NdFeB nêu trên có cỡ hạt nhỏ hơn 0,1mm, 1000 lít nước và 15 lít axit clohydric 31% loại dùng trong công nghiệp được cho vào bình phản ứng và được trộn kỹ bằng cách duy trì chỉ số Re ở khoảng 87000. Không khí được nạp vào bình phản ứng với tốc độ dòng nằm trong khoảng từ 5 đến 10M<sup>3</sup>/phút. Nhiệt độ phản ứng được điều chỉnh để nằm trong khoảng từ 40 đến 70°C. Sau khi phản ứng trong 1,5 giờ, nguyên liệu tạo thành được nạp vào thiết bị sấy kiểu quay được bơm cùng với khí ống khói ở nhiệt độ 200°C để làm bay hơi một lượng nước nhất định, để thu được 1361 kg nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit, nguyên liệu này ở dạng bột và không thể đốt cháy bằng diêm. Nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit có thể không bắt lửa ngay cả khi được gia nhiệt đến 200°C và để ẩm trong 1 giờ. Điểm bốc cháy được xác định bằng 288,7°C. Trong nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit thu được, đã xác định được rằng TFe bằng 18,56% trọng lượng, CoO chiếm 0,59% trọng lượng, REO chiếm 15,58% trọng lượng, C chiếm 2,1% trọng lượng, nước chiếm 0,44% trọng lượng, Y(Fe) bằng 0,62% trọng lượng, và Y(Fe<sup>3+</sup>) bằng 10,11% trọng lượng.

Nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit tạo thành theo phương án này được xác định tính chất bằng phương pháp nhiễu xạ tia X, với các kết quả được thể hiện trên Fig.4. Fig.4 cho thấy rằng đồ thị nhiễu xạ có cường độ thấp với các đỉnh nhiễu xạ phức tạp hơn, và không có các đỉnh đặc trưng, điều này cho thấy rằng mẫu ở dạng pha vô định hình.

Theo giá trị Y(Fe)= 0,62% trọng lượng, v.v., có thể tính được rằng nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit nêu trên vẫn bao gồm khoảng 0,67% trọng lượng đất hiếm hợp kim hóa. Nhiệt phản ứng để tạo ra Fe(OH)<sub>3</sub> từ nguyên tố sắt chứa trong hợp kim đã được giải phóng 66,44%, và nhiệt phản ứng để tạo ra đất hiếm hydroxit từ các nguyên tố đất hiếm chứa trong hợp kim đã được giải phóng 95,84%. Do đó, nhiệt phản ứng chưa được giải phóng còn dư dùng cho các nguyên tố tạo hợp kim khác chứa trong nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit nêu trên chỉ chiếm khoảng 22,55% tổng lượng nhiệt phản ứng. Nhiệt phản ứng còn dư chủ yếu là nhiệt của phản ứng để chuyển hóa sắt (II) hydroxit thành sắt (III) hydroxit. Sau khi tạo ra nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit, trong quá trình chuyển hóa sắt (II) hydroxit thành sắt (III) hydroxit, một mặt, nhiệt phản ứng được giải phóng là nhỏ, và mặt khác, lượng sắt (II) hydroxit nhỏ, và bề mặt của sắt (II) hydroxit dạng rắn được bao phủ bằng sắt (III) hydroxit, vì thế oxy cần đi qua lớp sắt (III) hydroxit để đến được bề mặt của sắt (II) hydroxit. Tốc độ chuyển hóa sắt (II) hydroxit thành sắt

(III) hydroxit chủ yếu được điều chỉnh bằng tốc độ khuếch tán của oxy vào sắt (II) hydroxit. Do sự có mặt của các phương tiện như khuấy để làm gia tăng mức độ chuyển khối, tốc độ khuếch tán của oxy để đến được sắt (II) hydroxit sẽ chậm hơn. Do đó, sự đốt cháy phế liệu nền sắt (III) hydroxit có thể khó diễn ra.

Nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit nêu trên được hòa tan với axit clohydric bằng cách điều chỉnh độ pH và được lọc để loại bỏ sắt để thu được dung dịch, với tỷ lệ ngâm chiết đất hiếm bằng 99,32% và tỷ lệ ngâm chiết coban bằng 99,87%. Tổng lượng tiêu thụ của axit clohydric được cho thêm vào phế liệu NdFeB nêu trên để tạo ra dung dịch từ nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit là nhiều hơn không đáng kể so với lượng cần thiết theo lý thuyết của các nguyên tố có giá trị cao chứa trong phế liệu NdFeB. Điều này có nghĩa là các nguyên tố sắt gần như không tiêu thụ axit clohydric trong quá trình xử lý dung dịch từ phế liệu NdFeB. Trong quá trình lọc để loại bỏ sắt, tốc độ lọc nhanh và phân cặn dễ rửa. Các chất thải lọc được dùng để sản xuất thép.

Các nguyên tố đất hiếm và coban được chiết từ phần nước lọc tạo thành. Các hợp chất oxalat đất hiếm được tạo ra từ dung dịch tách bằng cách làm kết tủa oxalat và sau đó đốt để thu được các oxit đất hiếm. Các oxit đất hiếm này được chuyển hóa thành các kim loại đất hiếm bằng cách điện phân và sau đó tạo thành các nam châm NdFeB. Các hợp chất coban cacbonat được tạo ra từ dịch tàn dư bằng cách làm kết tủa natri cacbonat và sau đó được đốt để thu được oxit coban.

#### Phương án 12

Phần minh họa sau đây có liên quan đến Fig.1.

Phế liệu hợp kim coban-niken-sắt dạng bột mịn không chứa các chất hữu cơ cháy được và có cỡ hạt nhỏ hơn 0,1mm được sử dụng trong ví dụ này, phế liệu này chứa 25,89% trọng lượng NiO, 17,76% trọng lượng CoO, 44,67% trọng lượng Fe, 1,7% trọng lượng nước và lượng còn lại là các chất khác. Phế liệu hợp kim coban-niken-sắt iron bắt lửa khi được gia nhiệt đến khoảng 86°C. Điểm bốc cháy bằng 180°C. 100kg phế liệu hợp kim coban-niken-sắt nêu trên và 90 lít nước được cho vào bình phản ứng siêu âm và được trộn kỹ bằng cách duy trì chỉ số Re ở khoảng 82000. Oxy được nạp vào bình phản ứng với tốc độ dòng bằng 0,2M<sup>3</sup>/phút, và 10 kg axit sulfuric 98% loại dùng trong công nghiệp được thêm vào. Sau đó, không khí được nạp với tốc độ dòng bằng 1M<sup>3</sup>/phút. Nhiệt độ phản ứng được điều chỉnh để nằm trong khoảng từ 40 đến 85°C. Sau khi phản ứng trong

2 giờ, nguyên liệu tạo thành được chuyển đến nền chịu được axit để cho nước bay hơi tự nhiên trong 4 giờ, trong khi nguyên liệu được khuấy vài lần, tiếp đó nguyên liệu này được sấy ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 100 đến 105°C để thu được 158 kg nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit giống như bột, nguyên liệu này không thể cháy bằng diêm. Nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit thu được có thể không bắt lửa ngay cả khi được gia nhiệt đến 200°C và để ẩm trong 1 giờ. Sau khi thử nghiệm, điểm bốc cháy bằng 385°C. Trong nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit thu được, đã xác định được rằng TFe bằng 28,26% trọng lượng, CoO và NiO chiếm 27,61% trọng lượng, C chiếm 0% trọng lượng, nước chiếm 6,94% trọng lượng, Y(Fe) bằng 2,43% trọng lượng, và  $Y(Fe^{3+})$  bằng 21,15% trọng lượng.

Nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit nêu trên được hòa tan với axit sulfuric để thu được dung dịch, với tỷ lệ ngâm chiết coban bằng 98,32% và tỷ lệ ngâm chiết niken bằng 97,67%. Tổng lượng tiêu thụ axit sulfuric của gốc sulfat và amoni sulfat được thêm vào phế liệu hợp kim coban-niken-sắt nêu trên để tạo ra dung dịch từ nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit nhiều hơn không đáng kể so với lượng cần thiết theo lý thuyết của các nguyên tố có giá trị cao chứa trong phế liệu hợp kim coban-niken-sắt. Trong dung dịch này, các nguyên tố coban được tạo thành cobalto-cobaltic oxit, các nguyên tố niken được tạo thành niken nitrat và các nguyên tố sắt được dùng làm nguyên liệu để tạo ra sắt oxit.

#### Phương án 13

Phân minh họa sau đây có liên quan đến Fig.1.

Phế liệu NdFeB được sử dụng trong ví dụ này, trong đó tổng hàm lượng của sắt tồn tại ở tất cả các dạng bằng 55,71% trọng lượng, tổng hàm lượng coban tính theo CoO bằng 0,51% trọng lượng, tổng hàm lượng của các nguyên tố đất hiếm tính theo REO bằng 23% trọng lượng, hàm lượng C bằng 3,4% trọng lượng, và hàm lượng nước bằng 4,47% trọng lượng. Phế liệu NdFeB có thể đốt cháy bằng diêm và bắt lửa khi được gia nhiệt đến nhiệt độ khoảng 60°C. Điểm bốc cháy bằng 75°C. 100g phế liệu hợp kim NdFeB nêu trên, 80ml nước và 3g kali clorua được cho vào bình có 3 cổ bình, bình này được cho vào bể siêu âm ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 68 đến 70°C và được trộn kỹ bằng cách duy trì chỉ số Re ở khoảng 40000. Oxy chứa 12% ozon (theo thể tích) được nạp vào bình có 3 cổ với tốc độ dòng bằng 50ml/min. Sau khi phản ứng trong 4 giờ, nguyên liệu thu được được làm khô để thu được khoảng 150g nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit, nguyên

liệu này không thể đốt cháy bằng diêm. Nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit có thể không bắt lửa ngay cả khi được gia nhiệt đến 200°C và để ẩm trong 1 giờ. Điểm bốc cháy bằng 245°C. Trong nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit thu được, đã xác định được rằng TFe bằng 37,14% trọng lượng, tổng hàm lượng coban tính theo CoO bằng 0,33% trọng lượng, tổng hàm lượng của các nguyên tố đất hiếm tính theo REO bằng 15,32% trọng lượng, hàm lượng C bằng 1,31% trọng lượng, hàm lượng nước bằng 8,29% trọng lượng, Y(Fe) bằng 0,1% trọng lượng, và Y(Fe<sup>3+</sup>) bằng 36,98% trọng lượng.

Theo giá trị Y(Fe) = 0,1% trọng lượng, v.v., có thể tính được rằng nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit nêu trên vẫn chứa nguyên tố đất hiếm hợp kim hóa với lượng nhỏ hơn 0,05% trọng lượng. Nhiệt phản ứng để tạo ra Fe(OH)<sub>3</sub> từ nguyên tố sắt và nhiệt phản ứng để tạo ra hydroxit đất hiếm từ các nguyên tố đất hiếm chứa trong hợp kim đều được giải phóng nhiều hơn 99%. Do đó, nhiệt phản ứng chưa được giải phóng còn dư của các nguyên tố tạo hợp kim khác chứa trong nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit nêu trên chỉ chiếm khoảng 1% tổng lượng nhiệt phản ứng. Nhiệt phản ứng còn dư không thể làm bay hơi nước trong nguyên liệu thô nền sắt và các nguyên tố có hoạt tính như sắt, coban và đất hiếm trong các hợp kim này chủ yếu được chuyển hóa thành các hợp chất có độ tan tốt hơn so với nguyên tố hoặc các nguyên tố tạo hợp kim. Do đó, các nguyên liệu thô nền sắt không thể cháy.

Nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit nêu trên được hòa tan với axit clohydric bằng cách điều chỉnh độ pH và được lọc để loại bỏ sắt, để thu được dung dịch với tỷ lệ ngâm chiết nguyên tố đất hiếm bằng 98,86% và tỷ lệ ngâm chiết coban bằng 98,62%. Các nguyên tố đất hiếm và coban được chiết từ phần nước lọc tạo thành. Các hợp chất cacbonat đất hiếm được tạo ra từ dung dịch tách bằng cách làm kết tủa natri cacbonat và sau đó được đốt để thu được các oxit đất hiếm. Hợp chất coban cacbonat được tạo ra từ dịch tàn dư bằng các quy trình như sa lắng natri cacbonat và sau đó được đốt để thu được coban oxit.

#### Phương án 14

Phế liệu NdFeB được sử dụng trong ví dụ này, trong đó tổng hàm lượng của sắt tồn tại ở tất cả các dạng bằng 33,11% trọng lượng, tổng hàm lượng của coban tính theo CoO bằng 0,62% trọng lượng, tổng hàm lượng của các nguyên tố đất hiếm tính theo REO bằng 22,51% trọng lượng, hàm lượng C bằng 6,1% trọng lượng, và hàm lượng nước bằng

4,47% trọng lượng. Phế liệu NdFeB có thể được đốt cháy bằng diêm và bắt lửa khi được gia nhiệt đến nhiệt độ khoảng 50°C. Điểm bốc cháy xác định được bằng 65°C. 100kg phế liệu NdFeB, 95 lít nước, 5 lít axit clohydric 31% loại dùng trong công nghiệp và 2 kg natri clorua được cho vào bình phản ứng được trang bị máy phát sóng siêu âm ở đáy bình và được trộn kỹ bằng cách duy trì chỉ số Re ở khoảng 82000. Oxy được nạp với tốc độ dòng bằng 50 lít/phút. Nhiệt độ phản ứng được điều chỉnh để nằm trong khoảng từ 60 đến 85°C. Sau khi phản ứng trong 3 giờ, nguyên liệu thu được được làm khô để thu được khoảng 140 kg nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit, nguyên liệu này không thể đốt cháy bằng diêm. Nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit có thể không bắt lửa ngay cả khi được gia nhiệt đến 200 C và để ẩm trong 1 giờ. Điểm bốc cháy được xác định bằng 260°C. Trong đó đã xác định được rằng TFe bằng 22,87% trọng lượng, hàm lượng CoO bằng 0,43% trọng lượng, hàm lượng của các nguyên tố đất hiếm tính theo REO bằng 15,55% trọng lượng, hàm lượng C bằng 2,11% trọng lượng, hàm lượng nước bằng 34,54% trọng lượng, Y(Fe) bằng 0,1% trọng lượng và Y(Fe<sup>3+</sup>) bằng 20,95% trọng lượng.

Nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit nêu trên được hòa tan với axit clohydric bằng cách điều chỉnh độ pH và được lọc để loại bỏ sắt để thu được dung dịch có tỷ lệ ngâm chiết đất hiếm bằng 98,81% và tỷ lệ ngâm chiết coban bằng 98,13%. Tổng lượng tiêu thụ của axit clohydric được cho thêm vào phế liệu NdFeB nêu trên để tạo ra dung dịch từ nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit là nhiều hơn không đáng kể so với lượng cần thiết theo lý thuyết của các nguyên tố có giá trị cao chứa trong phế liệu NdFeB này. Điều này có nghĩa là về cơ bản các nguyên tố sắt không tiêu thụ axit clohydric trong quá trình xử lý dung dịch từ phế liệu NdFeB. Trong quá trình lọc để loại bỏ sắt, tốc độ lọc nhanh và phần cặn dễ rửa.

#### Phương án 15

Phế liệu NdFeB được sử dụng trong ví dụ này, được nghiền thành bột bằng H<sub>2</sub> và được sàng bằng rây có cỡ lỗ 20 trong điều kiện bảo vệ bằng khí trơ. Phế liệu NdFeB có thể bắt lửa khi được sàng trong không khí, có thể đốt cháy bằng diêm và bắt lửa khi được gia nhiệt đến nhiệt độ khoảng 70°C, với điểm bốc cháy xác định được bằng 90°C. Phế liệu NdFeB bao gồm 37,64% trọng lượng sắt, 0,75% trọng lượng CoO, 14,43% trọng lượng REO và 2,7% trọng lượng C. 20kg phế liệu NdFeB, 15 lít nước, 500ml axit clohydric loại dùng để phân tích (AR) và 300g kali clorua được cho vào bình bằng thép



không gỉ, bình này được cho vào bể siêu âm ở nhiệt độ 60°C và được trộn kỹ bằng cách duy trì chỉ số Re ở khoảng 40000. Không khí giàu oxy (tỷ lệ oxy: không khí = 1) được nạp với tốc độ dòng bằng 5 lít/phút. Sau khi phản ứng trong 2 giờ, các nguyên liệu được làm khô để thu được khoảng 27kg nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit, nguyên liệu này không thể đốt cháy bằng diêm. Nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit có thể không bắt lửa ngay cả khi được gia nhiệt đến 200°C và để ẩm trong 1 giờ. Điểm bốc cháy bằng 255°C. Trong đó đã xác định được rằng TFe bằng 27,28% trọng lượng, hàm lượng CoO bằng 0,54% trọng lượng, hàm lượng REO bằng 10,46% trọng lượng, hàm lượng C bằng 0,43% trọng lượng, hàm lượng nước bằng 29,28% trọng lượng, Y(Fe) bằng 0,7% trọng lượng, Y(Fe<sup>3+</sup>) bằng 20,81% trọng lượng.

Nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit nêu trên được hòa tan với axit clohydric bằng cách điều chỉnh độ pH và được lọc để loại bỏ sắt để thu được dung dịch, với tỷ lệ ngâm chiết đất hiếm bằng 98,62% và tỷ lệ ngâm chiết coban bằng 97,34%. Tổng lượng tiêu thụ của axit clohydric được cho thêm vào phế liệu NdFeB nêu trên để tạo ra dung dịch bằng nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit là nhiều hơn không đáng kể so với lượng cần thiết theo lý thuyết dùng cho các nguyên tố có giá trị cao chứa trong phế liệu NdFeB. Điều này có nghĩa là về cơ bản các nguyên tố sắt không tiêu thụ axit clohydric trong quá trình xử lý dung dịch từ phế liệu NdFeB. Trong quá trình lọc để loại bỏ sắt, tốc độ lọc nhanh và phản cặn dễ rửa.

Cuối cùng, cần hiểu rằng các phương án trên đây chỉ là một số phương án được ưu tiên của sáng chế, người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này cần hiểu rằng các phương án của sáng chế không bị giới hạn bởi các phương án trên đây. Có thể tiến hành các phương án cải biến tương đương dựa vào các phương án của sáng chế mà vẫn nằm trong phạm vi của sáng chế.

## YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit chứa các nguyên tố có giá trị cao, trong đó nguyên liệu thô này bao gồm:

các hydroxit và dạng khác của sắt,

các hợp chất của các nguyên tố có giá trị cao, và

các chất hữu cơ cháy được,

trong đó:

tổng hàm lượng của sắt tồn tại ở tất cả các dạng, được ký hiệu là TFe, nằm trong khoảng từ 3,5 đến 45% trọng lượng;

tổng hàm lượng của sắt tồn tại ở dạng  $\text{Fe}^{3+}$  được ký hiệu là  $\text{Y}(\text{Fe}^{3+})$  và tỷ lệ theo trọng lượng của  $\text{Y}(\text{Fe}^{3+})/\text{TFe}$  là  $\geq 54,47\%$ ;

tổng hàm lượng của các nguyên tố có giá trị cao, tính theo các dạng oxit của chúng, nằm trong khoảng từ 2 đến 32% trọng lượng;

các nguyên tố có giá trị cao bao gồm ít nhất một nguyên tố được chọn từ nhóm bao gồm các kim loại đất hiếm, coban, niken, titan, crom, bismut, đồng, mangan và kẽm; và

tổng hàm lượng của các chất hữu cơ cháy được, tính theo hàm lượng cacbon, là  $\leq 6,5\%$  trọng lượng.

2. Nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit theo điểm 1, trong đó các dạng khác của sắt bao gồm nguyên tố Fe tự do và/hoặc hợp kim Fe, và tổng hàm lượng của sắt tồn tại ở dạng nguyên tố Fe tự do và/hoặc hợp kim Fe, được ký hiệu là  $\text{Y}(\text{Fe})$ , là  $\leq 5\%$  trọng lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,01 đến 5% trọng lượng, và tốt hơn nữa là  $\leq 1\%$  trọng lượng.

3. Nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit theo điểm 1 hoặc điểm 2, trong đó nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit này còn chứa nước với hàm lượng nằm trong khoảng từ 0,44% trọng lượng đến 50% trọng lượng.

4. Nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit theo điểm 3, trong đó:

TFe bằng 33,91% trọng lượng,

tổng hàm lượng của các nguyên tố có giá trị cao, tính theo các dạng oxit của chúng,

bằng 19,2% trọng lượng, và

tổng hàm lượng của các chất hữu cơ cháy được, tính theo hàm lượng cacbon, bằng 2,4% trọng lượng,

hàm lượng nước bằng 5,77% trọng lượng,

$Y(Fe)$  bằng 0,1% trọng lượng, và

tỷ lệ  $Y(Fe^{3+})/TFe$  bằng 86,26%.

5. Phương pháp tạo ra nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit chứa các nguyên tố có giá trị cao, trong đó nguyên liệu thô nền sắt (III) hydroxit này bao gồm:

các hydroxit và dạng khác của sắt,

các hợp chất của các nguyên tố có giá trị cao, và

các chất hữu cơ cháy được,

trong đó:

tổng hàm lượng của sắt tồn tại ở tất cả các dạng, được ký hiệu là  $TFe$ , nằm trong khoảng từ 3,5 đến 45% trọng lượng;

tổng hàm lượng của sắt tồn tại ở dạng  $Fe^{3+}$  được ký hiệu là  $Y(Fe^{3+})$  và tỷ lệ theo trọng lượng của  $Y(Fe^{3+})/TFe$  là  $\geq 54,47\%$ ;

tổng hàm lượng của các nguyên tố có giá trị cao, tính theo các dạng oxit của chúng, nằm trong khoảng từ 2 đến 32% trọng lượng;

các nguyên tố có giá trị cao bao gồm ít nhất một nguyên tố được chọn từ nhóm bao gồm các kim loại đất hiếm, coban, niken, titan, crom, bismut, đồng, mangan và kẽm; và

tổng hàm lượng của các chất hữu cơ cháy được, tính theo hàm lượng cacbon, là  $\leq 6,5\%$  trọng lượng; và

trong đó phương pháp này bao gồm các bước:

(1) trộn lẫn: trộn phế liệu nền sắt với dung dịch chất điện phân trong bình phản ứng để tạo ra hỗn hợp thứ nhất, trong đó tỷ lệ của dung dịch chất điện phân với phế liệu nền sắt (theo chất khô) là bằng hoặc cao hơn 0,67 lít/kg, và trong đó chất điện phân là axit và/hoặc muối, và nồng độ của chất điện phân trong hỗn hợp thứ nhất là bằng hoặc cao hơn 0,1 mol/lít; và

(2) cho phản ứng: đưa khí chứa oxy vào hỗn hợp thứ nhất trong khi khuấy và/hoặc trong điều kiện siêu âm, và điều chỉnh tốc độ dòng khí đến mức  $0,2M^3/(M^3 \times \text{phút})$  hoặc

cao hơn, điều chỉnh chỉ số Reynolds khi khuấy bằng 10000 hoặc cao hơn, điều chỉnh nhiệt độ phản ứng bằng 100°C hoặc thấp hơn, và điều chỉnh thời gian phản ứng bằng 1 giờ hoặc lâu hơn, để thu được hỗn hợp thứ hai.

6. Phương pháp theo điểm 5, trong đó tốc độ dòng khí trong bước (2) nằm trong khoảng từ 5 đến 15M<sup>3</sup>/(M<sup>3</sup> x phút).

7. Phương pháp theo điểm 5, trong đó chỉ số Reynolds trong bước (2) là bằng hoặc cao hơn 40000.

8. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 5 đến 7, trong đó sau bước (2) là bước làm khô để làm khô hỗn hợp thứ hai cho đến khi không còn dòng chảy dạng lỏng.

9. Phương pháp theo điểm 8, trong đó:

tỷ lệ của axit clohydric với phế liệu nền sắt (theo chất khô) bằng 1,06 lít/kg,

nồng độ axit clohydric trong hỗn hợp thứ nhất bằng 1,56 mol/l,

chỉ số Reynolds khi khuấy bằng  $2,24 \times 10^6$ ,

tốc độ dòng không khí nằm trong khoảng từ 2,5 đến 10M<sup>3</sup>/(M<sup>3</sup> x phút),

nhiệt độ phản ứng nằm trong khoảng từ 50 đến 90°C,

thời gian phản ứng là 1 giờ, và

khi phản ứng kết thúc, nguyên liệu thu được được chuyển đến sàn kín để cho nước bay hơi tự nhiên trong một ngày.

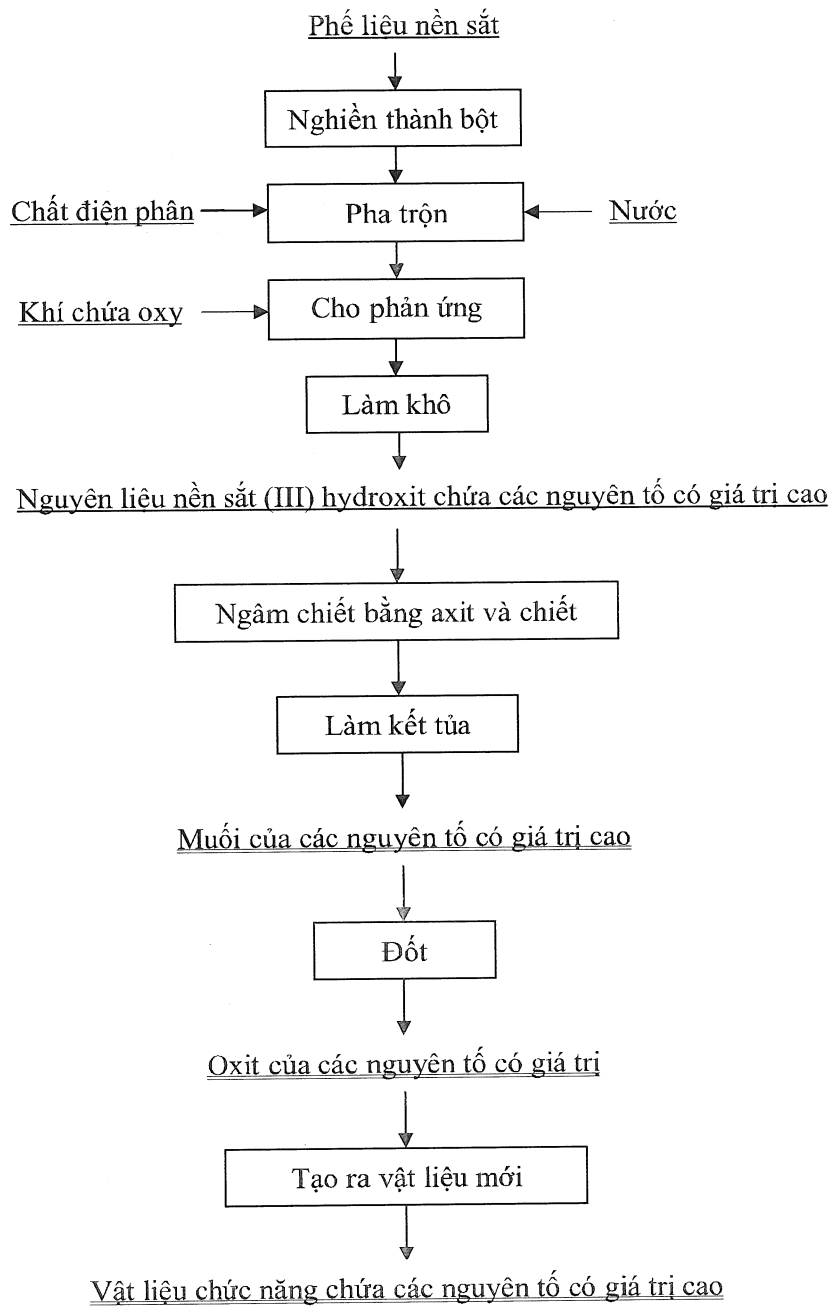


Fig.1

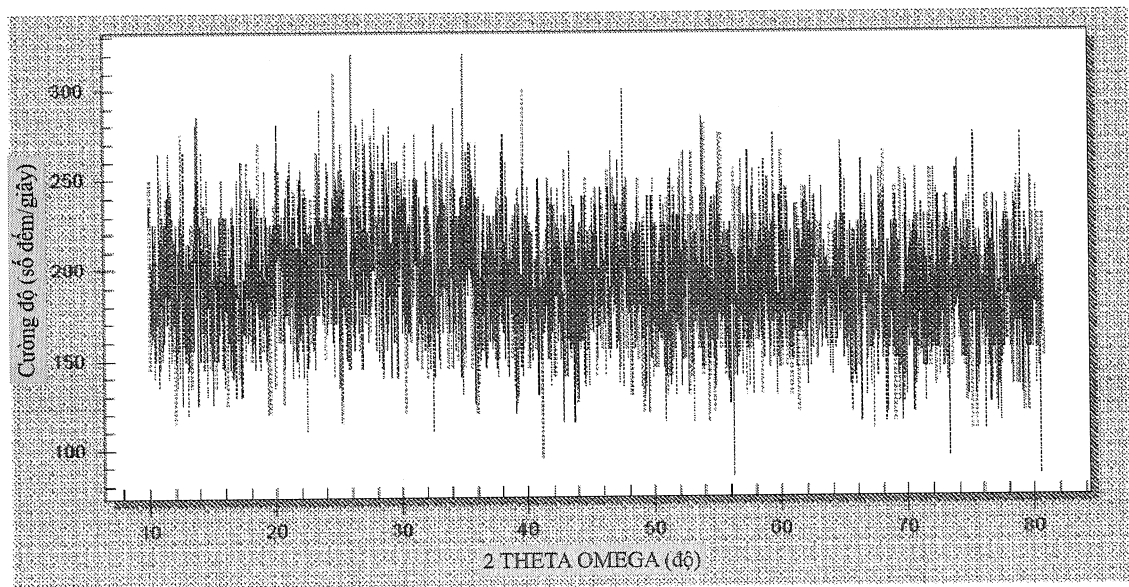


Fig.2

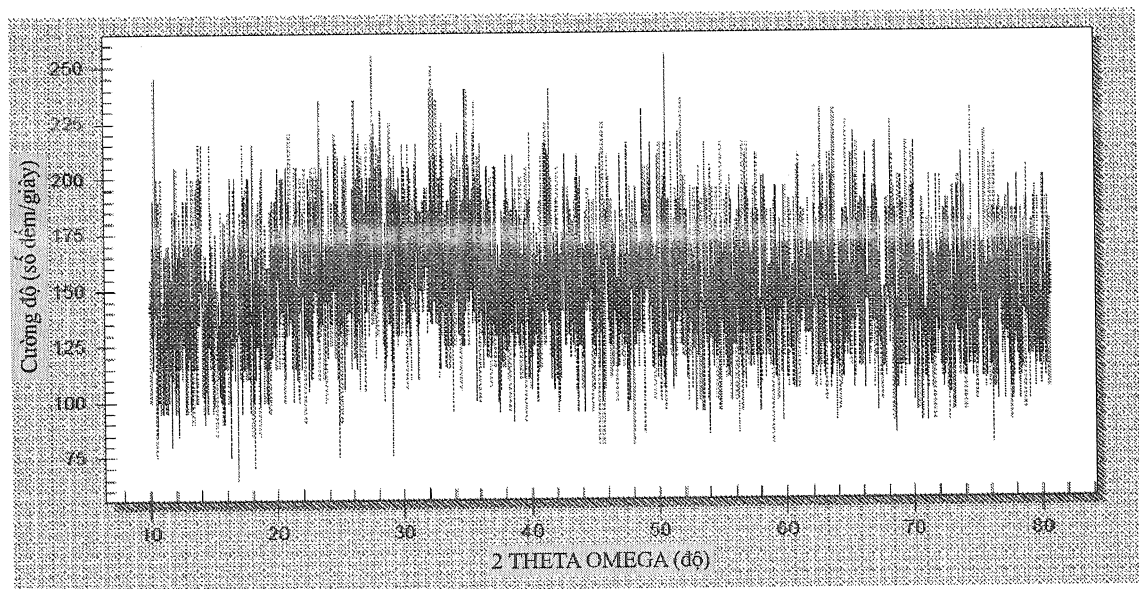


Fig.3

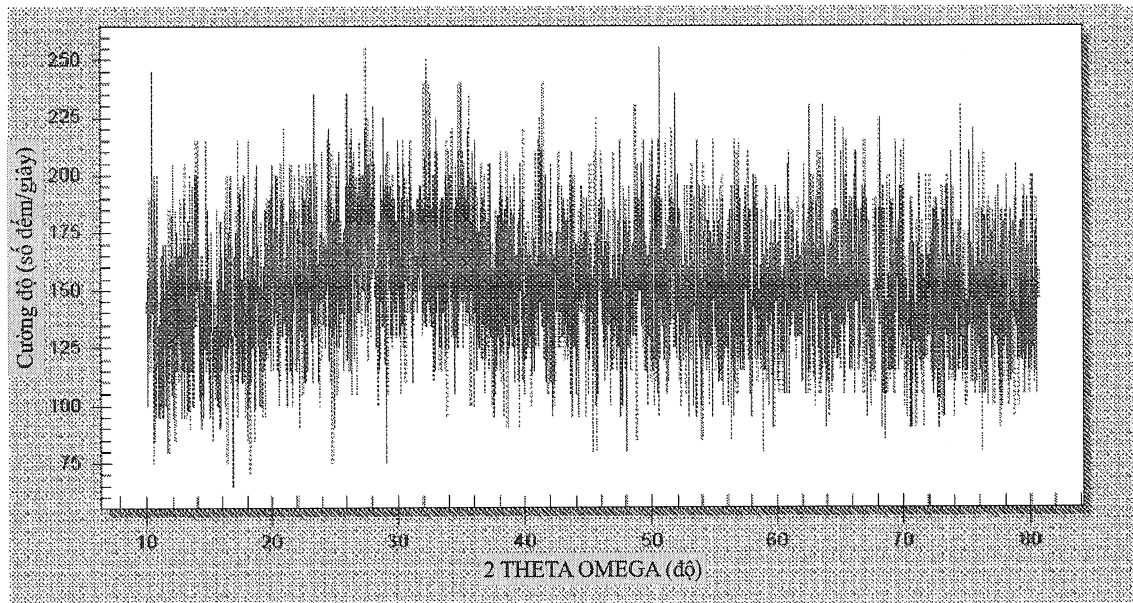


Fig.4