



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ
(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN) (11) 
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ
1-0042753
(51)^{2022.01} C22B 1/00; C22B 59/00; C22B 7/00; (13) B
C22B 3/44

(21) 1-2023-00354 (22) 01/07/2021
(86) PCT/IL2021/050811 01/07/2021 (87) WO 2022/003694 06/01/2022
(30) 63/046,727 01/07/2020 US
(45) 27/01/2025 442 (43) 25/04/2023 421
(73) YEDA RESEARCH AND DEVELOPMENT CO. LTD. (IL)
at The Weizmann Institute of Science, P.O. Box 95, 7610002 Rehovot, Israel
(72) LUBOMIRSKY, Igor (IL); KAPLAN, Valery (IL).
(74) Công ty Luật TNHH WINCO (WINCO LAW FIRM)

(54) PHƯƠNG PHÁP THU HỒI KIM LOẠI ĐẤT HIẾM TỪ HỢP KIM SẮT TỪ

(21) 1-2023-00354

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp thu hồi ít nhất một kim loại đất hiếm từ hợp kim sắt từ, bao gồm việc clo hóa kim loại đất hiếm tiếp theo là tách sản phẩm đã clo hóa.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp thu hồi ít nhất một kim loại đất hiếm từ hợp kim sắt từ, bao gồm việc clo hóa kim loại đất hiếm tiếp theo là tách sản phẩm đã clo hóa.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Các nam châm đất hiếm dựa trên neodymi-sắt-bo (NdFeB) được sử dụng trong nhiều ứng dụng năng lượng sạch và công nghệ cao, bao gồm ổ đĩa cứng (hard disk drive: HDD), động cơ trong xe điện và máy phát điện trong tuabin gió. Trong những năm gần đây, việc cung cấp kim loại đất hiếm đã chịu trạng thái căng thẳng đáng kể. Điều này dẫn đến sự dao động giá đột ngột đối với kim loại đất hiếm, cụ thể là, neodymi, praseodymi và dysprosi, các thành phần đất hiếm của nam châm NdFeB. Theo danh sách vật liệu quan trọng liên minh châu Âu (2010, 2014) và danh sách nguyên tố quan trọng với năng lượng của Bộ năng lượng Mỹ (2010), các kim loại đất hiếm được phân loại là thiếu hụt nguồn cung lớn nhất so với tất cả các vật liệu khác dùng cho công nghệ năng lượng sạch.

Có một số cách trong đó các thiếu hụt vật liệu này có thể được giải quyết bao gồm: (a) khai thác nhiều mỏ đất hiếm hơn, (b) sử dụng các công nghệ khác mà không chứa các đất hiếm (c) làm giảm lượng kim loại đất hiếm dùng trong các ứng dụng cụ thể như nam châm hoặc (d) tái chế nguyên liệu nam châm hiện có chứa các kim loại đất hiếm bằng các loại thiết bị khác nhau. Tuy nhiên, đối với cách (a), việc khai thác, làm giàu và tách các nguyên tố đất hiếm cần nhiều năng lượng, dẫn đến các sản phẩm phụ độc từ các quy trình ngâm chiết axit và quặng ban đầu gần như luôn được trộn với các nguyên tố bức xạ như thori. Nếu các công nghệ khác được sử dụng, như trong cách (b) hoặc việc giảm lượng kim loại đất hiếm như trong cách (c), so với các thiết bị nam châm vĩnh cửu, điều này thường dẫn đến sự giảm hiệu quả và tính năng.

Việc tái chế phế liệu nam châm từ các sản phẩm thải gồm nhiều bước, bao gồm các bước sơ bộ; tách nam châm ra khỏi sản phẩm thải, khử từ tính bằng cách xử lý nhiệt ở nhiệt độ từ 300 đến 350°C, khử cacbon (để loại bỏ nhựa) bằng cách đốt ở nhiệt độ từ 700 đến 1000°C trong dòng không khí hoặc oxy, và khử oxy bằng cách khử hydro [1-3]. Quy trình chính (tách kim loại đất hiếm và sắt) bắt đầu sau các bước sơ bộ này. Một số quy trình ướt: hòa tan trong axit [4], chiết bằng dung môi, và phương pháp oxalat [5] cũng được sử dụng để thu hồi neodymi. Các phương pháp hóa học ướt có sản lượng kém từ các bước xử lý dòng thải và hòa tan bằng axit, mà yêu cầu quy trình nhiều bước dẫn đến chi phí cao. Quan trọng là quy trình thu hồi đối với kim loại đất hiếm từ phế liệu nam châm có chi phí càng thấp càng tốt và số bước càng ít càng tốt, vì bản thân việc thu hồi nam châm từ sản phẩm là quy trình nhiều bước.

Một số công việc được thực hiện dựa trên việc clo hóa nam châm bằng các chất phản ứng khác nhau: NH_4Cl [6], FeCl_2 [7], MgCl_2 [8], và khí clo với cacbon [9]. Việc sử dụng NH_4Cl , FeCl_2 , và MgCl_2 làm tác nhân clo hóa dẫn đến tạo ra hợp kim neodymi clorua và sắt và bo vẫn ở dạng kim loại rắn. Tiếp đó, hỗn hợp thu được của neodymi clorua và cặn kim loại Fe-B được tách bằng cách chưng cất chân không hoặc tách từ tính. Phương pháp clo hóa có chi phí thấp, đơn giản hóa quy trình tổng thể, và làm giảm lượng dòng thải yêu cầu xử lý dưới dạng quy trình khô. Phương pháp để clo hóa nam châm với sự bổ sung clo và cacbon ở nhiệt độ từ 100 đến 1000°C với việc xử lý oxy hóa sơ bộ được đề xuất trong [9].

Đã cho thấy rằng sự nung kết oxy hóa sơ bộ trong dòng không khí với sự chuyển hóa tất cả các kim loại thành các oxit (Fe_2O_3 , FeNdO_3 , Nd_2O_3) làm giảm đột ngột mức thăng hoa của sắt và bo trong quá trình clo hóa bằng clo nguyên chất. Khi cacbon được bổ sung vào quy trình clo hóa (quy trình cacboclo hóa), mức thăng hoa của sắt và bo clorua tăng. Đã biết rằng [10] năng lượng Gibbs của phản ứng clo hóa của kim loại oxit bằng khí clo là trị số dương đáng kể; do đó, việc clo hóa thành công chúng bằng clo nguyên chất là không thể thực hiện trên thực tế. Việc clo hóa kim loại oxit cho thấy là hiệu quả với việc bổ sung chất khử và bổ sung cacbon trong quá trình clo hóa oxit mà tăng đột ngột hiệu quả của quy trình thăng hoa clorua [10].

Một trong số các thách thức lớn nhất liên quan đến việc tái chế nam châm là làm thế nào để tách một cách hiệu quả nam châm ra khỏi các thành phần khác.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế đề xuất phương pháp thu hồi ít nhất một kim loại đất hiếm từ hợp kim sắt từ, phương pháp này bao gồm các bước:

(a) phản ứng hợp kim sắt từ với ít nhất một khí chứa clo để thu được sản phẩm clorua chứa sắt dễ bay hơi và ít nhất một clorua kim loại đất hiếm không dễ bay hơi;

(b) cấp dòng không khí đến sản phẩm clorua chứa sắt dễ bay hơi, nhờ đó oxy hóa sản phẩm clorua chứa sắt này thành sắt oxit;

(c) tách sản phẩm sắt oxit này và ít nhất một clorua kim loại đất hiếm không dễ bay hơi;

(d) làm nguội ít nhất một clorua kim loại đất hiếm không dễ bay hơi đã tách này;

(e) điện phân ít nhất một clorua kim loại đất hiếm không dễ bay hơi đã làm nguội này;

nhờ đó thu hồi ít nhất một kim loại đất hiếm.

Sáng chế đề xuất ít nhất một chế phẩm kim loại đất hiếm được điều chế bằng các phương pháp theo sáng chế.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Đối tượng của sáng chế được nêu cụ thể và được yêu cầu bảo hộ rõ ràng ở phần cuối của bản mô tả. Tuy nhiên, sáng chế, cả với việc tổ chức và phương pháp vận hành, cũng với các mục đích, dấu hiệu và các ưu điểm của nó, có thể được hiểu từ phần mô tả chi tiết sau dựa vào các hình vẽ kèm theo trong đó:

Fig.1 thể hiện hợp kim sắt từ trước khi phân rã bằng hydro nguyên tử.

Fig.2 thể hiện hợp kim sắt từ sau khi phân rã bằng hydro nguyên tử.

Fig.3 là sơ đồ phương pháp theo sáng chế.

Fig.4A và Fig.4B thể hiện nhiễu xạ tia X (XRD) của hợp kim sắt từ (nam châm ban đầu) trước khi phân rã bằng hydro nguyên tử – Fig.4A: mẫu 1; Fig.4B: mẫu 2. (Lượng của các mẫu 1 và 2 được nêu trong Ví dụ 3, Bảng 3 dưới đây).

Fig.5A-Fig.5D thể hiện đặc điểm của nam châm ban đầu khác biệt bởi phổ huỳnh quang tia X phân tán năng lượng tạo ra ảnh SEM của nam châm ban đầu 1 (Fig.5A); ảnh SEM của nam châm ban đầu 2 (Fig.5B); phổ EDS của nam châm ban đầu –Mẫu 1 (Fig.5C); và phổ EDS của nam châm ban đầu –Mẫu 2 (Fig.5D).

Fig.6 thể hiện sự thiết lập phòng thí nghiệm đối với sự phân rã bằng hydro nguyên tử.

Fig.7 thể hiện mẫu nhiễu xạ tia X (XRD) bột của bột nam châm sau khi phân rã bằng hydro nguyên tử.

Fig.8 thể hiện ảnh SEM của bột nam châm sau khi phân rã bằng hydro nguyên tử.

Fig.9 thể hiện sự thiết lập phòng thí nghiệm đối với việc xử lý clo hóa để chiết kim loại đất hiếm ra khỏi nam châm vĩnh cửu.

Fig.10A và Fig.10B thể hiện đặc điểm của thành phần của vật liệu sau khi xử lý khí clo bằng phổ huỳnh quang tia X phân tán năng lượng (EDS, LEO Supra) của Mẫu 1 (Fig.10A) và Mẫu 2 (Fig.10B).

Fig.11A thể hiện mẫu nhiễu xạ tia X (XRD) bột của sự thăng hoa từ mẫu nam châm neodymi tiếp theo việc xử lý nhiệt (400°C) bằng khí clo. “1” đề cập đến Fe_2O_3 và “2” đề cập đến FeOCl . Fig.11B thể hiện phân tích pha định lượng của sự thăng hoa như thu được từ mẫu XRD trên Fig.11A.

Sẽ được nhận thấy rằng đối với tính đơn giản và tính rõ ràng của sự minh họa, các chi tiết được thể hiện trên các hình vẽ không nhất thiết được vẽ theo tỷ lệ. Ví dụ, kích thước của một số chi tiết có thể được phóng to so với các chi tiết khác về tính rõ ràng. Hơn nữa, khi được xem là thích hợp, các số chỉ dẫn có thể được lặp lại giữa các hình vẽ để biểu thị các chi tiết tương ứng hoặc tương tự.

Mô tả chi tiết sáng chế

Trong phần mô tả chi tiết sau, nhiều chi tiết cụ thể được nêu để tạo ra sự hiểu rõ sáng chế. Tuy nhiên, người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này sẽ hiểu rằng sáng chế có thể được thực hiện mà không có các chi tiết cụ thể này. Trong các trường hợp khác, các phương pháp, phương thức và bộ phận đã biết rõ đã không được mô tả chi tiết để không làm khó hiểu sáng chế.

Sáng chế đề xuất phương pháp thu hồi ít nhất một kim loại đất hiếm từ hợp kim sắt từ, phương pháp này bao gồm các bước:

(a) phản ứng hợp kim sắt từ với ít nhất một khí chứa clo để thu được sản phẩm clorua chứa sắt dễ bay hơi và ít nhất một clorua kim loại đất hiếm không dễ bay hơi;

(b) cấp dòng không khí đến sản phẩm clorua chứa sắt dễ bay hơi, nhờ đó oxy hóa sản phẩm clorua chứa sắt này thành sắt oxit;

(c) tách sản phẩm sắt oxit này và ít nhất một clorua kim loại đất hiếm không dễ bay hơi;

(d) làm nguội ít nhất một clorua kim loại đất hiếm không dễ bay hơi đã tách này;

(e) điện phân ít nhất một clorua kim loại đất hiếm không dễ bay hơi đã làm nguội này;

nhờ đó thu hồi ít nhất một kim loại đất hiếm.

Theo một số phương án, phương pháp theo sáng chế bao gồm, trước khi phản ứng hợp kim sắt từ với ít nhất một khí chứa clo của bước (a), xử lý sơ bộ hợp kim sắt từ bằng cách phân rã để tạo ra hợp kim bột bằng cách sử dụng sự xử lý phân rã bằng hydro nguyên tử. Theo các phương án khác, sự phân rã được thực hiện ở nhiệt độ phòng. Theo phương án khác, việc xử lý phân rã bằng hydro nguyên tử được thực hiện bằng cách sử dụng việc điện phân. Theo các phương án khác, việc điện phân được thực hiện bằng cách sử dụng điện cực thứ nhất (catot) bằng đồng, niken, thép, titan hoặc hỗn hợp của chúng; và điện cực thứ hai (anot) bằng chì, niken, thép hoặc hỗn hợp của chúng. Theo các phương án khác, hợp kim sắt từ được gắn với điện cực thứ nhất (catot).

Bởi vậy, sáng chế đề xuất phương pháp thu hồi ít nhất một kim loại đất hiếm từ hợp kim sắt từ, phương pháp này bao gồm các bước: (i) phân rã bằng hydro nguyên tử hợp kim sắt từ để tạo ra hợp kim bột; (ii) tách từ tính bột này để tạo ra hợp kim bột có lượng sắt thấp; (iii) phản ứng hợp kim bột có lượng sắt thấp với ít nhất một khí chứa clo để thu được sản phẩm clorua chứa sắt dễ bay hơi và ít nhất một clorua kim loại đất hiếm không dễ bay hơi; (iv) tách sản phẩm clorua chứa sắt dễ bay hơi này và ít nhất một clorua kim loại đất hiếm không dễ bay hơi; (v) làm nguội ít nhất một clorua kim loại đất hiếm không dễ bay hơi đã tách này; (vi) điện phân ít nhất một clorua kim loại đất hiếm không dễ bay hơi đã làm nguội này; nhờ đó thu hồi ít nhất một kim loại đất hiếm. Theo các phương án khác, việc phân rã bằng hydro nguyên tử được thực hiện ở nhiệt độ phòng. Theo phương án khác, việc phân rã bằng hydro nguyên tử được thực hiện bằng cách sử dụng việc điện phân. Theo các phương án khác, việc điện phân được thực hiện bằng cách sử dụng điện cực thứ nhất (catot) bằng đồng, niken, thép, titan, hoặc hỗn hợp của chúng; và điện cực thứ hai (anot) bằng chì, niken, thép hoặc hỗn hợp của chúng. Theo các phương án khác, hợp kim sắt từ được gắn với điện cực thứ nhất (catot).

Sáng chế cũng đề xuất phương pháp để thu hồi nam châm neodymi đã sử dụng bằng cách xử lý clo mà không yêu cầu xử lý sơ bộ nam châm. Các nam châm này được sử dụng mà không khử từ tính, đập vỡ và nghiền. Sau khi xử lý ở 400°C, thu được clinke gồm clorua kim loại đất hiếm và các chất thăng hoa gồm sắt oxit và sắt clorua. Clorua kim loại đất hiếm thu được có thể được xử lý dễ dàng bằng cách điện phân các muối nóng chảy đối với sản phẩm kim loại đất hiếm [12, 13].

Khi đề cập đến hợp kim sắt từ (có thể được sử dụng thay thế lẫn nhau với feri từ), cần được hiểu bao gồm loại nguồn bất kỳ (bao gồm đã sử dụng) bằng nam châm vĩnh cửu được tạo ra bởi hỗn hợp kim loại mà tạo ra trường từ tính bền vững của riêng nó. Các kim loại này bao gồm, mà không bị giới hạn ở các nguyên tố sắt, niken và coban, các kim loại đất hiếm, các khoáng vật xuất hiện một cách tự nhiên (như đá nam châm) và hỗn hợp bất kỳ của chúng.

Theo một số phương án, ít nhất một kim loại đất hiếm được lựa chọn từ xeri (Ce), dysprosi (Dy), erbi (Er), europi (Eu), gadolini (Gd), holmi (Ho), lantan (La),

luteti (Lu), neodymi (Nd), praseodymi (Pr), prometi (Pm), samari (Sm), scandi (Sc), tebi (Tb), tuli (Tm), ytebi (Yb), và ytri (Y).

Theo một số phương án, các phương pháp của sáng chế bao gồm phản ứng với ít nhất một khí chứa clo (bước (a) hoặc bước (iii)). Theo các phương án khác, phản ứng được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 400°C đến 450°C.

Theo một số phương án, ít nhất một khí chứa clo mà được sử dụng trong các phương pháp của sáng chế (bước (a) hoặc bước (iii)) có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 2,0 kg clo/1 kg hợp kim sắt từ (hoặc hợp kim bột).

Phương pháp theo phương án bất kỳ trong số các phương án nêu trên, trong đó dòng không khí đến sản phẩm clorua chứa sắt dễ bay hơi của bước (b) có mặt với lượng từ 0,5 đến 2,0 kg không khí/1 kg sản phẩm clorua chứa sắt dễ bay hơi.

Theo một số phương án, các phương pháp theo sáng chế bao gồm bước điện phân ít nhất một clorua kim loại đất hiếm không dễ bay hơi đã làm nguội (bước (e), hoặc bước (vi)). Theo các phương án khác, việc điện phân được thực hiện bằng cách sử dụng các điện cực graphit (catot, anot). Theo một số phương án khác nữa, việc điện phân được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 500 đến 1500°C. Theo các phương án khác, việc điện phân được thực hiện bằng cách sử dụng điện áp từ 10 đến 15V.

Theo một số phương án, sáng chế đề xuất ít nhất một chế phẩm kim loại đất hiếm đề xuất bởi các phương pháp theo sáng chế.

Các ví dụ không giới hạn sau được thể hiện để minh họa đầy đủ hơn các phương án nhất định của sáng chế. Tuy nhiên, chúng cần không được hiểu là giới hạn phạm vi rộng của sáng chế. Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này có thể dễ dàng thực hiện các thay đổi và cải biến khác nhau với các phương án được mô tả ở đây mà không xa rời phạm vi của sáng chế.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1- Xử lý nam châm với việc phân rã bằng hydro nguyên tử

Sự phân rã hợp kim sắt từ được thực hiện trong dung dịch nước natri hydroxit 1M ở nhiệt độ phòng. Việc điện phân được thực hiện bằng điện cực catot đồng và

điện cực anot chì. Mật độ dòng là $0,1\text{A}/\text{cm}^2$. Hợp kim sắt từ chưa được đập vỡ được gắn với điện cực catot. Hydro nguyên tử mà được giải phóng ở catot đi qua lớp mảnh hợp kim sắt từ và phản ứng với nó. Các mảnh hợp kim sắt từ được phân tán bởi hydro nguyên tử phản ứng với sản phẩm bột hợp kim sắt từ. Fig.1, Fig.2 và Fig.8 thể hiện hợp kim sắt từ trước và sau khi phân rã bằng hydro nguyên tử.

Đặc điểm của nam châm ban đầu.

Các mảnh nam châm đã sử dụng được dùng làm vật liệu đầu vào.

Lượng của các thành phần được thể hiện trên Bảng 1.

Bảng 1. Lượng của các thành phần trong các mảnh nam châm đã sử dụng.

Mẫu	Lượng (% khối lượng)				
	Sắt	Neodymi	Praseodymi	Dysprosi	Xeri
1	64,9	24,5	8,1	4,3	0
2	32,8	31,8	16,7	0,8	15,4

Ảnh của một số mảnh nam châm được thể hiện trên Fig.1.

Nhiễu xạ tia X (XRD) vật liệu được thực hiện trên thiết bị đo nhiễu xạ Ultima III (Rigaku Corporation, Japan) có phân tích pha định lượng được thực hiện bằng cách sử dụng phần mềm Jade_10 (MDI, Cal.) và cơ sở dữ liệu ICSD (Fig.4A).

Thành phần của vật liệu khác biệt bởi phổ huỳnh quang tia X phân tán năng lượng (EDS, LEO Supra) (Figures 5A-5D).

Tính toán nhiệt động.

Các tính toán năng lượng Gibbs được thực hiện bằng cách sử dụng chương trình máy tính và dựa trên các trị số tiêu chuẩn đối với các chất nguyên chất [11]. Năng lượng Gibbs (ΔG) trong khoảng nhiệt độ từ 273 đến 473°K được thể hiện trên bảng 2 đối với các phản ứng với hydro. Nhóm 1- các phản ứng với hydro nguyên tử; Nhóm 2 - các phản ứng với hydro phân tử; Nhóm 3 - các phản ứng thủy phân của các hydrua kim loại trong nước.

Bảng 2. Năng lượng Gibbs (ΔG) được tính đối với việc xử lý nam châm bằng hydro.

N	Phản ứng	Nhiệt độ, °K				
		273	323	373	423	473
		ΔG , kJ/mol				
	Nhóm 1					

1	$\text{Nd (s)} + 2\text{H (g)} = \text{NdH}_2 \text{ (s)}$	-572,1	-560,0	-547,7	-535,3	-522,6
2	$\text{Pr (s)} + 2\text{H (g)} = \text{PrH}_2 \text{ (s)}$	-568,6	-556,3	-543,7	-531,0	-518,1
3	$\text{Fe (s)} + \text{H (g)} = \text{FeH (g)}$	212,3	208,9	205,6	202,3	199,2
4	$\text{Dy}_2\text{O}_3 \text{ (s)} + 6 \text{H(g)} = 2\text{Dy (s)} + 3\text{H}_2\text{O (l)}$	-171,9	-148,0	-124,3	-100,9	-77,7
5	$\text{Dy}_2\text{O}_3 \text{ (s)} + 10 \text{H(g)} = 2\text{DyH}_2 \text{ (s)} + 3\text{H}_2\text{O (l)}$	- 1376,5	- 1328,5	- 1280,4	- 1232,1	- 1183,7
Nhóm 2						
6	$\text{Nd (s)} + \text{H}_2 \text{ (g)} = \text{NdH}_2 \text{ (s)}$	-163,1	-155,9	-148,7	-141,3	-133,9
7	$\text{Pr (s)} + \text{H}_2 \text{ (g)} = \text{PrH}_2 \text{ (s)}$	-159,6	-152,2	-144,7	-137,1	-129,4
8	$\text{Fe (s)} + 0,5 \text{H}_2 \text{ (g)} = \text{FeH (g)}$	416,8	410,9	405,1	399,3	393,5
9	$\text{Dy}_2\text{O}_3 \text{ (s)} + 3 \text{H}_2 \text{ (g)} = 2\text{Dy (s)} + 3\text{H}_2\text{O (l)}$	1055,1	1064,2	1072,8	1080,8	1088,4
10	$\text{Dy}_2\text{O}_3 \text{ (s)} + 5 \text{H}_2 \text{ (g)} = 2\text{DyH}_2 \text{ (s)} + 3\text{H}_2\text{O (l)}$	668,6	691,8	714,8	737,5	759,9
Nhóm 3						
11	$\text{NdH}_2 \text{ (s)} + 3\text{H}_2\text{O (l)} = \text{Nd(OH)}_3 \text{ (s)} + 2,5\text{H}_2 \text{ (g)}$	-496,6	-506,0	-514,8	-523,2	-531,1
12	$\text{PrH}_2 \text{ (s)} + 3\text{H}_2\text{O (l)} = \text{Pr(OH)}_3 \text{ (s)} + 2,5\text{H}_2 \text{ (g)}$	-413,8	-423,4	-432,4	-440,8	-448,8
13	$\text{DyH}_2 \text{ (s)} + 3\text{H}_2\text{O (l)} = \text{Dy(OH)}_3 \text{ (s)} + 2,5\text{H}_2 \text{ (g)}$	-388,8	-397,9	-405,5	-411,9	-417,1
14	$\text{NdH}_2 \text{ (s)} + 1,5\text{H}_2\text{O (l)} = 0,5\text{Nd}_2\text{O}_3 \text{ (s)} + 2,5\text{H}_2 \text{ (g)}$	-339,4	-351,5	-363,4	-375,2	-386,7
15	$\text{PrH}_2 \text{ (s)} + 1,5\text{H}_2\text{O (l)} = 0,5\text{Pr}_2\text{O}_3 \text{ (s)} + 2,5\text{H}_2 \text{ (g)}$	-342,7	-354,9	-366,9	-378,8	-390,5
16	$\text{DyH}_2 \text{ (s)} + 1,5\text{H}_2\text{O (l)} = 0,5\text{Dy}_2\text{O}_3 \text{ (s)} + 2,5\text{H}_2 \text{ (g)}$	-334,3	-345,9	-357,4	-368,7	-380,0

s – rắn, l – lỏng, g – khí.

Trong các điều kiện nêu trên, năng lượng Gibbs của các phản ứng (1, 2) trong Nhóm 1 đối với các kim loại hiếm là âm mạnh (- 520-570 kJ/mol).

Các tính toán nhiệt động dự đoán rằng các phản ứng của Nd và Pr từ nam châm với khí hydro nguyên tử có thể dẫn đến sự tạo ra các hydrua Nd và Pr trong khoảng nhiệt độ rộng, bao gồm khoảng quan tâm từ 273 đến 373°K. Dysprosi có mặt trong nam châm dưới dạng chất phụ gia ở dạng oxit Dy_2O_3 và có thể phản ứng với hydro nguyên tử với sản phẩm dysprosi hoặc DyH_2 kim loại (các phản ứng 4, 5). Nhóm 2 bao gồm các phản ứng xử lý hydro giữa các thành phần nam châm và hydro phân tử. Khả năng xảy ra của các phản ứng (6, 7) cũng được đảm bảo qua toàn bộ khoảng nhiệt độ quan tâm, với trị số âm nhất là $\Delta G = -163$ kJ/mol đối với phản ứng (6). Tuy nhiên, trị số của năng lượng Gibbs đối với các phản ứng (6, 7) thấp hơn

nhiều trị số đối với các phản ứng (1, 2). Dy_2O_3 không phản ứng với hydro phân tử (các phản ứng 8, 9). Trên thực tế sắt từ nam châm không tham gia vào các phản ứng với hydro trong các điều kiện của chúng ta (các phản ứng 3, 8). Nhóm 3 bao gồm các phản ứng thủy phân của các hydrua neodymi, praseodymi, và dysprosi trong nước. Trong các điều kiện của chúng ta, năng lượng Gibbs của các phản ứng thủy phân (11-16) trong Nhóm 3 đối với các kim loại hiếm là âm mạnh (- 350-530 kJ/mol). Các tính toán nhiệt động dự đoán rằng các phản ứng thủy phân của các hydrua neodymi, praseodymi, và dysprosi có thể dẫn đến sự tạo ra các oxit hoặc các hydroxit Nd, Pr, và Dy trong khoảng nhiệt độ rộng, bao gồm khoảng quan tâm từ 273 đến 373°K.

Sự phân rã hóa học của nam châm được mô tả bởi các phản ứng (1, 2) thể hiện năng lượng Gibbs - 520-570 kJ/mol, nhờ đó dự đoán sự phân rã hóa học nhanh của nam châm dựa trên việc xử lý hydro nguyên tử. Dy_2O_3 có thể phản ứng với hydro nguyên tử với sản phẩm dysprosi kim loại hoặc DyH_2 (các phản ứng 4, 5). Các phản ứng này (1, 2, 4, 5) dẫn đến sự phân rã nam châm để thu được bột nam châm có cỡ hạt nhỏ hơn mắt lưới 200.

Phương pháp thử nghiệm

Sự thiết lập phòng thí nghiệm được thể hiện trên Fig.6. Thời gian thử nghiệm là từ 2 đến 4 giờ. Nhiệt độ được thay đổi từ nhiệt độ phòng đến nhiệt độ sôi. Điện áp là 4,7 V, dòng điện từ 13 đến 15A. Mật độ dòng catot là từ 0,8 đến 0,9 A/cm².

Kính có dung dịch KOH 1 mol/l được sử dụng làm bình điện phân. Titan được sử dụng làm catot, tấm niken – dùng làm anot. Các mảnh (30-40 mm) của nam châm neodymi (khi chúng được đập vỡ và nghiền mà không khử từ tính) được bố trí trên lưới titan, được nối với catot. Hydro nguyên tử, mà được phát ra trong quá trình điện phân, được giải phóng trên bề mặt của mảnh nam châm, và phân rã chúng với sản phẩm bột. Bột nam châm đi qua lưới và được thu gom ở đáy của bể điện phân. Fig.7 thể hiện mẫu nhiễu xạ tia X (XRD) bột của bột nam châm sau khi phân rã; và Fig.8 thể hiện hình ảnh và ảnh SEM của bột nam châm sau khi phân rã.

Ví dụ 2- Chiết kim loại đất hiếm bao gồm bước phân rã bằng hydro nguyên tử

Xử lý bột của hợp kim sắt từ bằng khí clo ở nhiệt độ từ 400 đến 450°C. Vật liệu được nạp vào thiết bị phản ứng. Clo được cấp vào thiết bị phản ứng, được gia

nhiet đến nhiệt độ từ 400 đến 450°C. Sau khi phản ứng, các clorua của sắt và bo được làm thăng hoa và được loại ra khỏi thiết bị phản ứng. Sắt clorua được thu giữ trong tháp rửa khí bằng nước, và bo clorua được loại bỏ bằng khí. Các clorua của kim loại đất hiếm còn lại trong thiết bị phản ứng. Sản phẩm hơi clorua chứa sắt (FeCl_3) được tiếp nhận trong tháp rửa khí và các clorua neodymi và praseodymi không dễ bay hơi (NdCl_3 , PrCl_3) trong thiết bị phản ứng.

Ví dụ 3 – Chiết kim loại đất hiếm không có sự xử lý sơ bộ phân rã bằng hydro nguyên tử

Trong ví dụ này, quy trình để chiết đất hiếm không yêu cầu xử lý sơ bộ nam châm. Nam châm mà được sử dụng không bao gồm việc xử lý sơ bộ khử từ tính, đập vỡ và nghiền. Sau khi xử lý ở 400°C, thu được clinke gồm clorua kim loại đất hiếm và các chất thăng hoa gồm sắt oxit và sắt clorua.

Đặc điểm của nam châm ban đầu.

Mảnh nam châm sử dụng được dùng làm vật liệu đầu vào. Lượng của các thành phần được thể hiện trên bảng 3.

Bảng 3. Lượng của các thành phần trong các mảnh nam châm đã sử dụng.

Mẫu	Lượng (% khối lượng)				
	Sắt	Neodymi	Praseodymi	Dysprosi	Xeri
1	64,9	24,5	8,1	4,3	0
2	32,8	31,8	16,7	0,8	15,4

Nhiều xạ tia X (XRD) vật liệu được thực hiện trên nhiễu xạ kế Ultima III (Rigaku Corporation, Japan) có phân tích pha định lượng được thực hiện bằng cách sử dụng phần mềm Jade_10 (MDI, Cal.) và cơ sở dữ liệu ICSD (Fig.4A và Fig.4B).

Thành phần của vật liệu khác biệt bởi phổ huỳnh quang tia X phân tán năng lượng (EDS, LEO Supra) (Bảng 3 và Fig.4A và Fig.4B).

Bảng 3 thể hiện rằng cả hai nam châm được tạo ra bởi các nguyên tố giống nhau, nhưng các quan hệ giữa các nguyên tố là khá khác nhau. Theo các mẫu nhiễu xạ tia X, mẫu thứ nhất (Fig. 4A) là vật liệu kết tinh tốt có kích cỡ tinh thể trung bình khoảng 70 nm, trong khi mẫu thứ hai (Fig.4B) gồm các tinh thể nano có kích cỡ khoảng 5 nm.

Tất cả các đỉnh chính trên Fig.4A tương ứng tốt với $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ và $\text{NdPrFe}_{14}\text{B}$ (các đỉnh của chúng có các vị trí gần như giống hệt), và các đỉnh còn lại tương ứng với Dy_2O_3 , mà chỉ là vài phần trăm. Theo các kết quả EDS (Bảng 3), hai pha chính trong mẫu 1 có cùng một lượng. Trên Fig.4B, các đỉnh của $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (hoặc $\text{NdPrFe}_{14}\text{B}$), được quan sát, nhưng chúng là tương đối nhỏ. Các hợp chất thể hiện bên trên các đỉnh chính trên Fig.5B được thấy, cũng được thể hiện trên Bảng 3.

Các tính toán nhiệt động.

Các tính toán năng lượng Gibbs được thực hiện bằng cách sử dụng chương trình máy tính và được dựa trên các trị số tiêu chuẩn đối với các chất nguyên chất [11]. Năng lượng Gibbs (ΔG) trong khoảng nhiệt độ từ 373 đến 773°K được thể hiện trên bảng 4 đối với các phản ứng clo hóa với khí clo.

Bảng 4. Năng lượng Gibbs (ΔG) được tính đối với việc xử lý nhiệt độ cao nam châm đã sử dụng.

N	Phản ứng	Nhiệt độ, °K			
		473	573	673	773
		ΔG , kJ/mol			
1	$\text{Fe (s)} + 1,5 \text{ Cl}_2 \text{ (g)} \Rightarrow \text{FeCl}_3 \text{ (s)}$	-295,8	-275,9	-263,0	-251,3
2	$\text{Fe (s)} + 1,5 \text{ Cl}_2 \text{ (g)} \Rightarrow \text{FeCl}_3 \text{ (g)}$	-242,3	-240,5	-238,6	-236,6
3	$\text{Nd (s)} + 1,5 \text{ Cl}_2 \text{ (g)} \Rightarrow \text{NdCl}_3 \text{ (s)}$	-923,4	-899,4	-875,8	-852,7
4	$\text{B (s)} + 1,5 \text{ Cl}_2 \text{ (g)} \Rightarrow \text{BCl}_3 \text{ (g)}$	-379,1	-374,1	-369,0	-364,0
5	$\text{Pr (s)} + 1,5 \text{ Cl}_2 \text{ (g)} \Rightarrow \text{PrCl}_3 \text{ (s)}$	-937,1	-913,0	-889,3	-866,0
6	$\text{Dy (s)} + 1,5 \text{ Cl}_2 \text{ (g)} \Rightarrow \text{DyCl}_3 \text{ (s)}$	-863,3	-836,3	-809,6	-783,2
7	$\text{Dy}_2\text{O}_3 \text{ (s)} + 3 \text{ Cl}_2 \text{ (g)} = 2\text{DyCl}_3 \text{ (s)} + 1,5 \text{ O}_2 \text{ (g)}$	394,9	372,1	349,7	327,8
8	$\text{Ce (s)} + 1,5 \text{ Cl}_2 \text{ (g)} \Rightarrow \text{CeCl}_3 \text{ (s)}$	-934,5	-910,4	-886,7	-863,5

s – rắn, g – khí.

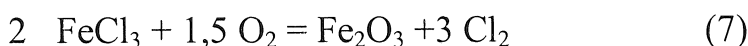
Trong các điều kiện nung kết, năng lượng Gibbs của các phản ứng (1 – 6, 8) là âm mạnh trong khoảng nhiệt độ rộng, bao gồm khoảng quan tâm từ 573 đến 673°K, với trị số âm nhất là $\Delta G = - (800-900) \text{ kJ/mol}$ đối với các phản ứng (3 và 5). Bởi vậy, khả năng cao nhất của các phản ứng (1) – (6, 8) có thể được dự tính ngay sau khi phun khí clo. Dysprosi có mặt trong nam châm dưới dạng chất phụ gia ở dạng oxit Dy_2O_3 và không phản ứng với clo (phản ứng 7 từ Bảng 4).

Phương pháp thử nghiệm

Việc nung kết neodymi nam châm bằng khí clo được thực hiện trong lò thí nghiệm có kiểm soát nhiệt độ ở 400°C: thời gian nung kết là 2 giờ. Sự thiết lập phòng thí nghiệm được thể hiện trên Fig.9.

Các mảnh (30-40 mm) của nam châm neodymi (khi chúng được đập vỡ và nghiền mà không khử từ tính) được cho vào lò trong chén nung thủy tinh Pyrex. Trước khi gia nhiệt, thiết bị phản ứng thạch anh được làm sạch trong dòng nitơ 100 ml/phút, sau đó là được gia nhiệt đến nhiệt độ nhất định, lại trong dòng nitơ 100 ml/phút. Khí clo được cấp vào thiết bị phản ứng sau đó đã đạt đến nhiệt độ thiết kế. Tất cả các nguyên tố (sắt, neodymi, praseodymi, và bo) được clo hóa theo các phản ứng (1-6, 8) từ Bảng 4, Dysprosi oxit Dy_2O_3 không phản ứng với clo (phản ứng 7 từ Bảng 4).

Clorua của sắt và bo được làm thăng hoa (điểm sôi của $FeCl_3$ là 316°C, điểm sôi của BCl_3 là -107°C) và clorua kim loại đất hiếm còn lại trong clinke còn lại (điểm sôi của $NdCl_3$ là 1600°C, điểm sôi của $PrCl_3$ là 1710°C). Clorua kim loại đất hiếm và Dy_2O_3 được tạo ra bởi clinke bột rắn (điểm nóng chảy của $NdCl_3$ là 758°C, điểm nóng chảy của $PrCl_3$ là 786°C, điểm nóng chảy của Dy_2O_3 là 2408°C). Không khí được bổ sung vào phần đỉnh của thiết bị phản ứng để oxy hóa sắt clorua theo phản ứng (7):



Clo thu được bởi phản ứng (7) và có thể phải đưa trở lại thiết bị Pilot hoặc thiết bị công nghiệp đến bước clo hóa, do đó sự tuần hoàn khí clo có thể đạt được.

Sau khi làm nguội trong dòng nitơ, chén nung được lấy ra khỏi lò và đập vỡ. Sản phẩm cuối (clinke rắn $NdCl_3 - PrCl_3$) được cân và phân tích bằng XRD và EDS. Hỗn hợp của sắt clorua và sắt oxit được thu gom từ phần đỉnh của thiết bị phản ứng và được phân tích bằng XRD và EDS.

Thành phần của vật liệu khác biệt bởi phổ huỳnh quang tia X phân tán năng lượng (EDS, LEO Supra) (Fig.10A-Fig.10B và Bảng 5).

Bảng 5. Thành phần của clinke neodymi (% khối lượng).

Mẫu	Sắt	Neodymi	Praseodymi	Dysprosi
1	0,4	56,3	26,3	9,1
2	0,4	59,0	32,2	1,5

Clorua kim loại đất hiếm thu được có thể được xử lý dễ dàng bằng cách điện phân các muối nóng chảy để sản xuất kim loại đất hiếm [12-13].

Phân tích pha định lượng của mẫu nhiễu xạ tia X của các chất thăng hoa (Fig.11A) thể hiện rằng hai pha lượng sắt tinh thể (hematit Fe_2O_3 và sắt (III) oxit clorua FeOCl) thu được bằng hematit là chủ yếu (Fig.11B).

Danh sách tài liệu viện dẫn:

1. Asabe, K.; Saguchi, A.; Takahashi, W.; Suzuki, R. O.; Ono, K. Recycling of rare earth magnet scraps: Part I carbon removal by high temperature oxidation. *Materials Transactions*. 2001, 42, 2487–2491.
2. Saguchi, A.; Asabe, K.; Takahashi, W.; Suzuki, R. O.; Ono, K. Recycling of rare earth magnet scraps Part III carbon removal from Nd magnet grinding sludge under vacuum heating. *Materials Transactions*, 2002, 43, 256–260.
3. Sherdan, R. S.; Sillitoe, R.; Zakotnik, M.; Harris, I. R.; Williams, A. J. Anisotropic powder from sintered NdFeB magnets by HDDR processing route. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2012, 324, 63–67.
4. Sato, N.; Wei, Y.; Nanjo, M.; Masanori, T. Recovery of samarium and neodymium from rare earth magnet scraps by fractional crystallization method. *Metallurgical Review of MMIJ* 1998, 15, 1–13.
5. Itakura, T.; Sasai, R.; Itoh, H. Resource recovery from Nd-Fe-B sintered magnet by hydrothermal treatment. *Journal of Alloys and Compounds*. 2006, 408–412, 1382–1385.
6. Masahiro Itoh, koji Muira, Ken-ichi Machida. Novel rare earth recovery process on Nd–Fe–B magnet scrap by selective chlorination using NH_4Cl . *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 477, 484-487.
7. Tetsuya Uda. Recovery of Rare Earths from Magnet Sludge by FeCl_2 . *Materials Transactions*, 2002, 43, 1, 55-62.
8. Sakae Shirayama, Tory H. Okabe. Selective Extraction and Recovery of Nd and Dy from Nd-Fe-B Magnet Scrap by Utilizing Molten MgCl_2 . *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2018, 49B, 1067-1077.

9. Yuuki Mochizuki, Naoto Tsubouchi, Katsuyasu Sugawara. Selective Recovery of Rare Earth Elements from Dy containing NdFeB Magnets by Chlorination. ACS Sustainable Chemistry & Engineering. 2013, 1, 655–662.

10. Baibekov M.K., Popov V.D., Cheprakov I.M. TiCl₄ production. Moscow, Metallurgia, 1987, 128.

11. E. T. Turkdogan, Physical Chemistry of High Temperature Technology, Academic Press, 1980.

12. Y. Kamimoto, T. Itoh, G. Yoshimura, K. Kuroda, T. Hagio, R. Ichino. Electrodeposition of rare earth elements from neodymium magnets using molten salt electrolysis. Journal of Material Cycles and Waste Management (2018) 20:1918–1922

13. H. Vogel, B. Friedrich. Development and Research Trends of the Neodymium Electrolysis – A Literature Review. European Metallurgical Conference, Düsseldorf. Proceedings of EMC 2015. 1-13.

Trong khi các dấu hiệu nhất định của sáng chế đã được minh họa và được mô tả ở đây, nhiều cải biến, thay thế, thay đổi và dạng tương đương sẽ xuất hiện với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này. Do đó, cần hiểu rằng yêu cầu bảo hộ được dự định bao gồm tất cả các cải biến và thay đổi như vậy vì đều nằm trong tinh thần thực của sáng chế.

Yêu cầu bảo hộ

1. Phương pháp phân rã bằng hydro nguyên tử điện phân đối với hợp kim sắt từ, phương pháp này bao gồm các bước: phản ứng điện phân bằng cách cấp điện áp áp dụng giữa anot và catot, tạo ra hydro nguyên tử ở catot, trong đó hợp kim sắt từ được phân tán bởi hydro nguyên tử để thu được bột hợp kim sắt từ.

2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó việc phân rã bằng hydro nguyên tử điện phân được thực hiện ở nhiệt độ phòng.

3. Phương pháp theo điểm 1 hoặc 2, trong đó catot bao gồm đồng, niken, thép, titan, hoặc hỗn hợp của chúng.

4. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó anot bao gồm chì, niken, thép hoặc hỗn hợp của chúng.

5. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó hợp kim sắt từ được gắn với catot.

6. Phương pháp thu hồi ít nhất một kim loại đất hiếm từ hợp kim sắt từ, phương pháp này bao gồm các bước: xử lý sơ bộ hợp kim sắt từ bằng cách xử lý phân rã bằng hydro nguyên tử theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5; tiếp theo là

(a) phản ứng hợp kim sắt từ với ít nhất một khí chứa clo để thu được sản phẩm clorua chứa sắt dễ bay hơi và ít nhất một clorua kim loại đất hiếm không dễ bay hơi;

(b) cấp dòng không khí đến sản phẩm clorua chứa sắt dễ bay hơi này, nhờ đó oxy hóa sản phẩm clorua chứa sắt này thành sắt oxit;

(c) tách sản phẩm sắt oxit này và ít nhất một clorua kim loại đất hiếm không dễ bay hơi;

(d) làm nguội ít nhất một clorua kim loại đất hiếm không dễ bay hơi đã tách này;

(e) điện phân ít nhất một clorua kim loại đất hiếm không dễ bay hơi đã làm nguội này;

nhờ đó thu hồi ít nhất một kim loại đất hiếm này.

7. Phương pháp theo điểm 6, trong đó phản ứng của bước (a) được thực hiện ở nhiệt độ từ 400°C đến 450°C.

8. Phương pháp theo điểm 6 hoặc 7, trong đó ít nhất một khí chứa clo trong phản ứng của bước (a) có mặt với lượng từ 0,5 đến 2,0 kg clo/1 kg hợp kim sắt từ.

9. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 6 đến 8, trong đó dòng không khí đến sản phẩm clorua chứa sắt dễ bay hơi của bước (b) có mặt với lượng từ 0,5 đến 2,0 kg không khí/1 kg sản phẩm clorua chứa sắt dễ bay hơi.

10. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 6 đến 9, trong đó ít nhất một kim loại đất hiếm được lựa chọn từ xeri (Ce), dysprosi (Dy), erbi (Er), europi (Eu), gadolini (Gd), holmi (Ho), lantan (La), luteti (Lu), neodymi (Nd), praseodymi (Pr), prometi (Pm), samari (Sm), scandi (Sc), tebi (Tb), tuli (Tm), ytebi (Yb), và ytri (Y).

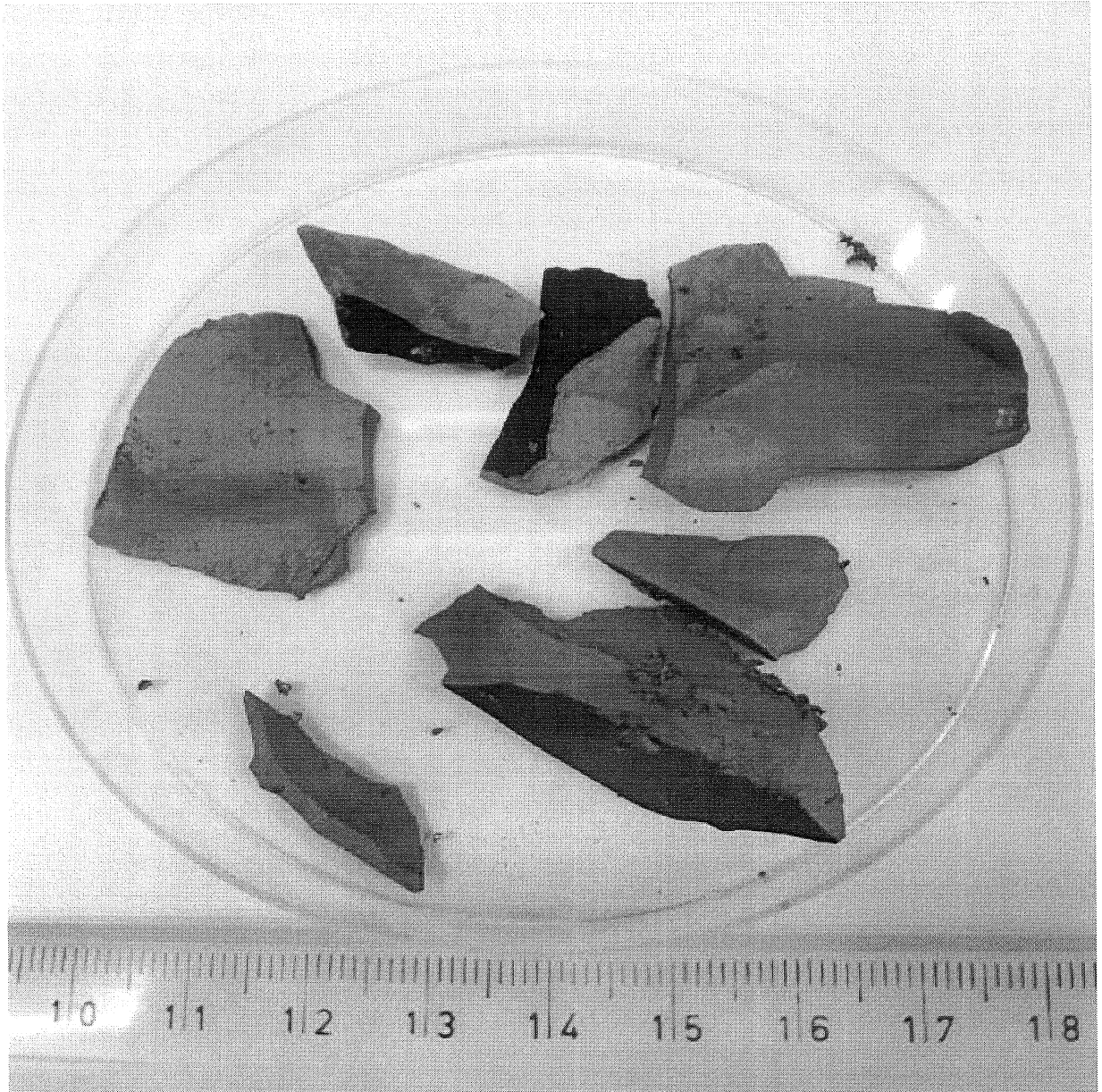


Fig.1

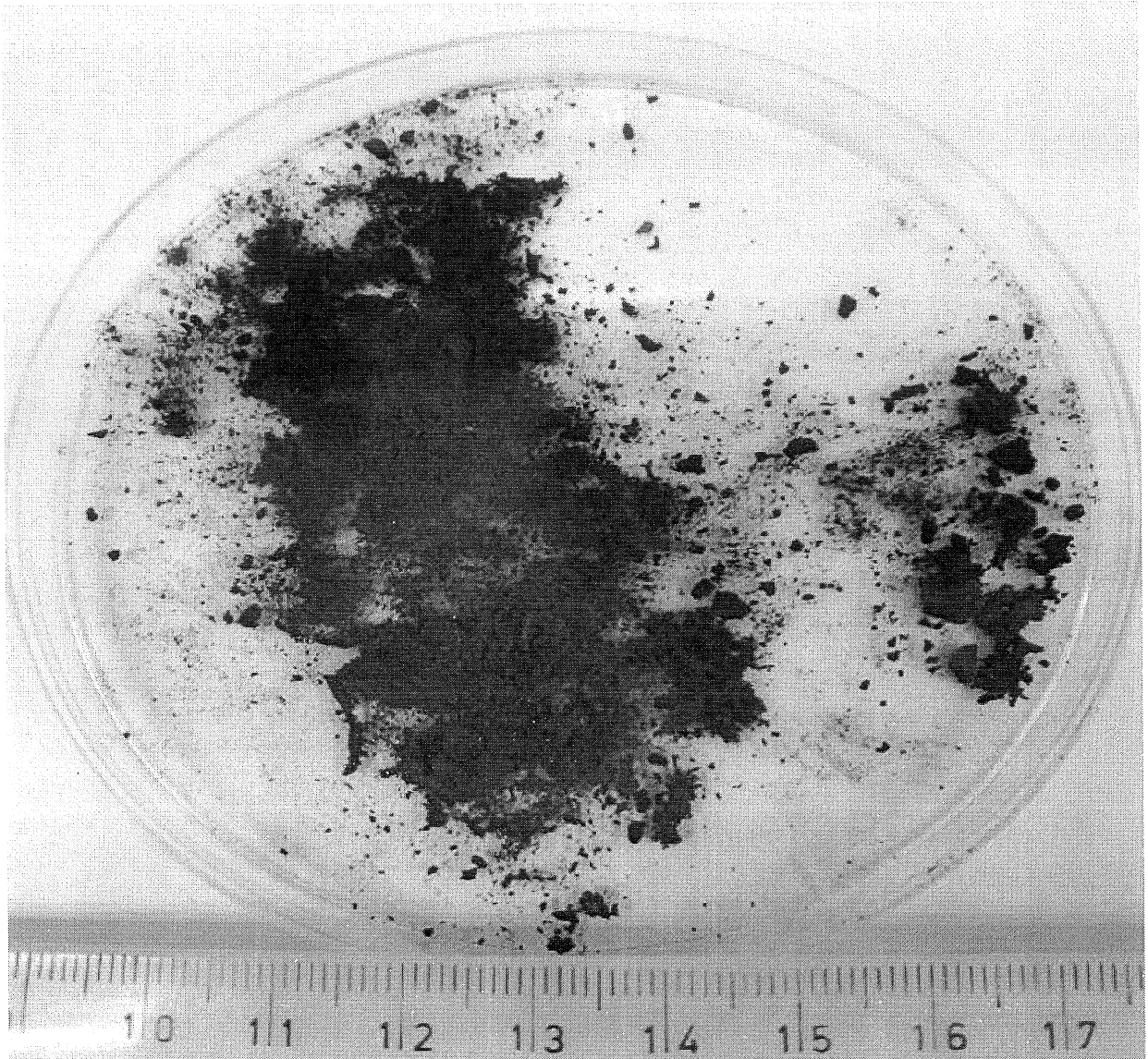
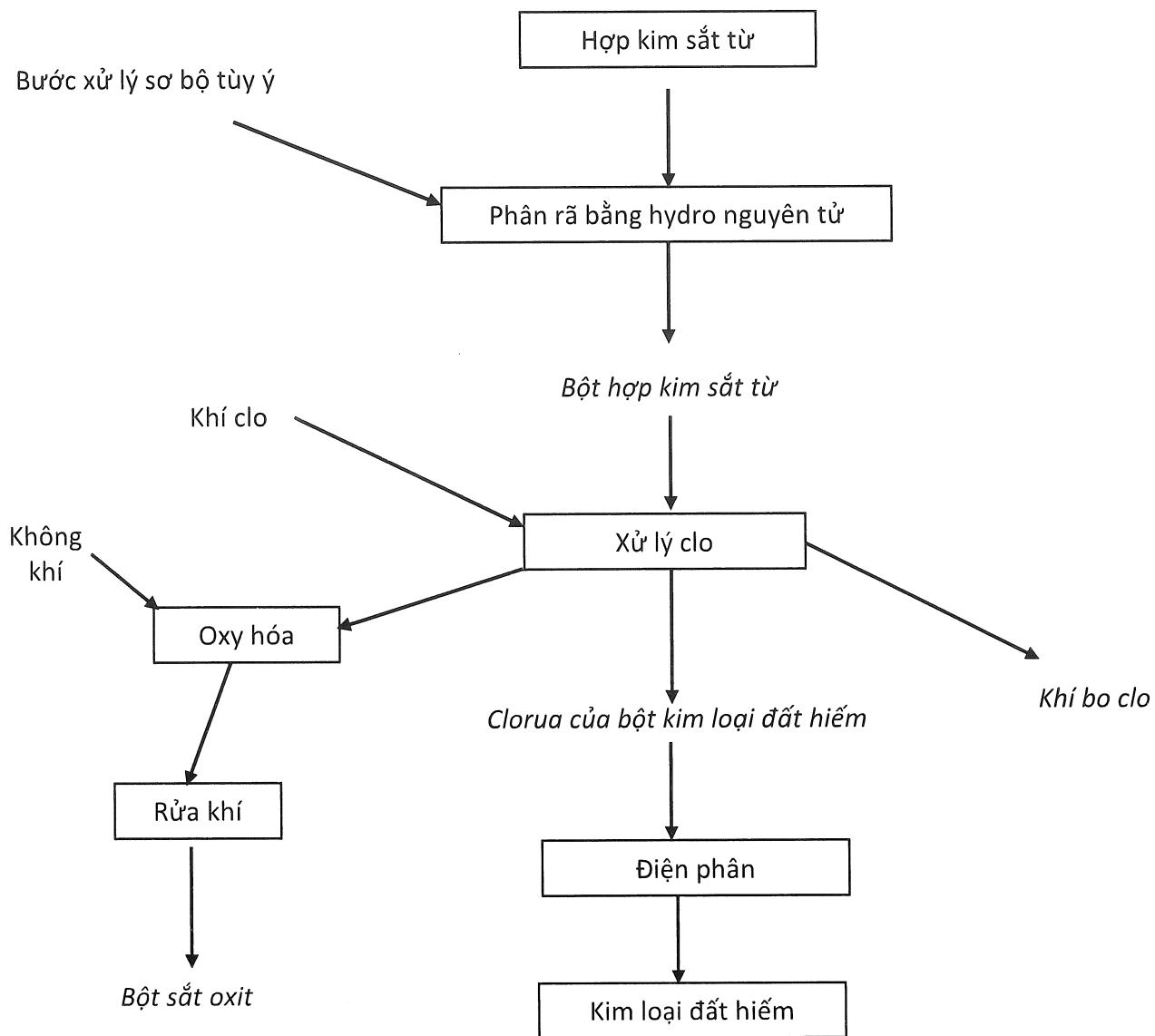
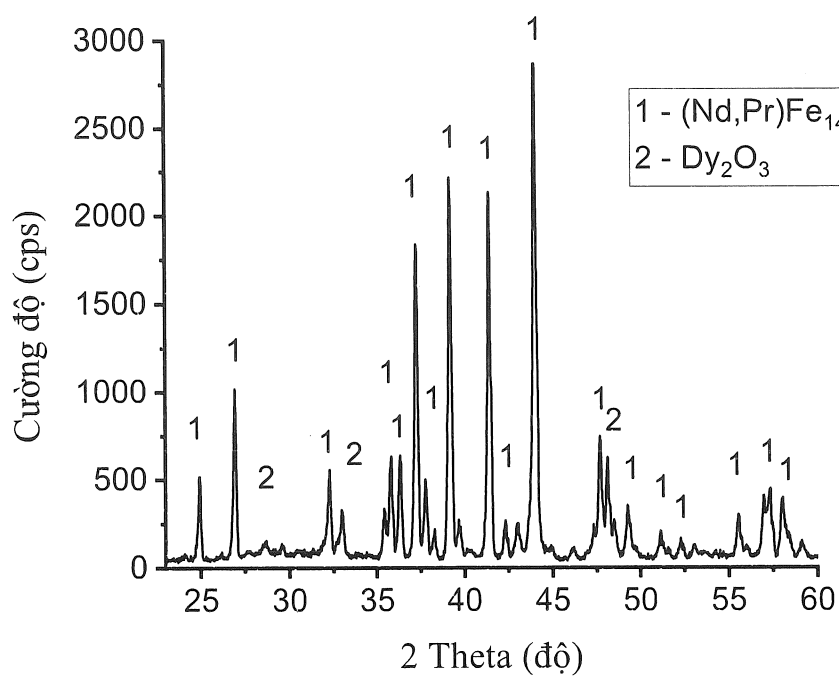
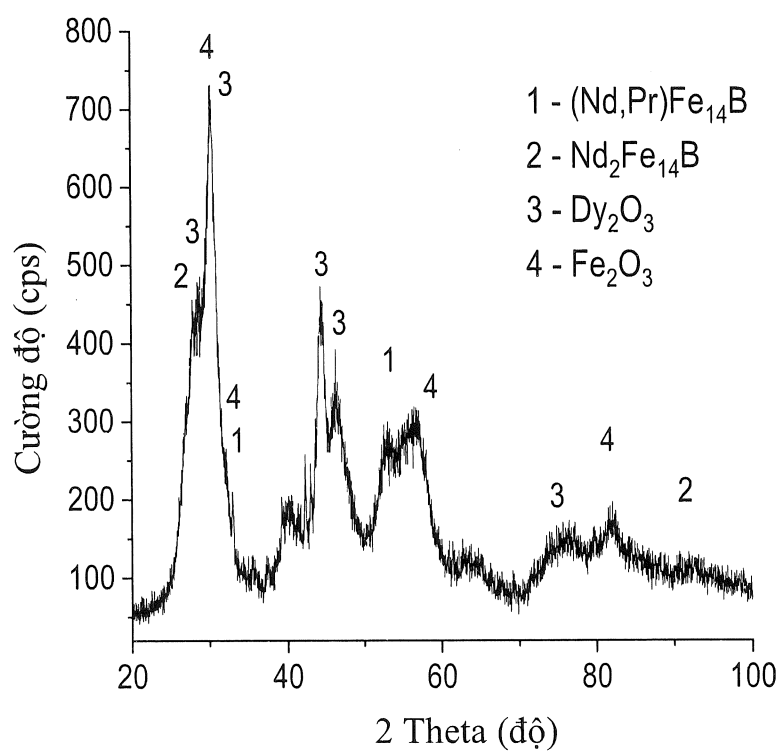


Fig.2

**Fig.3**

**Fig.4A****Fig.4B**

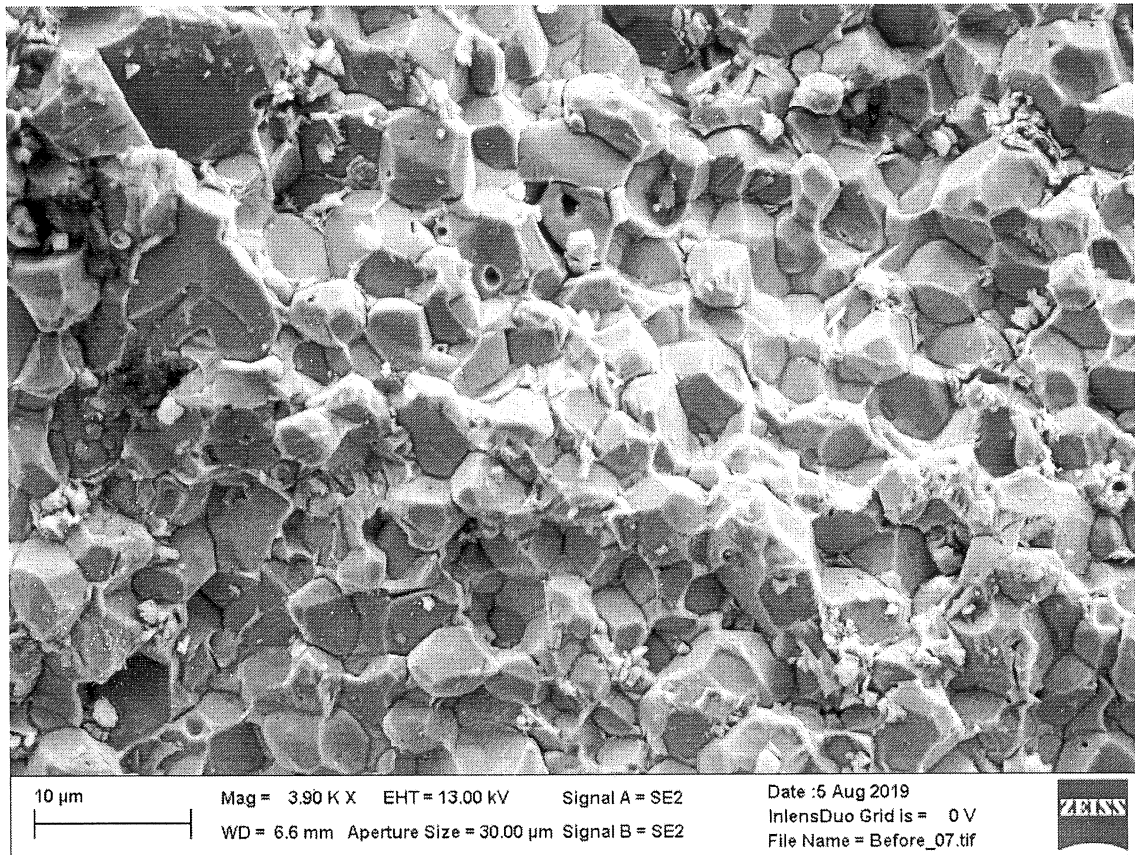


Fig.5A

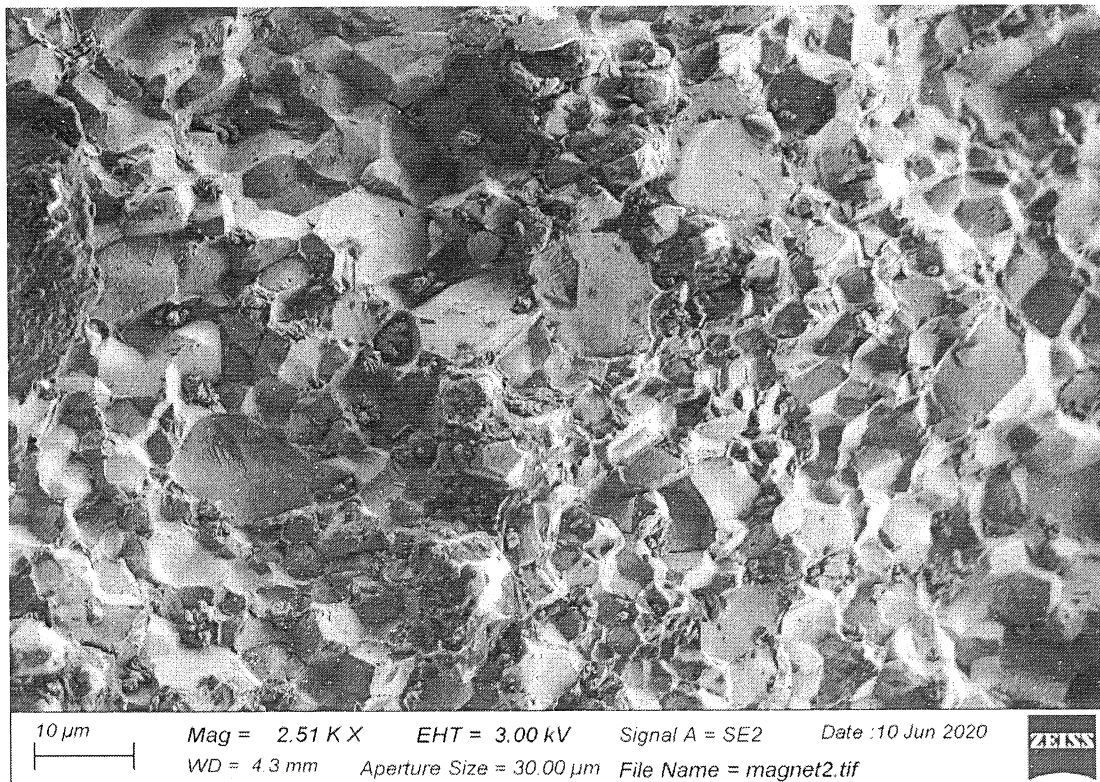
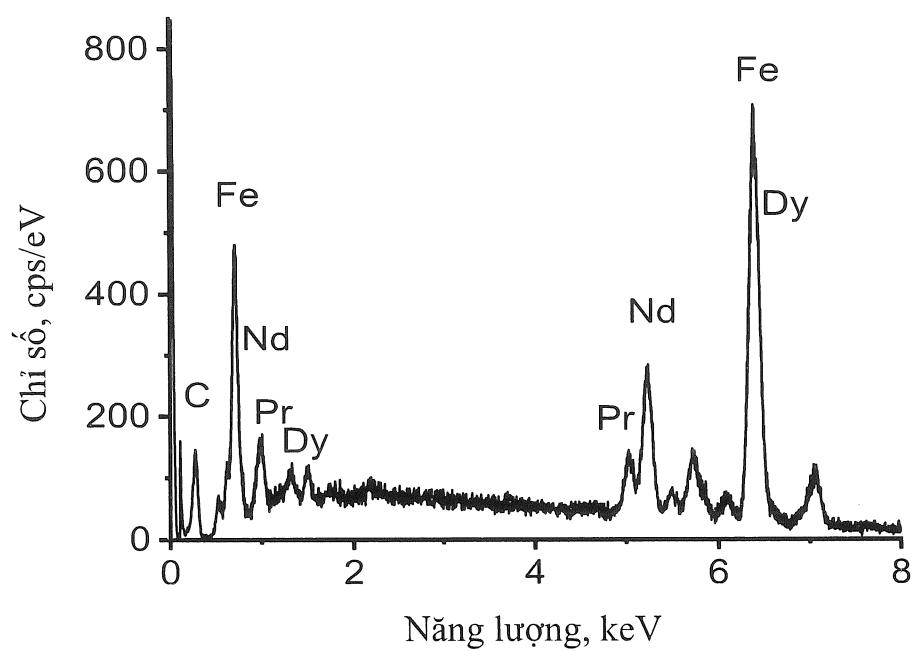
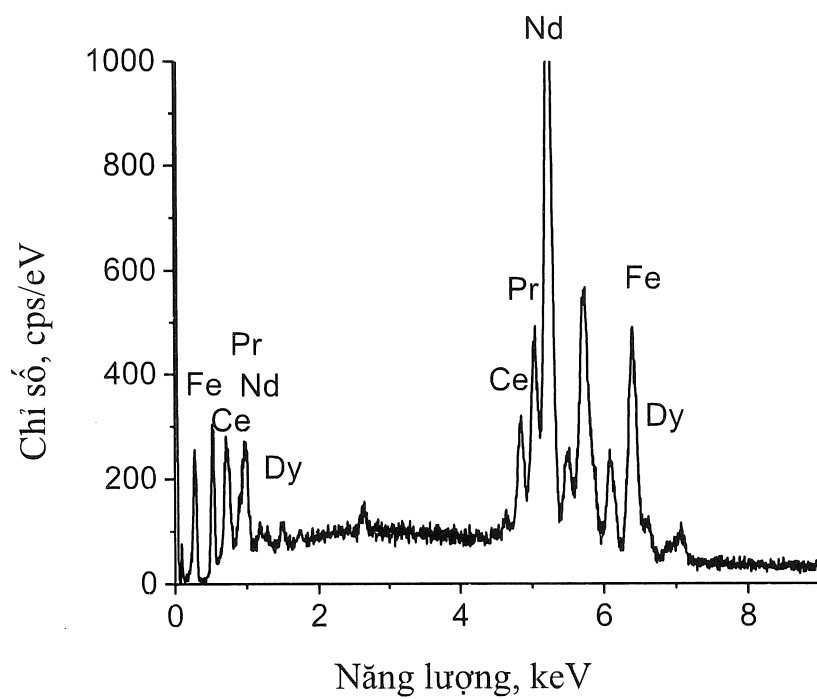
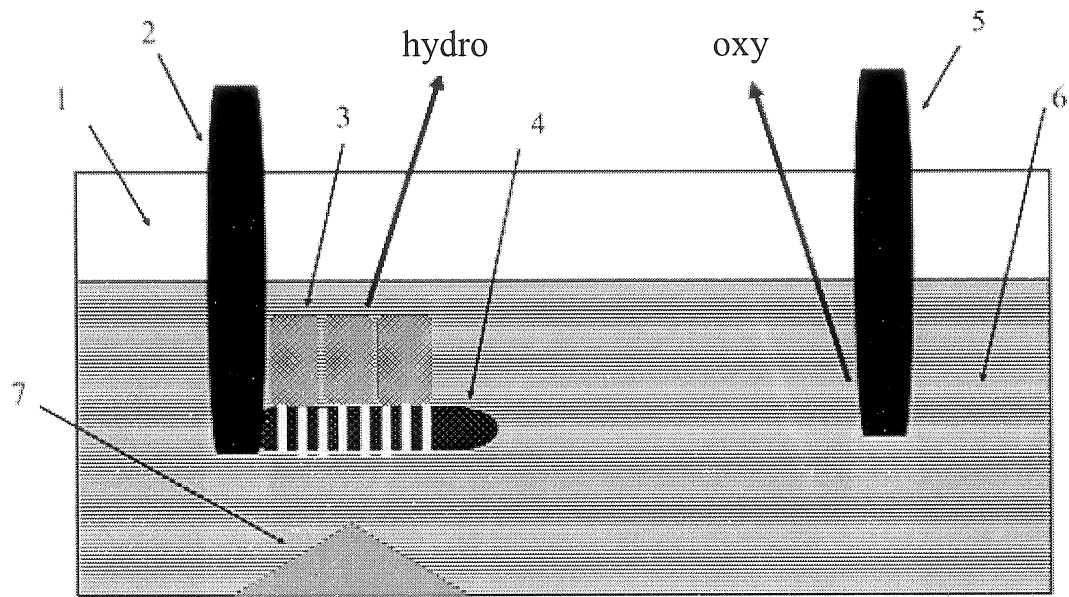


Fig.5B

**Fig.5C****Fig.5D**



1- Bình điện phân, 2-catot titan, 3-mảnh nam châm, 4-lưới titan, 5-anot niken, 6- dung dịch KOH, 7-bột nam châm phân mảnh

Fig.6

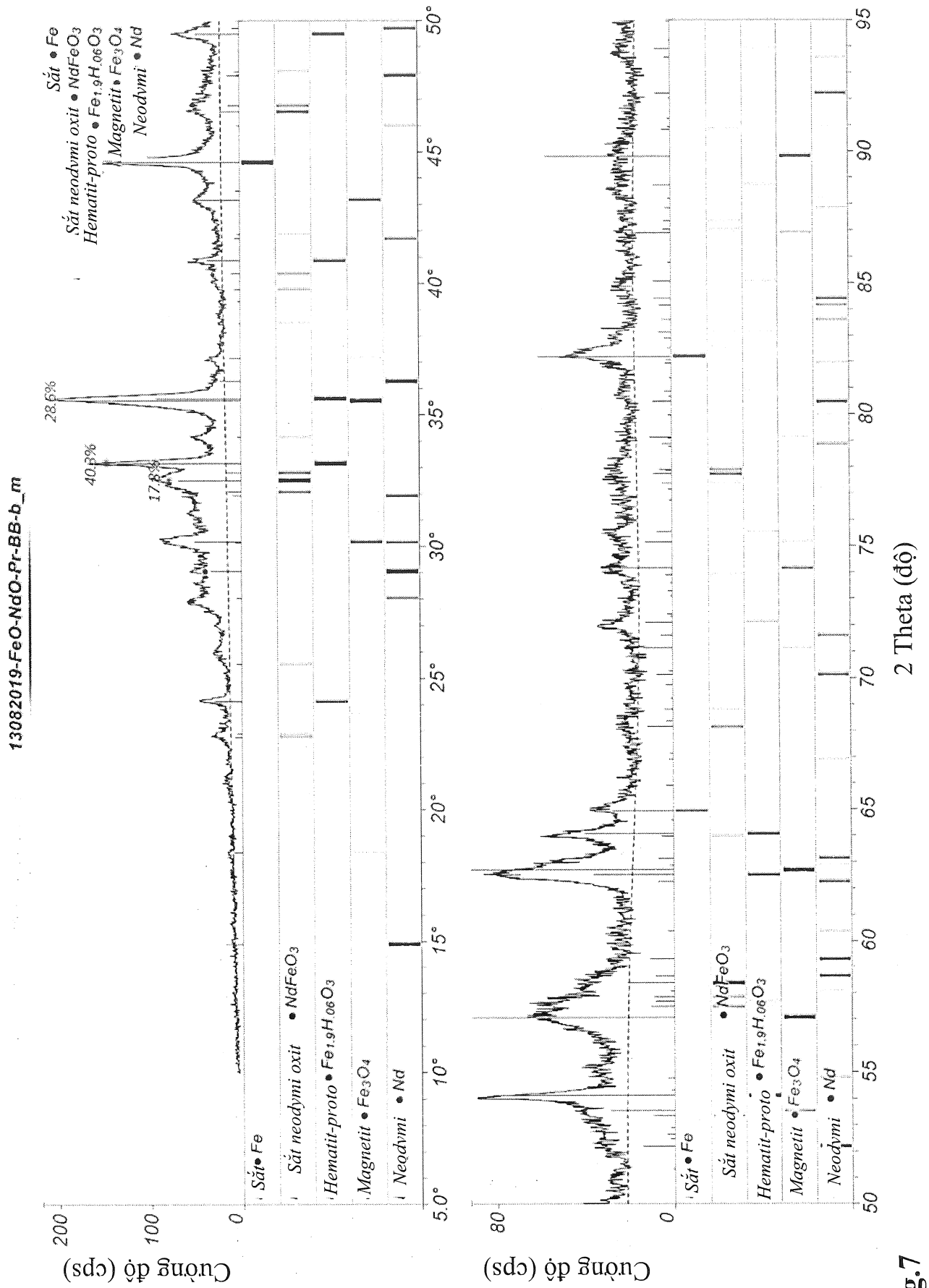


Fig.7

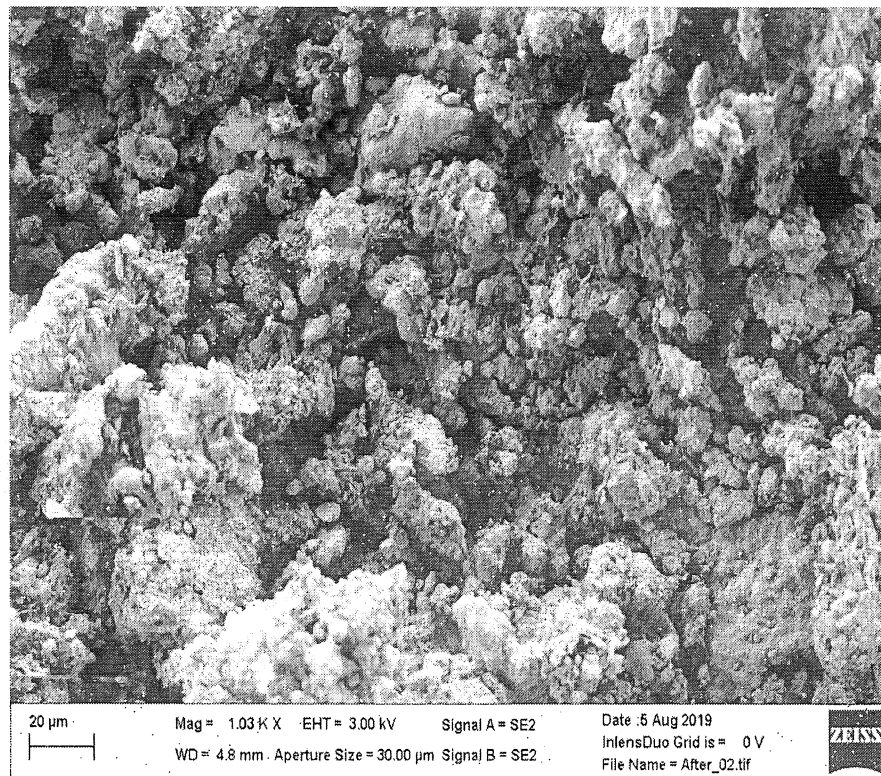
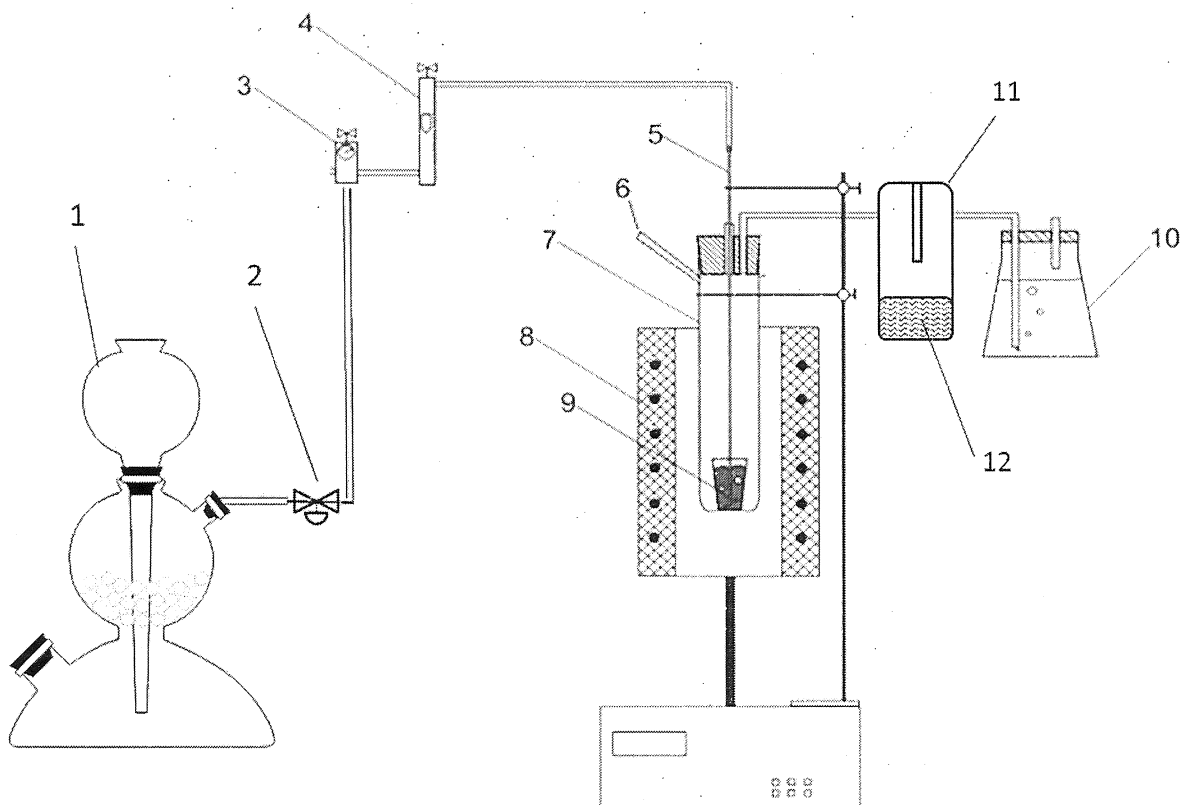


Fig.8



1-Bộ phận tạo clo, 2-van chặn khí, 3-van. 4-lưu lượng kế, 5-ống dùng cho clo, 6-vị trí để bổ sung không khí, 7-thiết bị phản ứng thạch anh, 8-lò có bộ điều chỉnh nhiệt độ, 9-chén nung thủy tinh Pyrex, 10-bình làm sạch khí, 11-bộ gom chất thăng hoa, 12-chất thăng hoa

Fig.9

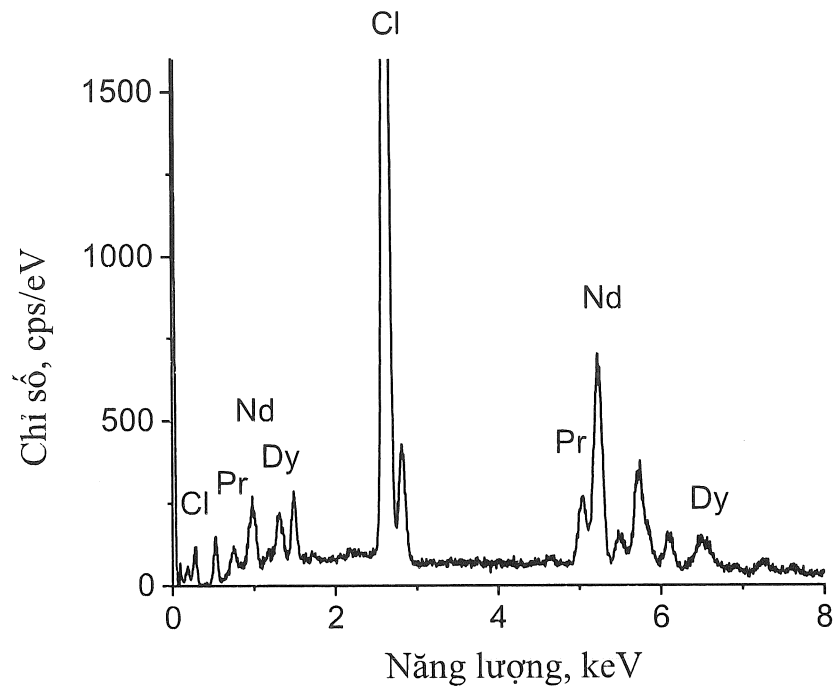


Fig.10A

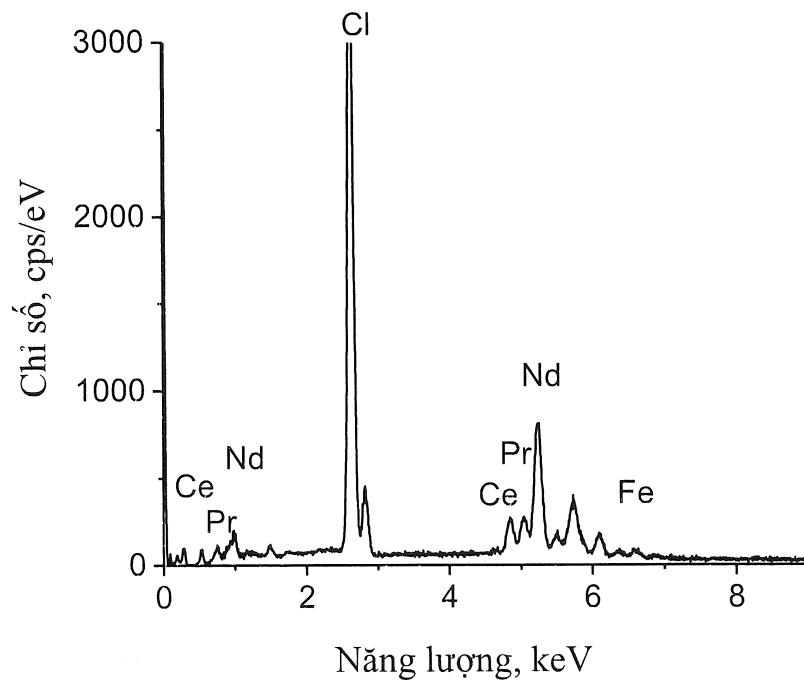


Fig.10B

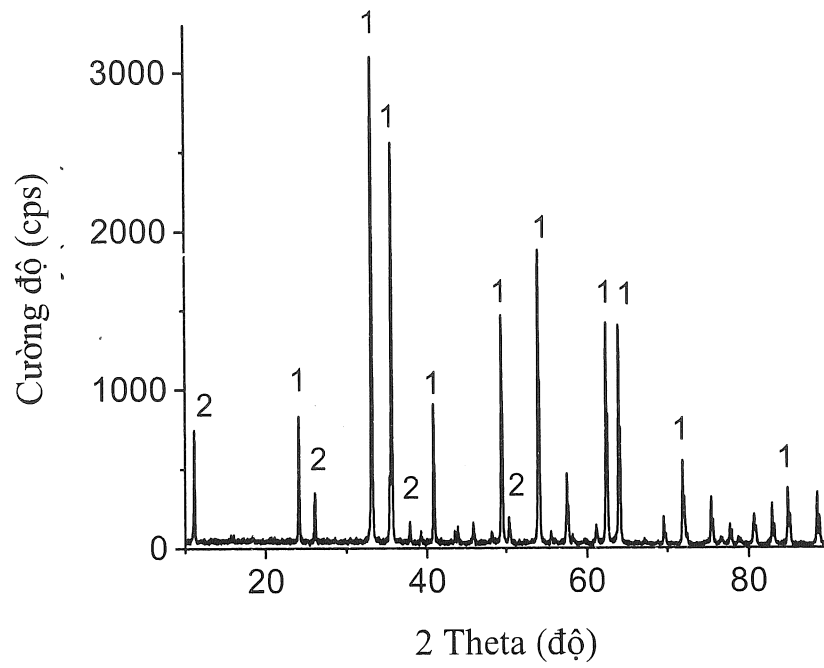


Fig.11A

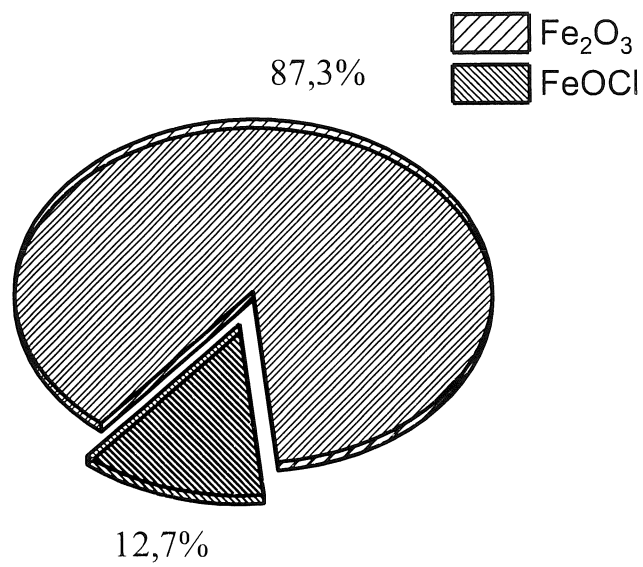


Fig.11B