



(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

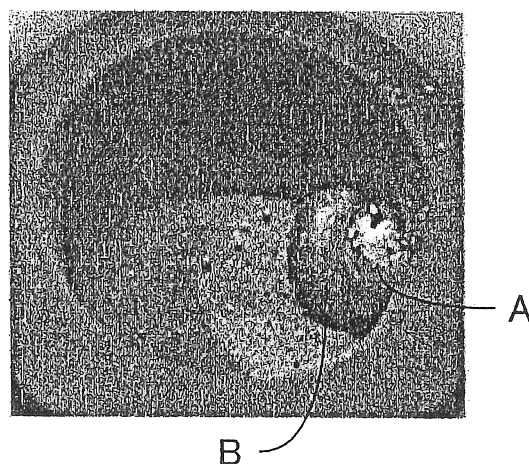
(11) 
1-0022716

(51)⁷ **C22B 59/00, 1/02, 7/00, B09B 3/00, 5/00,** (13) **B**
C22B 1/00, H01F 41/02

(21)	1-2014-00577	(22)	27.07.2012		
(86)	PCT/JP2012/069180	27.07.2012	(87)	WO2013/018710	07.02.2013
(30)	2011-166695	29.07.2011	JP		
	2011-287078	28.12.2011	JP		
(45)	27.01.2020	382	(43)	26.05.2014	314
(73)	Hitachi Metals, Ltd. (JP) 1-2-1, Shibaura, Minato-ku, Tokyo 105-8614, Japan				
(72)	HOSHI Hiroyuki (JP), KIKUGAWA Atsushi (JP)				
(74)	Công ty TNHH Sở hữu trí tuệ Thảo Thọ Quyển (INVENCO.,LTD)				

(54) **PHƯƠNG PHÁP THU HỒI NGUYÊN TỐ ĐẤT HIẾM**

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp thu hồi nguyên tố đất hiếm từ chi tiết gia công chứa ít nhất là nguyên tố đất hiếm và nguyên tố nhóm sắt, phương pháp này có thể được áp dụng trên thực tế do hệ thống tái chế đơn giản và có chi phí thấp. Phương pháp theo sáng chế là phương pháp tách, khác biệt ở chỗ, phương pháp này bao gồm ít nhất là bước tách nguyên tố đất hiếm ở dạng oxit ra khỏi nguyên tố nhóm sắt bằng cách xử lý oxy hóa chi tiết gia công, sau đó chuyển môi trường xử lý thành môi trường có mặt cacbon, và xử lý nhiệt chi tiết gia công đã được xử lý oxy hóa này ở nhiệt độ lớn hơn hoặc bằng 1150°C.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp thu hồi nguyên tố đất hiếm từ chi tiết gia công chứa ít nhất là nguyên tố đất hiếm và nguyên tố nhóm sắt, như nam châm vĩnh cửu trên cơ sở R-Fe-B (R là nguyên tố đất hiếm).

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Như đã biết rõ, nam châm vĩnh cửu trên cơ sở R-Fe-B có đặc tính từ cao và do vậy hiện nay nam châm này được sử dụng trong các lĩnh vực khác nhau. Trong bối cảnh này, hàng ngày trong nhà máy sản xuất nam châm vĩnh cửu trên cơ sở R-Fe-B, nam châm được sản xuất với số lượng lớn. Tuy nhiên, với sự gia tăng lượng nam châm sản xuất ra, lượng phế liệu nam châm được thải bỏ dưới dạng phế phẩm gia công hoặc sản phẩm tương tự, phế liệu của quá trình gia công nam châm được thải bỏ dưới dạng phế liệu của quá trình cắt, phế liệu của quá trình mài, hoặc phế liệu tương tự v.v.. trong quá trình sản xuất cũng ngày càng tăng. Cụ thể, với sự giảm trọng lượng và kích thước của thiết bị thông tin, kích thước của nam châm được sử dụng trong đó cũng giảm đi, dẫn tới sự tăng tỷ lệ dung sai gia công, và do đó, hiệu suất sản xuất có xu hướng giảm đi theo năm tháng. Do đó, thay vì thải bỏ phế liệu nam châm, phế liệu của quá trình gia công nam châm, và vật liệu tương tự được thải bỏ trong quá trình sản xuất, làm thế nào để thu hồi và tái chế các nguyên tố kim loại chứa trong đó, cụ thể là nguyên tố đất hiếm, là một thách thức công nghệ quan trọng trong tương lai. Điều tương tự cũng đúng với việc làm thế nào để thu hồi nguyên tố đất hiếm từ các thiết bị điện trong đó nam châm vĩnh cửu trên cơ sở R-Fe-B được sử dụng, v.v., và tái chế chúng dưới dạng tài nguyên có thể tái chế.

Một số phương pháp đã được đề xuất làm phương pháp thu hồi nguyên tố đất hiếm từ chi tiết gia công chứa ít nhất là nguyên tố đất hiếm và nguyên tố nhóm sắt. Ví dụ, tài liệu sáng chế 1 đề xuất phương pháp trong đó chi tiết gia công được gia nhiệt

trong môi trường oxy hóa để chuyển hóa các nguyên tố kim loại có mặt trong đó thành oxit, sau đó trộn với nước để tạo ra huyền phù đặc; axit clohydric được bổ sung vào kết hợp với gia nhiệt để hòa tan nguyên tố đất hiếm vào dung dịch; chất kiềm (natri hydroxit, amoniac, kali hydroxit, v.v..) được bổ sung vào dung dịch thu được kết hợp với gia nhiệt, nhờ đó kết tủa nguyên tố nhóm sắt đã ngấm chiết vào dung dịch cùng với nguyên tố đất hiếm; tiếp đó, dung dịch này được tách chất không hòa tan và chất kết tủa; và axit oxalic được bổ sung vào dung dịch để làm chất gây kết tủa để thu hồi nguyên tố đất hiếm ở dạng oxalat. Phương pháp này là đáng chú ý vì nó cho phép tách hiệu quả nguyên tố đất hiếm ra khỏi nguyên tố nhóm sắt và được thu hồi. Tuy nhiên, phương pháp này có nhược điểm là do axit và chất kiềm được sử dụng trong một phần của quá trình nên không dễ dàng kiểm soát quá trình, và chi phí thu hồi cũng cao. Do đó, theo một số khía cạnh, phải nói rằng phương pháp được mô tả trong tài liệu sáng chế 1 khó áp dụng thực tế bởi vì hệ thống tái chế cần phải có chi phí thấp và đơn giản.

Ngoài ra, liên quan đến phương pháp không oxy hóa nguyên tố nhóm sắt có trong chi tiết gia công mà chỉ oxy hóa nguyên tố đất hiếm có trong chi tiết gia công này để nhờ đó tách hai nguyên tố này, tài liệu sáng chế 2 đề xuất phương pháp trong đó chi tiết gia công được gia nhiệt trong nồi nung bằng cacbon. Khác với phương pháp được mô tả trong tài liệu sáng chế 1, phương pháp này không cần axit hoặc kiềm. Ngoài ra, khi chi tiết gia công được gia nhiệt trong nồi nung bằng cacbon, về lý thuyết, không khí trong nồi nung được tự động điều chỉnh tới áp suất riêng phần oxy mà ở đó các nguyên tố nhóm sắt không bị oxy hóa mà chỉ các nguyên tố đất hiếm bị oxy hóa. Do đó, phương pháp này có thể có lợi hơn so với phương pháp được mô tả trong tài liệu sáng chế 1 ở chỗ quy trình đơn giản hơn. Tuy nhiên, khi thảo luận về vấn đề liệu không khí trong nồi nung có được tự động điều chỉnh tới áp suất riêng phần oxy định trước bằng cách chỉ gia nhiệt chi tiết gia công trong nồi nung bằng cacbon, nhờ đó nguyên tố đất hiếm có thể được tách ra khỏi các nguyên tố nhóm sắt hay không, thực tế chưa hẳn là như vậy. Tài liệu sáng chế 2 cho rằng tốt hơn nếu hàm lượng oxy của không khí trong nồi nung nằm trong khoảng từ 1ppm đến 1%, mà gần như không cần vận hành từ bên ngoài để kiểm soát không khí. Tuy nhiên, theo nghiên cứu của các tác giả sáng chế,

ít nhất trong trường hợp hàm lượng oxy nhỏ hơn 1ppm, các nguyên tố đất hiếm không thể tách ra khỏi các nguyên tố nhóm sắt. Do đó, ngay cả khi về lý thuyết khi chi tiết gia công được gia nhiệt trong nồi nung bằng cacbon, không khí trong nồi nung có thể được điều chỉnh tự động tới áp suất riêng phần oxy mà ở đó các nguyên tố nhóm sắt không bị oxy hóa mà chỉ các nguyên tố đất hiếm bị oxy hóa, trên thực tế, bên trong nồi nung cần được điều chỉnh nhân tạo thành môi trường có hàm lượng oxy lớn hơn hoặc bằng 1ppm. Việc điều chỉnh này có thể đạt được bằng cách đưa khí trơ có hàm lượng oxy lớn hơn hoặc bằng 1ppm vào nồi nung, cũng như được mô tả trong tài liệu sáng chế 2. Tuy nhiên, trong trường hợp khí argon, là khí được sử dụng rộng rãi làm khí trơ trong công nghiệp, hàm lượng oxy của nó thường nhỏ hơn hoặc bằng 0,5ppm. Do đó, để đưa khí argon có hàm lượng oxy lớn hơn hoặc bằng 1ppm vào nồi nung, không thể sử dụng trực tiếp khí argon được sử dụng rộng rãi này, và đặc biệt là cần tăng hàm lượng oxy trước khi sử dụng. Do đó, mặc dù quy trình theo phương pháp được mô tả trong tài liệu sáng chế 2 có vẻ đơn giản, nhưng thực tế không phải như vậy. Cần biết rằng giống như phương pháp được mô tả trong tài liệu sáng chế 1, theo một số khía cạnh, phương pháp được mô tả trong tài liệu sáng chế 2 khó áp dụng thực tế do hệ thống tái chế cần phải có chi phí thấp và đơn giản.

Tài liệu sáng chế

Tài liệu sáng chế 1: JP-A-2009-249674

Tài liệu sáng chế 2: WO 2010/098381

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là đề xuất phương pháp thu hồi nguyên tố đất hiếm từ chi tiết gia công chứa ít nhất là nguyên tố đất hiếm và nguyên tố nhóm sắt, có thể áp dụng trong thực tế do hệ thống tái chế có chi phí thấp và đơn giản.

Với các quan điểm trên đây, các tác giả sáng chế đã thực hiện việc nghiên cứu sâu rộng. Kết quả, đã phát hiện được rằng khi nam châm vĩnh cửu trên cơ sở R-Fe-B được xử lý oxy hóa, và tiếp đó môi trường xử lý được chuyển thành môi trường có mặt

cacbon, sau đó xử lý nhiệt nam châm đã được xử lý oxy hóa ở nhiệt độ định trước, nguyên tố đất hiếm có mặt trong nam châm có thể được tách ra ở dạng oxit ra khỏi nguyên tố nhóm sắt và được thu hồi.

Phương pháp thu hồi nguyên tố đất hiếm từ chi tiết gia công chứa ít nhất là nguyên tố đất hiếm và nguyên tố nhóm sắt theo sáng chế được thực hiện dựa trên các phát hiện trên đây là như được xác định trong điểm yêu cầu bảo hộ 1, khác biệt ở chỗ, phương pháp này bao gồm ít nhất là bước tách nguyên tố đất hiếm ở dạng oxit ra khỏi nguyên tố nhóm sắt bằng cách xử lý oxy hóa chi tiết gia công, sau đó chuyển môi trường xử lý thành môi trường có mặt cacbon, và xử lý nhiệt chi tiết gia công đã được xử lý oxy hóa này ở nhiệt độ bằng hoặc cao hơn 1150°C.

Phương pháp theo điểm yêu cầu bảo hộ 2 khác biệt ở chỗ trong phương pháp theo điểm 1, trong quá trình xử lý nhiệt chi tiết gia công đã được xử lý oxy hóa với sự có mặt của cacbon, nồi nung bằng cacbon được sử dụng làm bộ phận chứa cho quá trình xử lý và nguồn cung cấp cacbon.

Phương pháp theo điểm yêu cầu bảo hộ 3 khác biệt ở chỗ trong phương pháp theo điểm 1, trong quá trình xử lý nhiệt chi tiết gia công đã được xử lý oxy hóa với sự có mặt của cacbon, nguồn cung cấp cacbon được bổ sung vào bộ phận chứa cho quá trình xử lý không làm bằng cacbon.

Phương pháp theo điểm yêu cầu bảo hộ 4 khác biệt ở chỗ trong phương pháp theo điểm 1, ít nhất một phần chi tiết gia công ở dạng hạt hoặc dạng bột có cỡ hạt nhỏ hơn hoặc bằng 500µm.

Phương pháp theo điểm yêu cầu bảo hộ 5 khác biệt ở chỗ trong phương pháp theo điểm 1, chi tiết gia công là nam châm vĩnh cửu trên cơ sở R-Fe-B.

Phương pháp theo điểm yêu cầu bảo hộ 6 khác biệt ở chỗ trong phương pháp theo điểm 5, sau bước tách nguyên tố đất hiếm ở dạng oxit ra khỏi nguyên tố nhóm sắt là bước giảm hàm lượng bo của oxit nguyên tố đất hiếm bằng cách xử lý nhiệt oxit nguyên tố đất hiếm cùng với cacbonat kim loại kiềm với sự có mặt của cacbon.

Ngoài ra, phương pháp làm giảm hàm lượng bo của oxit nguyên tố đất hiếm chứa bo theo sáng chế là như được xác định trong điểm yêu cầu bảo hộ 7, khác biệt ở

chỗ, oxit nguyên tố đất hiếm chứa bo được xử lý nhiệt cùng với cacbonat kim loại kiềm với sự có mặt của cacbon.

Hiệu quả của sáng chế

Theo phương pháp thu hồi nguyên tố đất hiếm từ chi tiết gia công chứa ít nhất là nguyên tố đất hiếm và nguyên tố nhóm sắt theo sáng chế, nguyên tố đất hiếm có thể được tách ở dạng oxit ra khỏi nguyên tố nhóm sắt bằng cách xử lý oxy hóa chi tiết gia công, sau đó chuyển môi trường xử lý thành môi trường có mặt cacbon, và xử lý nhiệt chi tiết gia công đã được xử lý oxy hóa này ở nhiệt độ định trước. Do đó, phương pháp này có thể được áp dụng trên thực tế do hệ thống tái chế đơn giản và có chi phí thấp.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig. 1 thể hiện sự thay đổi bề ngoài do xử lý nhiệt mỗi chất sắt, neodim, sắt oxit, và neodim oxit với sự có mặt của cacbon trong ví dụ tham khảo 1.

Fig. 2 thể hiện kết quả phân tích nhiễu xạ tia X của sắt trước và sau khi xử lý nhiệt.

Fig. 3 thể hiện kết quả phân tích nhiễu xạ tia X của neodim trước và sau khi xử lý nhiệt.

Fig. 4 thể hiện kết quả phân tích nhiễu xạ tia X của sắt oxit trước và sau khi xử lý nhiệt.

Fig. 5 thể hiện kết quả phân tích nhiễu xạ tia X của neodim oxit trước và sau khi xử lý nhiệt.

Fig. 6 thể hiện sản phẩm bên trong nồi nung bằng cacbon sau khi xử lý nhiệt phế liệu của quá trình gia công nam châm đã được xử lý oxy hóa với sự có mặt của cacbon trong ví dụ 1 (có hai khối chất).

Fig. 7 thể hiện sản phẩm bên trong nồi nung bằng cacbon sau khi xử lý nhiệt nam châm không được xử lý oxy hóa với sự có mặt của cacbon trong ví dụ so sánh 1 (không có khối chất).

Mô tả chi tiết sáng chế

Phương pháp thu hồi nguyên tố đất hiếm từ chi tiết gia công chứa ít nhất là nguyên tố đất hiếm và nguyên tố nhóm sắt theo sáng chế khác biệt ở chỗ, phương pháp này bao gồm ít nhất là bước tách nguyên tố đất hiếm ở dạng oxit ra khỏi nguyên tố nhóm sắt bằng cách xử lý oxy hóa chi tiết gia công, sau đó chuyển môi trường xử lý thành môi trường có mặt cacbon, và xử lý nhiệt chi tiết gia công đã được xử lý oxy hóa này ở nhiệt độ lớn hơn hoặc bằng 1150°C.

Trước hết, trong phương pháp theo sáng chế, quá trình xử lý oxy hóa chi tiết gia công là để chuyển hóa nguyên tố đất hiếm có trong chi tiết gia công này thành oxit. Khác với phương pháp được mô tả trong tài liệu sáng chế 2, quá trình xử lý oxy hóa chi tiết gia công cũng có thể chuyển hóa nguyên tố nhóm sắt có trong chi tiết gia công này thành oxit cũng như nguyên tố đất hiếm. Quá trình xử lý oxy hóa chi tiết gia công có thể được thực hiện dễ dàng bằng cách xử lý nhiệt hoặc nung chi tiết gia công trong môi trường chứa oxy. Môi trường chứa oxy có thể là môi trường khí xung quanh. Trong trường hợp chi tiết gia công được xử lý nhiệt, quá trình xử lý nhiệt có thể được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 350°C đến 1000°C trong thời gian từ 1 giờ đến 5 giờ chẳng hạn. Trong trường hợp chi tiết gia công được nung, quá trình nung có thể được thực hiện bằng cách tự bốc cháy hoặc đốt cháy nhân tạo chẳng hạn. Ngoài ra, quá trình xử lý oxy hóa chi tiết gia công cũng có thể được thực hiện bằng cách xử lý bằng kiềm, trong đó chi tiết gia công được oxy hóa trong dung dịch nước kiềm. Ví dụ về chất kiềm có thể được sử dụng để xử lý kiềm bao gồm natri hydroxit, kali hydroxit, natri hydro carbonat, natri carbonat, và amoniac. Ngoài ra, nồng độ của dung dịch nước kiềm nằm trong khoảng từ 0,1 mol/l đến 10 mol/l. Nhiệt độ xử lý nằm trong khoảng từ 60°C đến 150°C. Thời gian xử lý nằm trong khoảng từ 1 giờ đến 10 giờ. Sau khi xử lý oxy hóa chi tiết gia công theo cách này, nồng độ mol của oxy trong chi tiết gia công lớn hơn hoặc bằng 1,5 lần nồng độ mol của nguyên tố đất hiếm, nhờ đó nguyên tố đất hiếm có thể được chuyển hóa thành oxit một cách đáng tin cậy hơn. Tốt hơn nếu nồng độ mol của oxy trong chi tiết gia công sau khi xử lý oxy hóa là lớn hơn hoặc bằng 2,0 lần nồng độ mol của nguyên tố đất hiếm. Ngoài ra, tốt hơn nếu quá trình xử lý oxy hóa

chi tiết gia công được thực hiện khi không có mặt cacbon. Điều này là do khi quá trình xử lý oxy hóa chi tiết gia công được thực hiện với sự có mặt của cacbon, nguyên tố đất hiếm có trong chi tiết gia công này có thể tham gia phản ứng hóa học không mong muốn với cacbon, bằng cách đó ngăn cản quá trình chuyển hóa mong muốn thành oxit (do vậy, thuật ngữ “không có mặt cacbon” ở đây để chỉ không có mặt cacbon gây ra phản ứng hóa học đủ để ngăn cản quá trình chuyển hóa nguyên tố đất hiếm có trong chi tiết gia công thành oxit).

Tiếp theo, chi tiết gia công đã được xử lý oxy hóa được chuyển sang môi trường có mặt cacbon và được xử lý nhiệt ở nhiệt độ lớn hơn hoặc bằng 1150°C , nhờ đó nguyên tố đất hiếm có thể được tách ở dạng oxit ra khỏi nguyên tố nhóm sắt. Điều này dựa trên hiện tượng sau đây do các tác giả sáng chế phát hiện ra: khi chi tiết gia công đã được xử lý oxy hóa được chuyển sang môi trường có mặt cacbon và được xử lý nhiệt ở nhiệt độ lớn hơn hoặc bằng 1150°C trong khi cung cấp cacbon, oxit nguyên tố đất hiếm có trong chi tiết gia công đã được xử lý oxy hóa sẽ nóng chảy ở dạng oxit ở nhiệt độ cao, trong khi nguyên tố nhóm sắt hòa tan cacbon để tạo thành hợp kim và nóng chảy, hoặc oxit nguyên tố nhóm sắt được khử bởi cacbon, tiếp đó hòa tan cacbon để tạo thành hợp kim, và nóng chảy; do đó, chất nóng chảy là oxit nguyên tố đất hiếm và chất nóng chảy là hợp kim của nguyên tố nhóm sắt và cacbon không trộn lẫn với nhau, mà tồn tại độc lập với nhau. Do đó, vai trò của cacbon là hoàn toàn khác với vai trò của nó trong phương pháp được mô tả trong tài liệu sáng chế 2, trong đó cacbon được sử dụng không phải là để oxy hóa nguyên tố nhóm sắt có trong chi tiết gia công mà chỉ oxy hóa nguyên tố đất hiếm có trong chi tiết gia công này. Nhiệt độ của quá trình xử lý nhiệt chi tiết gia công đã được xử lý oxy hóa với sự có mặt của cacbon được chỉ rõ là lớn hơn hoặc bằng 1150°C là do khi nhiệt độ thấp hơn 1150°C , cả oxit nguyên tố đất hiếm lẫn hợp kim của nguyên tố nhóm sắt và cacbon đều không nóng chảy. Tốt hơn nếu nhiệt độ xử lý nhiệt của chi tiết gia công đã được xử lý oxy hóa với sự có mặt của cacbon là lớn hơn hoặc bằng 1300°C , tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 1350°C , và còn tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 1400°C . Xét về chi phí năng lượng chẳng hạn, tốt

hơn nếu giới hạn trên của nhiệt độ xử lý nhiệt là 1700°C, tốt hơn nữa là 1650°C, và còn tốt hơn nữa là 1600°C. Thời gian xử lý nhiệt thích hợp là 10 phút đến 3 giờ. Nguồn cung cấp cacbon cho chi tiết gia công đã được xử lý oxy hóa có thể có cấu trúc và dạng bất kỳ, ví dụ về chúng bao gồm graphit (than chì), than gỗ, than cốc, than đá, và kim cương. Tuy nhiên, có lợi nếu sử dụng nồi nung bằng cacbon trong quá trình xử lý nhiệt, do nồi nung bằng cacbon này là bộ phận chứa cho quá trình xử lý và còn là nguồn cung cấp cacbon từ bề mặt của nó (cần hiểu rằng điều này không ngăn cản việc bổ sung thêm nguồn cung cấp cacbon khác). Trong trường hợp nồi nung bằng cacbon được sử dụng làm bộ phận chứa để xử lý, tốt hơn nếu quá trình xử lý nhiệt chi tiết gia công đã được xử lý oxy hóa với sự có mặt của cacbon được thực hiện trong môi trường khí trơ như môi trường khí argon (tốt hơn nếu hàm lượng oxy nhỏ hơn 1ppm) hoặc trong chân không (tốt hơn là áp suất nhỏ hơn 1000 Pa). Điều này là do khi quá trình xử lý nhiệt được thực hiện trong môi trường chứa oxy như môi trường khí xung quanh, oxy trong môi trường này có thể phản ứng với cacbon trên bề mặt nồi nung bằng cacbon để tạo ra cacbon dioxit, ngăn không cho nồi nung bằng cacbon hoạt động hiệu quả làm nguồn cung cấp cacbon. Bộ phận chứa cho quá trình xử lý có thể được sử dụng không chỉ giới hạn ở nồi nung bằng cacbon như nêu trong phương pháp được mô tả trong tài liệu sáng chế 2, và cũng có thể sử dụng bộ phận chứa cho quá trình xử lý không làm bằng cacbon, như nồi nung gốm làm bằng oxit kim loại như nhôm oxit, magie oxit, hoặc canxi oxit hoặc silic oxit (nồi nung này có thể được làm bằng một vật liệu hoặc nhiều vật liệu, và ví dụ về chúng bao gồm các nồi nung làm bằng vật liệu chứa cacbon nguyên tố nhưng không dùng làm nguồn cung cấp cacbon, như silic carbua). Trong trường hợp bộ phận chứa cho quá trình xử lý không làm bằng cacbon được sử dụng, bộ phận chứa cho quá trình xử lý này không là nguồn cung cấp cacbon. Do đó, nguồn cung cấp cacbon được bổ sung vào bộ phận chứa cho quá trình xử lý để thực hiện quá trình xử lý nhiệt chi tiết gia công đã được xử lý oxy hóa. Ngoài ra, khi lò cao để luyện sắt, lò điện, lò cảm ứng tần số cao, hoặc lò tương tự được sử dụng làm bộ phận chứa cho quá trình xử lý không làm bằng cacbon, và than gỗ, than cốc, hoặc than tương tự được sử dụng làm nguồn cung cấp cacbon, một lượng lớn chi tiết gia công đã được xử

lý oxy hóa có thể được xử lý nhiệt đồng thời. Tốt hơn nếu nguồn cung cấp cacbon được bổ sung với lượng lớn hơn hoặc bằng 1,5 lần số mol nguyên tố nhóm sắt có trong chi tiết gia công này. Bằng cách điều chỉnh lượng của nguồn cung cấp cacbon được bổ sung, ngay cả khi nguyên tố nhóm sắt có trong chi tiết gia công được chuyển hóa thành oxit do xử lý oxy hóa, quá trình khử chúng có thể được đảm bảo, và quá trình tạo hợp kim với cacbon có thể xảy ra. Trong trường hợp bộ phận chứa cho quá trình xử lý không làm bằng cacbon được sử dụng, quá trình xử lý nhiệt chi tiết gia công đã được xử lý oxy hóa với sự có mặt của cacbon có thể được thực hiện trong môi trường khí trơ như môi trường khí argon (tốt hơn nếu hàm lượng oxy nhỏ hơn 1ppm) hoặc trong chân không (tốt hơn là áp suất nhỏ hơn 1000 Pa), và cũng có thể được thực hiện trong môi trường chứa oxy như môi trường khí xung quanh. Trong trường hợp quá trình xử lý nhiệt chi tiết gia công đã được xử lý oxy hóa với sự có mặt của cacbon được thực hiện trong môi trường chứa oxy, có lợi nếu nguồn cung cấp cacbon còn dư sau khi xử lý nhiệt phản ứng với oxy trong môi trường để tạo ra cacbon dioxit và được xả ra khỏi bộ phận chứa để xử lý.

Nếu chi tiết gia công đã được xử lý oxy hóa được xử lý nhiệt với sự có mặt của cacbon như nêu trên, nhờ đó cả oxit nguyên tố đất hiếm và hợp kim của nguyên tố nhóm sắt và cacbon nóng chảy, các chất nóng chảy này không trộn lẫn với nhau. Ngược lại, do chất nóng chảy là oxit nguyên tố đất hiếm có trọng lượng riêng nhỏ hơn chất nóng chảy là hợp kim của nguyên tố nhóm sắt và cacbon, chất này sẽ nổi trên bề mặt chất nóng chảy là hợp kim của nguyên tố nhóm sắt và cacbon, và do đó hai chất này có thể được tách dễ dàng. Ngoài ra, khi quá trình làm nguội được thực hiện sau khi xử lý nhiệt, mỗi chất nóng chảy oxit nguyên tố đất hiếm và chất nóng chảy hợp kim của nguyên tố nhóm sắt và cacbon tạo thành một khối bám vào bộ phận chứa để xử lý, và do đó hai chất nóng chảy cũng có thể được tách ở dạng các khối chất. Ngoài ra, khi khối oxit nguyên tố đất hiếm bám vào bộ phận chứa cho quá trình xử lý và khối hợp kim của nguyên tố nhóm sắt và cacbon bám vào bộ phận chứa cho quá trình xử lý được xử lý nhiệt ở nhiệt độ lớn hơn hoặc bằng 1350°C, cả hai khối sẽ nóng chảy, và chất nóng chảy là hợp kim của nguyên tố nhóm sắt và cacbon tạo thành lớp khuếch tán phủ

trên bề mặt bộ phận chứa để xử lý, trong khi chất nóng chảy oxit nguyên tố đất hiếm nổi trên bề mặt chất nóng chảy hợp kim của nguyên tố nhóm sắt và cacbon. Do vậy, chất nóng chảy oxit nguyên tố đất hiếm có thể được tách dễ dàng ra khỏi chất nóng chảy hợp kim của nguyên tố nhóm sắt và cacbon. Ngoài ra, lợi dụng hiện tượng này, khi đồ chứa để xử lý có khối oxit nguyên tố đất hiếm và khối hợp kim của nguyên tố nhóm sắt và cacbon bám vào được xử lý nhiệt ở tư thế úp xuống trong môi trường khí trơ như khí argon (tốt hơn nếu hàm lượng oxy nhỏ hơn 1ppm) hoặc trong chân không (tốt hơn là áp suất nhỏ hơn 1000 Pa) ở nhiệt độ lớn hơn hoặc bằng 1350°C (thời gian xử lý nhiệt thích hợp là từ 10 phút đến 3 giờ), chỉ chất nóng chảy oxit nguyên tố đất hiếm có thể được cho chảy nhỏ giọt xuống và theo cách này được tách ra khỏi chất nóng chảy hợp kim của nguyên tố nhóm sắt và cacbon. Oxit nguyên tố đất hiếm được thu hồi bằng cách tách ra khỏi hợp kim của nguyên tố nhóm sắt và cacbon theo cách này có thể được khử bằng cách điện phân muối nóng chảy chẳng hạn, và do đó được chuyển hóa thành kim loại đất hiếm.

Chi tiết gia công chứa ít nhất là nguyên tố đất hiếm và nguyên tố nhóm sắt để sử dụng trong phương pháp theo sáng chế là không bị giới hạn cụ thể miễn là nó chứa nguyên tố đất hiếm, như Nd, Pr, Dy, Tb, hoặc Sm, và nguyên tố nhóm sắt, như Fe, Co, hoặc Ni, và, ngoài nguyên tố đất hiếm và nguyên tố nhóm sắt, chi tiết gia công này cũng có thể chứa các nguyên tố bổ sung như bo. Ví dụ cụ thể về chúng bao gồm nam châm vĩnh cửu trên cơ sở R-Fe-B. Kích thước hoặc hình dạng của chi tiết gia công là không bị giới hạn cụ thể. Trong trường hợp chi tiết gia công là nam châm vĩnh cửu trên cơ sở R-Fe-B, chi tiết này có thể là phế liệu nam châm, phế liệu của quá trình gia công nam châm, hoặc sản phẩm tương tự được loại bỏ trong quá trình sản xuất. Để chi tiết gia công được xử lý oxy hóa đầy đủ, tốt hơn nếu chi tiết gia công ở dạng hạt hoặc dạng bột có cỡ hạt nhỏ hơn hoặc bằng 500 μm (xét về mức độ dễ điều chế, tốt hơn nếu giới hạn dưới của cỡ hạt là 1 μm). Tuy nhiên, toàn bộ chi tiết gia công không nhất thiết phải ở dạng hạt hoặc dạng bột như vậy, mà có thể là một phần chi tiết gia công ở dạng hạt hoặc dạng bột.

Trong trường hợp chi tiết gia công chứa ít nhất là nguyên tố đất hiếm và nguyên tố nhóm sắt được sử dụng trong phương pháp theo sáng chế chứa bo làm nguyên tố bổ sung, như trong trường hợp nam châm vĩnh cửu trên cơ sở R-Fe-B, một lượng bo chứa trong oxit nguyên tố đất hiếm được thu hồi bằng cách tách ra khỏi hợp kim của nguyên tố nhóm sắt và cacbon bằng phương pháp theo sáng chế. Nếu oxit nguyên tố đất hiếm chứa bo này được khử bằng cách điện phân muối nóng chảy sử dụng các thành phần muối nóng chảy chứa flo, bo chứa trong oxit nguyên tố đất hiếm có thể phản ứng với flo để tạo ra bo florua có hại. Do đó, trong trường hợp này, tốt hơn nếu làm giảm từ trước hàm lượng bo của oxit nguyên tố đất hiếm. Hàm lượng bo của oxit nguyên tố đất hiếm chứa bo có thể được giảm đi, ví dụ, bằng cách xử lý nhiệt oxit nguyên tố đất hiếm chứa bo cùng với cacbonat kim loại kiềm (lithi cacbonat, natri cacbonat, kali cacbonat, v.v.) với sự có mặt của cacbon. Quá trình xử lý nhiệt với sự có mặt của cacbon có thể được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 1300°C đến 1600°C bằng cách sử dụng graphit (than chì), than gỗ, than cốc, than đá, kim cương, hoặc chất tương tự làm nguồn cung cấp cacbon. Thời gian xử lý nhiệt thích hợp là 30 phút đến 5 giờ. Có lợi nếu sử dụng nồi nung bằng cacbon trong quá trình xử lý nhiệt, do nồi nung bằng cacbon tác dụng như bộ phận chứa cho quá trình xử lý và còn là nguồn cung cấp cacbon từ bề mặt của nó (cần hiểu rằng điều này không ngăn cản việc bổ sung thêm các nguồn cung cấp cacbon khác). Lượng cacbonat kim loại kiềm được sử dụng có thể là 0,1 phần trọng lượng đến 2 phần trọng lượng cho một phần trọng lượng oxit nguyên tố đất hiếm chứa bo.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sau đây, sáng chế sẽ được mô tả chi tiết dựa vào các ví dụ, nhưng phần mô tả sau đây không được hiểu là làm giới hạn phạm vi của sáng chế.

Ví dụ tham khảo 1:

Khối sắt, khối neodym, bột sắt oxit, và bột neodym oxit mỗi loại 2,00g được cho vào nồi nung bằng cacbon có kích thước đường kính ngoài 36mm × chiều cao 10mm ×

chiều dày 5mm và tiếp đó được xử lý nhiệt trong môi trường khí argon dùng trong công nghiệp (hàm lượng oxy: 0,2ppm, tốc độ dòng: 10l/phút) ở nhiệt độ 1450°C trong 1 giờ. Sự thay đổi tính chất do xử lý nhiệt sử dụng nồi nung bằng cacbon làm nguồn cung cấp cacbon được kiểm tra. Fig. 1 thể hiện kết quả về sự thay đổi bề ngoài, và mỗi hình vẽ Fig. 2 đến Fig.5 thể hiện kết quả phân tích nhiễu xạ tia X trước và sau khi xử lý nhiệt (thiết bị sử dụng: RINT 2400 là sản phẩm của Rigaku Corporation). Liên quan tới sắt, như đã thấy rõ từ Fig. 2, không quan sát thấy sự thay đổi cấu trúc tinh thể sau khi xử lý nhiệt, nhưng quan sát thấy sự có mặt của cacbon. Ngoài ra, như đã thấy rõ từ Fig. 1, sự thay đổi bề ngoài do làm nóng chảy sắt trong quá trình xử lý nhiệt được quan sát. Các kết quả này được cho là do các nguyên nhân sau: sắt hòa tan cacbon để tạo thành hợp kim, nhờ đó điểm nóng chảy giảm đi, dẫn đến hiện tượng nóng chảy. Liên quan tới neodim, như đã thấy rõ từ Fig. 1 và Fig. 3, khi để yên trong môi trường khí xung quanh sau khi xử lý nhiệt, nó được chuyển hóa thành neodim oxit. Lúc này, sản phẩm sau khi xử lý nhiệt vỡ vụn với mùi khó chịu. Các kết quả này được cho là do các nguyên nhân sau: neodim đã bị thay đổi tính chất do xử lý nhiệt với sự có mặt của cacbon, và tiếp đó, khi để yên trong môi trường khí xung quanh, nó sẽ bị oxy hóa bởi hơi ẩm trong môi trường khí xung quanh, cuối cùng chuyển hóa thành neodim oxit. Liên quan tới sắt oxit, như đã thấy rõ từ Fig. 1 và Fig. 4, hiện tượng giống như trong trường hợp sắt được quan sát do xử lý nhiệt. Điều này được cho là do nguyên nhân sau: sắt oxit được khử bởi cacbon thành sắt, và tiếp đó sắt hòa tan cacbon để tạo thành hợp kim, nhờ đó điểm nóng chảy giảm đi, dẫn đến hiện tượng nóng chảy. Liên quan tới neodim oxit, như đã thấy rõ từ Fig. 1 và Fig. 5, không có sự thay đổi tính chất được quan sát do xử lý nhiệt với sự có mặt của cacbon. Các kết quả này làm sáng tỏ sự khác nhau về sự thay đổi tính chất do xử lý nhiệt với sự có mặt của cacbon giữa oxit nguyên tố đất hiếm (neodim oxit) và oxit nguyên tố nhóm sắt (sắt oxit). Điều này chứng tỏ rằng nguyên tố đất hiếm có thể được tách ở dạng oxit ra khỏi sắt trong các ví dụ sau.

Ví dụ 1

Phế liệu gia công có cỡ hạt khoảng 10µm của quá trình sản xuất nam châm vĩnh

cửu trên cơ sở R-Fe-B (được bảo quản trong nước trong bảy ngày để tránh tự bốc cháy) được loại nước bằng cách lọc hút, và tiếp đó bột lò trong môi trường khí xung quanh để đốt phế liệu này, nhờ đó thực hiện quá trình xử lý oxy hóa. Bảng 1 thể hiện kết quả phân tích ICP phế liệu của quá trình gia công nam châm đã được xử lý oxy hóa (thiết bị sử dụng: ICPV-1017, sản phẩm của Shimadzu Corporation). Ngoài ra, theo kết quả phân tích khí (thiết bị sử dụng: EMGA-550W, sản phẩm của HORIBA Ltd.), nồng độ mol của oxy trong phế liệu của quá trình gia công nam châm đã được xử lý oxy hóa gấp 6,5 lần nồng độ mol của nguyên tố đất hiếm.

Bảng 1

Fe	Nd	Pr	Dy	B	Al	Co	Cu	Si	Các nguyên tố khác
53,07	18,56	4,84	3,62	0,76	0,15	0,74	0,10	0,05	18,11

(đơn vị: % khối lượng)

Tiếp theo, 2,00g phế liệu của quá trình gia công nam châm đã được xử lý oxy hóa được cho vào nồi nung bằng cacbon và tiếp đó được xử lý nhiệt trong môi trường khí argon dùng trong công nghiệp ở nhiệt độ 1450°C trong 1 giờ. Sau đó, nồi nung bằng cacbon được làm nguội trong lò tới nhiệt độ trong phòng. Kết quả, trong nồi nung bằng cacbon có hai khối chất bám vào (khối chất A và khối chất B) (Fig. 6). Mỗi khối chất A và khối chất B này được phân tích bằng cách sử dụng thiết bị SEM-EDX (S800, sản phẩm của Hitachi High-Technologies Corporation). Kết quả được thể hiện trong Bảng 2. Như đã thấy rõ từ Bảng 2, thành phần chính của khối chất A là sắt, trong khi thành phần chính của khối chất B là các nguyên tố đất hiếm, cho thấy rằng nguyên tố đất hiếm đã được tách ở dạng oxit ra khỏi sắt. Độ tinh khiết của nguyên tố đất hiếm trong khối chất B đã trừ oxy là 98,7%.

Bảng 2

	Fe	Nd	Pr	Dy	O	C	Các nguyên tố khác
Khối chất A	98,0	-	-	-	-	2,0	-
Khối chất B	-	50,5	14,0	10,1	24,4	-	1,0

(đơn vị: % khối lượng, -: thấp hơn giới hạn phát hiện)

Ví dụ 2

Phế liệu của quá trình gia công nam châm đã được đốt trong ví dụ 1 được xử lý nhiệt tiếp trong môi trường khí xung quanh ở nhiệt độ 860°C trong 2 giờ để thực hiện quá trình xử lý oxy hóa. Theo kết quả phân tích khí, nồng độ mol của oxy trong phế liệu của quá trình gia công nam châm đã được xử lý oxy hóa gấp 10,5 lần nồng độ mol của các nguyên tố đất hiếm. Tiếp theo, theo cách giống như trong ví dụ 1, phế liệu của quá trình gia công nam châm đã được xử lý oxy hóa được cho vào nồi nung bằng cacbon, xử lý nhiệt, và tiếp đó làm nguội trong lò tới nhiệt độ trong phòng. Kết quả, trong nồi nung bằng cacbon có hai khối chất bám vào (khối chất A và khối chất B). Bảng 3 thể hiện kết quả phân tích khối chất A và khối chất B bằng cách sử dụng thiết bị SEM-EDX. Như đã thấy rõ từ Bảng 3, thành phần chính của khối chất A là sắt, trong khi thành phần chính của khối chất B là các nguyên tố đất hiếm, cho thấy rằng nguyên tố đất hiếm đã được tách ở dạng oxit ra khỏi sắt. Độ tinh khiết của nguyên tố đất hiếm trong khối chất B đã trừ oxy là 98,1%.

Bảng 3

	Fe	Nd	Pr	Dy	O	C	Các nguyên tố khác
Khối chất A	97,3	-	-	-	-	2,7	-
Khối chất B	-	48,8	14,3	9,9	25,6	-	1,4

(đơn vị: % khối lượng, -: thấp hơn giới hạn phát hiện)

Ví dụ so sánh 1:

Bằng cách sử dụng nam châm hình lăng trụ không được xử lý oxy hóa có kích thước chiều dài 10mm × chiều rộng 1mm × chiều dày 1mm (thành phần giống như phế liệu gia công) thay cho phế liệu của quá trình gia công nam châm đã được xử lý oxy hóa trong ví dụ 1, nam châm này được cho vào nồi nung bằng cacbon, xử lý nhiệt, và tiếp đó làm nguội trong lò tới nhiệt độ trong phòng theo cách giống như trong ví dụ 1. Tuy nhiên, hai khối chất không được tạo ra trong nồi nung bằng cacbon, và không thể tách nguyên tố đất hiếm ở dạng oxit ra khỏi sắt (Fig. 7). Khi để yên trong môi trường khí xung quanh, nam châm đã được xử lý nhiệt vỡ vụn với mùi khó chịu. Các kết quả này cho thấy rằng trong trường hợp phương pháp được mô tả trong tài liệu sáng chế 2 được thực hiện bằng cách sử dụng khí argon dùng trong công nghiệp có hàm lượng oxy bằng 0,2ppm, không thể tách được nguyên tố đất hiếm và sắt.

Ví dụ so sánh 2

Thỏi nam châm có thành phần như được thể hiện trong Bảng 4 được nghiền tới cỡ hạt khoảng 500µm. 2,00g sản phẩm nghiền thu được mà không xử lý oxy hóa được cho vào nồi nung bằng cacbon, xử lý nhiệt, và tiếp đó làm nguội trong lò tới nhiệt độ trong phòng theo cách giống như trong ví dụ 1. Tuy nhiên, hai khối chất không được tạo ra trong nồi nung bằng cacbon, và không thể tách nguyên tố đất hiếm ở dạng oxit ra khỏi sắt. Khi để yên trong môi trường khí xung quanh, sản phẩm nghiền đã được xử lý nhiệt vỡ vụn với mùi khó chịu. Các kết quả này cho thấy rằng trong trường hợp phương pháp được mô tả trong tài liệu sáng chế 2 được thực hiện bằng cách sử dụng

khí argon dùng trong công nghiệp có hàm lượng oxy bằng 0,2ppm, không thể tách được nguyên tố đất hiếm và sắt.

Bảng 4

Fe	Nd	Pr	Dy	B	Al	Co	Cu	Si	Các nguyên tố khác
65,3	22,8	0,1	8,6	0,9	0,2	0,9	0,1	0,02	1,08

(đơn vị: % khối lượng)

Ví dụ 3:

5,00g phế liệu của quá trình gia công nam châm đã được xử lý oxy hóa trong ví dụ 2 và 5,00g nam châm hình lăng trụ không được xử lý oxy hóa có kích thước chiều dài 10mm× chiều rộng 1mm× chiều dày 1mm (thành phần giống như phế liệu gia công), tổng cộng 10,00g (tổng nồng độ mol của oxy bằng 5,3 lần nồng độ mol của nguyên tố đất hiếm) được cho vào nồi nung bằng cacbon, xử lý nhiệt, và tiếp đó làm nguội trong lò tới nhiệt độ trong phòng theo cách giống như trong ví dụ 1. Kết quả, trong nồi nung bằng cacbon có hai khối chất bám vào (khối chất A và khối chất B). Bảng 5 thể hiện kết quả phân tích khối chất A và khối chất B bằng cách sử dụng thiết bị SEM-EDX. Như đã thấy rõ từ Bảng 5, thành phần chính của khối chất A là sắt, trong khi thành phần chính của khối chất B là các nguyên tố đất hiếm, cho thấy rằng nguyên tố đất hiếm đã được tách ở dạng oxit ra khỏi sắt. Độ tinh khiết của nguyên tố đất hiếm trong khối chất B đã trừ oxy là 86,2%.

Bảng 5

	Fe	Nd	Pr	Dy	O	C	Các nguyên tố khác
Khối chất A	98,0	-	-	-	-	2,0	-
Khối chất B	-	54,8	14,8	3,6	15,1	-	11,7

(đơn vị: % khối lượng, -: thấp hơn giới hạn phát hiện)

Ví dụ 4:

5,00g phế liệu của quá trình gia công nam châm đã được xử lý oxy hóa trong ví

dự 2 và 4,97g nam châm hình trụ không được xử lý oxy hóa có kích thước: đường kính 2mm × chiều cao 5mm (thành phần giống như phế liệu gia công) có màng mạ niken trên bề mặt của nó, tổng cộng 9,97g (tổng nồng độ mol của oxy gấp 5,3 lần nồng độ mol của nguyên tố đất hiếm), được cho vào nồi nung bằng cacbon, xử lý nhiệt, và tiếp đó làm nguội trong lò tới nhiệt độ trong phòng theo cách giống như trong ví dụ 1. Kết quả, trong nồi nung bằng cacbon có hai khối chất bám vào (khối chất A và khối chất B). Bảng 6 thể hiện kết quả phân tích khối chất A và khối chất B bằng cách sử dụng thiết bị SEM-EDX. Như đã thấy rõ từ Bảng 6, thành phần chính của khối chất A là sắt, trong khi thành phần chính của khối chất B là các nguyên tố đất hiếm, cho thấy rằng nguyên tố đất hiếm đã được tách ở dạng oxit ra khỏi sắt. Độ tinh khiết của nguyên tố đất hiếm trong khối chất B đã trừ oxy là 88,5%.

Bảng 6

	Fe	Nd	Pr	Dy	O	C	Các nguyên tố khác
Khối chất A	95,5	-	-	-	-	1,5	3,0
Khối chất B	-	57,7	15,7	4,4	12,1	-	10,1

(đơn vị: % khối lượng, -: thấp hơn giới hạn phát hiện)

Ví dụ 5:

Sản phẩm nghiền đã được chuẩn bị trong ví dụ so sánh 2 được xử lý nhiệt trong môi trường khí xung quanh ở nhiệt độ 350°C trong 1 giờ để thực hiện quá trình xử lý oxy hóa. Theo kết quả phân tích khí, nồng độ mol của oxy trong sản phẩm nghiền đã được xử lý oxy hóa gấp 2,3 lần nồng độ mol của nguyên tố đất hiếm. Tiếp theo, 10,00g sản phẩm nghiền đã được xử lý oxy hóa được cho vào nồi nung bằng cacbon, xử lý nhiệt, và tiếp đó làm nguội trong lò tới nhiệt độ trong phòng theo cách giống như trong ví dụ 1. Kết quả, trong nồi nung bằng cacbon có hai khối chất bám vào (khối chất A và khối chất B). Bảng 7 thể hiện kết quả phân tích khối chất A và khối chất B bằng cách sử dụng thiết bị SEM-EDX. Như đã thấy rõ từ Bảng 7, thành phần chính của khối chất A là sắt, trong khi thành phần chính của khối chất B là các nguyên tố đất hiếm, cho

thấy rằng nguyên tố đất hiếm đã được tách ở dạng oxit ra khỏi sắt. Độ tinh khiết của nguyên tố đất hiếm trong khối chất B đã trừ oxy là 98,0%.

Bảng 7

	Fe	Nd	Pr	Dy	O	C	Các nguyên tố khác
Khối chất A	98,2	-	-	-	-	1,8	-
Khối chất B	-	64,5	-	23,9	9,8	-	1,8

(đơn vị: % khối lượng, -: thấp hơn giới hạn phát hiện)

Ví dụ 6

Sản phẩm nghiền đã được chuẩn bị trong ví dụ so sánh 2 được xử lý nhiệt trong môi trường khí xung quanh ở nhiệt độ 400°C trong 1 giờ để thực hiện quá trình xử lý oxy hóa. Theo kết quả phân tích khí, nồng độ mol của oxy trong sản phẩm nghiền đã được xử lý oxy hóa gấp 3,1 lần nồng độ mol của nguyên tố đất hiếm. Tiếp theo, 5,00g sản phẩm nghiền đã xử lý oxy hóa được cho vào nồi nung bằng cacbon, xử lý nhiệt, và tiếp đó làm nguội trong lò tới nhiệt độ trong phòng theo cách giống như trong ví dụ 1. Kết quả, trong nồi nung bằng cacbon có hai khối chất bám vào (khối chất A và khối chất B). Bảng 8 thể hiện kết quả phân tích khối chất A và khối chất B bằng cách sử dụng thiết bị SEM-EDX. Như đã thấy rõ từ Bảng 8, thành phần chính của khối chất A là sắt, trong khi thành phần chính của khối chất B là các nguyên tố đất hiếm, cho thấy rằng nguyên tố đất hiếm đã được tách ở dạng oxit ra khỏi sắt. Độ tinh khiết của nguyên tố đất hiếm trong khối chất B đã trừ oxy là 97,8%.

Bảng 8

	Fe	Nd	Pr	Dy	O	C	Các nguyên tố khác
Khối chất A	97,5	-	-	-	-	2,5	-
Khối chất B	-	50,6	-	21,2	26,6	-	1,6

(đơn vị: % khối lượng, -: thấp hơn giới hạn phát hiện)

Ví dụ 7

Sản phẩm nghiền đã được chuẩn bị trong ví dụ so sánh 2 được xử lý nhiệt trong môi trường khí xung quanh ở nhiệt độ 600°C trong 1 giờ để thực hiện quá trình xử lý oxy hóa. Theo kết quả phân tích khí, nồng độ mol của oxy trong sản phẩm nghiền đã được xử lý oxy hóa gấp 5,2 lần nồng độ mol của nguyên tố đất hiếm. Tiếp theo, 10,00g sản phẩm nghiền đã được xử lý oxy hóa được cho vào nồi nung bằng cacbon, xử lý nhiệt, và tiếp đó làm nguội trong lò tới nhiệt độ trong phòng theo cách giống như trong ví dụ 1. Kết quả, trong nồi nung bằng cacbon có hai khối chất bám vào (khối chất A và khối chất B). Bảng 9 thể hiện kết quả phân tích khối chất A và khối chất B bằng cách sử dụng thiết bị SEM-EDX. Như đã thấy rõ từ Bảng 9, thành phần chính của khối chất A là sắt, trong khi thành phần chính của khối chất B là các nguyên tố đất hiếm, cho thấy rằng nguyên tố đất hiếm đã được tách ở dạng oxit ra khỏi sắt. Độ tinh khiết của nguyên tố đất hiếm trong khối chất B đã trừ oxy là 98,2%.

Bảng 9

	Fe	Nd	Pr	Dy	O	C	Các nguyên tố khác
Khối chất A	97,9	-	-	-	-	2,1	-
Khối chất B	-	54,6	-	20,1	23,9	-	1,4

(đơn vị: % khối lượng, -: thấp hơn giới hạn phát hiện)

Ví dụ 8:

Sản phẩm nghiền đã được chuẩn bị trong ví dụ so sánh 2 được xử lý nhiệt trong môi trường khí xung quanh ở nhiệt độ 900°C trong 1 giờ để thực hiện quá trình xử lý oxy hóa. Theo kết quả phân tích khí, nồng độ mol của oxy trong sản phẩm nghiền đã được xử lý oxy hóa gấp 10,5 lần nồng độ mol của nguyên tố đất hiếm. Tiếp theo, 10,00g sản phẩm nghiền đã được xử lý oxy hóa được cho vào nồi nung bằng cacbon, xử lý nhiệt, và tiếp đó làm nguội trong lò tới nhiệt độ trong phòng theo cách giống như trong ví dụ 1. Kết quả, trong nồi nung bằng cacbon có hai khối chất bám vào (khối chất A và khối chất B). Bảng 10 thể hiện kết quả phân tích khối chất A và khối chất B bằng

cách sử dụng thiết bị SEM-EDX. Như đã thấy rõ từ Bảng 10, thành phần chính của khối chất A là sắt, trong khi thành phần chính của khối chất B là các nguyên tố đất hiếm, cho thấy rằng nguyên tố đất hiếm đã được tách ở dạng oxit ra khỏi sắt. Độ tinh khiết của nguyên tố đất hiếm trong khối chất B đã trừ oxy là 97,3%.

Bảng 10

	Fe	Nd	Pr	Dy	O	C	Các nguyên tố khác
Khối chất A	97,4	-	-	-	-	2,6	-
Khối chất B	-	54,1	-	17,8	26,1	-	2,0

(đơn vị: % khối lượng, -: thấp hơn giới hạn phát hiện)

Ví dụ 9

Hai khối chất bám vào nồi nung bằng cacbon (khối chất A và khối chất B) được tạo ra theo cách giống như trong ví dụ 1, chỉ khác là quá trình xử lý nhiệt phế liệu của quá trình gia công nam châm đã được xử lý oxy hóa với sự có mặt của cacbon được thực hiện ở nhiệt độ 1400°C trong 1 giờ. Bảng 11 thể hiện kết quả phân tích khối chất A và khối chất B bằng cách sử dụng thiết bị SEM-EDX. Như đã thấy rõ từ Bảng 11, thành phần chính của khối chất A là sắt, trong khi thành phần chính của khối chất B là các nguyên tố đất hiếm, cho thấy rằng nguyên tố đất hiếm đã được tách ở dạng oxit ra khỏi sắt. Độ tinh khiết của nguyên tố đất hiếm trong khối chất B đã trừ oxy là 97,0%.

Bảng 11

	Fe	Nd	Pr	Dy	O	C	Các nguyên tố khác
Khối chất A	98,0	-	-	-	-	2,0	-
Khối chất B	-	46,8	12,8	10,6	27,6	-	2,2

(đơn vị: % khối lượng, -: thấp hơn giới hạn phát hiện)

Ví dụ 10

5,00g phế liệu của quá trình gia công nam châm đã được xử lý oxy hóa trong ví dụ 2 và 1,00g bột cacbon (bột graphit) (tương đương với 1,8 lần số mol sắt chứa trong phế liệu của quá trình gia công nam châm) được cho vào nồi nung bằng nhôm oxit có kích thước: đường kính ngoài 50mm × chiều cao 50mm × độ dày 2mm, và tiếp đó được xử lý nhiệt trong môi trường khí argon dùng trong công nghiệp ở nhiệt độ 1450°C trong 1 giờ. Sau đó, nồi nung làm bằng nhôm oxit được làm nguội trong lò tới nhiệt độ trong phòng. Kết quả, trong nồi nung làm bằng nhôm oxit có hai khối chất bám vào (khối chất A và khối chất B), cũng như có bột cacbon dư. Bảng 12 thể hiện kết quả phân tích khối chất A và khối chất B bằng cách sử dụng thiết bị SEM-EDX. Như đã thấy rõ từ Bảng 12, thành phần chính của khối chất A là sắt, trong khi thành phần chính của khối chất B là các nguyên tố đất hiếm, cho thấy rằng nguyên tố đất hiếm đã được tách ở dạng oxit ra khỏi sắt. Độ tinh khiết của nguyên tố đất hiếm trong khối chất B đã trừ oxy là 91,8%.

Bảng 12

	Fe	Nd	Pr	Dy	O	C	Các nguyên tố khác
Khối chất A	95,3	-	-	-	-	4,7	-
Khối chất B	-	59,4	14,1	9,8	9,3	-	7,4

(đơn vị: % khối lượng, -: thấp hơn giới hạn phát hiện)

Ví dụ 11

Nồi nung bằng cacbon có hai khối chất bám vào (khối chất A và khối chất B) thu được trong ví dụ 1 được xử lý nhiệt ở tư thế úp xuống trong môi trường khí argon dùng trong công nghiệp ở nhiệt độ 1350°C trong 1 giờ. Do đó, cả hai khối sẽ nóng chảy, và chỉ khối chất nóng chảy B có nguyên tố đất hiếm làm thành phần chính chảy nhỏ giọt vào nồi nung bằng nhôm oxit được dùng làm bộ phận thu nhận, và bám vào đó ở dạng khối. Bảng 13 thể hiện hiệu suất thu hồi nguyên tố đất hiếm được thu hồi theo cách này ở dạng khối chất bám vào nồi nung làm bằng nhôm oxit từ phế liệu của

quá trình gia công nam châm, như chi tiết gia công, cũng như độ tinh khiết của nguyên tố đất hiếm trong khối chất này đã trừ oxy. Ngoài ra, mỗi nồi nung bằng cacbon có hai khối chất bám vào thu được trong các ví dụ 2, 6, 7, 8, và 9 được xử lý nhiệt như nêu trên; Bảng 13 cũng thể hiện hiệu suất thu hồi nguyên tố đất hiếm được thu hồi theo cách này ở dạng khối chất bám vào nồi nung bằng nhôm oxit từ phế liệu của quá trình gia công nam châm hoặc sản phẩm nghiền thổi nam châm, là chi tiết gia công, cũng như độ tinh khiết của nguyên tố đất hiếm trong khối chất này đã trừ oxy. Như đã thấy rõ từ Bảng 13, khi nồi nung bằng cacbon có hai khối chất bám vào thu được trong các ví dụ được xử lý nhiệt như nêu trên, trong mỗi trường hợp, thu được khối chất có độ tinh khiết của nguyên tố đất hiếm đã trừ oxy là trên 95% trong nồi nung làm bằng nhôm oxit. Trong trường hợp nồi nung bằng cacbon có hai khối chất bám vào thu được trong ví dụ 2 hoặc 8 được xử lý nhiệt như nêu trên, hiệu suất thu hồi là thấp hơn so với các trường hợp khác. Điều này được cho là do nguyên nhân sau: do chi tiết gia công đã được xử lý oxy hóa ở mức cao, một lượng nhiệt đáng kể được tạo ra trong quá trình xử lý nhiệt với sự có mặt của cacbon, nhờ đó một phần chất nóng chảy được phân tán đều.

Bảng 13

	Hiệu suất thu hồi (%)	Độ tinh khiết (%)
Ví dụ 1	93,6	98,7
Ví dụ 2	42,0	98,1
Ví dụ 6	79,8	97,8
Ví dụ 7	80,6	98,2
Ví dụ 8	63,0	97,3
Ví dụ 9	94,2	97,0

Ví dụ so sánh 3

Khoảng 10g phế liệu của quá trình gia công nam châm thu được trong ví dụ 1 được rửa bằng nước tinh khiết và tiếp đó sấy trên đĩa nóng ở nhiệt độ 80°C trong 1 giờ. 5,00g phế liệu khô thu được mà không xử lý oxy hóa được cho vào nồi nung bằng

cacbon, xử lý nhiệt, và tiếp đó làm nguội trong lò tới nhiệt độ trong phòng theo cách giống như trong ví dụ 1. Tuy nhiên, hai khối chất không được tạo ra trong nồi nung bằng cacbon, và không thể tách nguyên tố đất hiếm ở dạng oxit ra khỏi sắt. Khi để yên trong môi trường khí xung quanh, phế liệu khô đã xử lý nhiệt bị vỡ vụn với mùi khó chịu. Các kết quả này cho thấy rằng trong trường hợp phương pháp được mô tả trong tài liệu sáng chế 2 được thực hiện bằng cách sử dụng khí argon dùng trong công nghiệp có hàm lượng oxy bằng 0,2ppm, không thể tách được nguyên tố đất hiếm và sắt.

Ví dụ 12

Hai khối chất (khối chất A và khối chất B) được tạo ra trong nồi nung bằng cacbon theo cách giống như trong ví dụ 1, chỉ khác là 20,0g phế liệu của quá trình gia công nam châm đã được xử lý oxy hóa được cho vào nồi nung bằng cacbon có kích thước: đường kính ngoài 70mm × chiều cao 70mm × chiều dày 10mm và tiếp đó được xử lý nhiệt trong môi trường khí argon dùng trong công nghiệp ở nhiệt độ 1600°C trong 1 giờ. Khối chất A được phân tích bằng cách sử dụng thiết bị SEM-EDX, trong khi khối chất B được phân tích bằng cách sử dụng thiết bị ICP. Kết quả được thể hiện trong Bảng 14. Như đã thấy rõ từ Bảng 14, thành phần chính của khối chất A là sắt, trong khi thành phần chính của khối chất B là các nguyên tố đất hiếm, cho thấy rằng nguyên tố đất hiếm đã được tách ở dạng oxit ra khỏi sắt.

Bảng 14

	Fe	Nd	Pr	Dy	B	Al	Si	O	C	Các nguyên tố khác
Khối chất A	86,3	-	-	-	-	-	-	2,0	11,6	0,1
Khối chất B	0,0	53,2	13,7	10,1	1,6	0,5	0,0	11,8	1,7	7,4

(đơn vị: % khối lượng, -: thấp hơn giới hạn phát hiện)

Ví dụ 13

3,00g khối chất B thu được trong ví dụ 1 được nghiền mịn bằng cách sử dụng cối mã não và chày mã não, tiếp đó được cho vào nồi nung bằng cacbon có kích thước đường kính ngoài 36mm × chiều cao 10mm × độ dày 5mm cùng với 1,50g lithi carbonat, và xử lý nhiệt trong môi trường khí argon dùng trong công nghiệp ở nhiệt độ 1450°C trong 1 giờ. Mỗi sản phẩm nghiền của khối chất B trước khi xử lý nhiệt và sản phẩm nghiền sau khi xử lý nhiệt được phân tích bằng cách sử dụng thiết bị ICP. Kết quả, hàm lượng bo của sản phẩm nghiền của khối chất B trước khi xử lý nhiệt là 2,30% khối lượng, trong khi hàm lượng bo của sản phẩm nghiền sau khi xử lý nhiệt là 1,99% khối lượng, cho thấy rằng khi oxit nguyên tố đất hiếm chứa bo được xử lý nhiệt cùng với lithi carbonat với sự có mặt của cacbon, hàm lượng bo của nó có thể được giảm đi.

Ví dụ 14

3,00g khối chất B thu được trong ví dụ 1 được nghiền mịn bằng cách sử dụng cối mã não và chày mã não, tiếp đó được cho vào nồi nung bằng cacbon có kích thước: đường kính ngoài 36mm × chiều cao 10mm × chiều dày 5mm cùng với 0,48g kali carbonat, và xử lý nhiệt trong môi trường khí argon dùng trong công nghiệp ở nhiệt độ 1450°C trong 5 giờ. Mỗi sản phẩm nghiền của khối chất B trước khi xử lý nhiệt và sản phẩm nghiền sau khi xử lý nhiệt được phân tích bằng cách sử dụng thiết bị ICP. Kết quả, hàm lượng bo của sản phẩm nghiền khối chất B trước khi xử lý nhiệt là 2,30% khối lượng, trong khi hàm lượng bo của sản phẩm nghiền sau khi xử lý nhiệt là 1,69% khối lượng, cho thấy rằng khi oxit nguyên tố đất hiếm chứa bo được xử lý nhiệt cùng với kali carbonat với sự có mặt của cacbon, hàm lượng bo của nó có thể được giảm đi.

Khả năng ứng dụng công nghiệp

Theo sáng chế, phương pháp thu hồi nguyên tố đất hiếm từ chi tiết gia công chứa ít nhất là nguyên tố đất hiếm và nguyên tố nhóm sắt có thể được áp dụng trên thực tế do hệ thống tái chế đơn giản và có chi phí thấp. Về mặt này, sáng chế có thể áp dụng trong công nghiệp.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp thu hồi nguyên tố đất hiếm từ chi tiết gia công chứa ít nhất là nguyên tố đất hiếm và nguyên tố nhóm sắt, khác biệt ở chỗ, phương pháp này bao gồm ít nhất là bước tách nguyên tố đất hiếm ở dạng oxit ra khỏi nguyên tố nhóm sắt bằng cách xử lý oxy hóa chi tiết gia công, sau đó chuyển môi trường xử lý thành môi trường có mặt cacbon, và xử lý nhiệt chi tiết gia công đã được xử lý oxy hóa này ở nhiệt độ lớn hơn hoặc bằng 1150°C.

trong đó sau khi xử lý oxy hóa, nồng độ mol của oxy trong chi tiết gia công ít nhất cao hơn gấp 2,0 lần so với nồng độ mol của nguyên tố đất hiếm.

2. Phương pháp theo điểm 1, khác biệt ở chỗ, trong quá trình xử lý nhiệt chi tiết gia công đã được xử lý oxy hóa với sự có mặt của cacbon, nồi nung bằng cacbon được sử dụng làm bộ phận chứa cho quá trình xử lý và nguồn cung cấp cacbon.

3. Phương pháp theo điểm 1, khác biệt ở chỗ, trong quá trình xử lý nhiệt chi tiết gia công đã được xử lý oxy hóa với sự có mặt của cacbon, nguồn cung cấp cacbon được bổ sung vào bộ phận chứa cho quá trình xử lý không được làm bằng cacbon.

4. Phương pháp theo điểm 1, khác biệt ở chỗ, ít nhất một phần chi tiết gia công ở dạng hạt hoặc dạng bột có cỡ hạt nhỏ hơn hoặc bằng 500µm.

5. Phương pháp theo điểm 1, khác biệt ở chỗ, chi tiết gia công là nam châm vĩnh cửu trên cơ sở R-Fe-B.

6. Phương pháp theo điểm 5, khác biệt ở chỗ, sau bước tách nguyên tố đất hiếm ở dạng oxit ra khỏi nguyên tố nhóm sắt là bước làm giảm hàm lượng bo của oxit nguyên tố đất hiếm bằng cách xử lý nhiệt oxit nguyên tố đất hiếm cùng với cacbonat kim loại kiềm với sự có mặt của cacbon.

7. Phương pháp làm giảm hàm lượng bo của oxit nguyên tố đất hiếm chứa bo, khác biệt ở chỗ, oxit nguyên tố đất hiếm chứa bo được xử lý nhiệt cùng với cacbonat kim loại kiềm với sự có mặt của cacbon.

Fig. 1

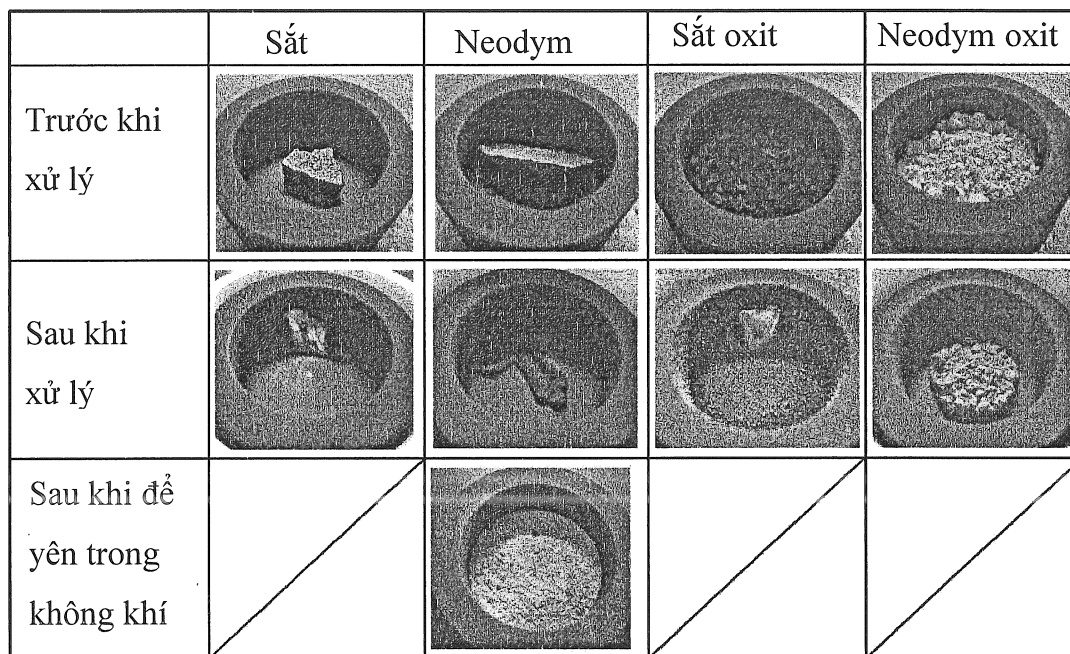


Fig. 2

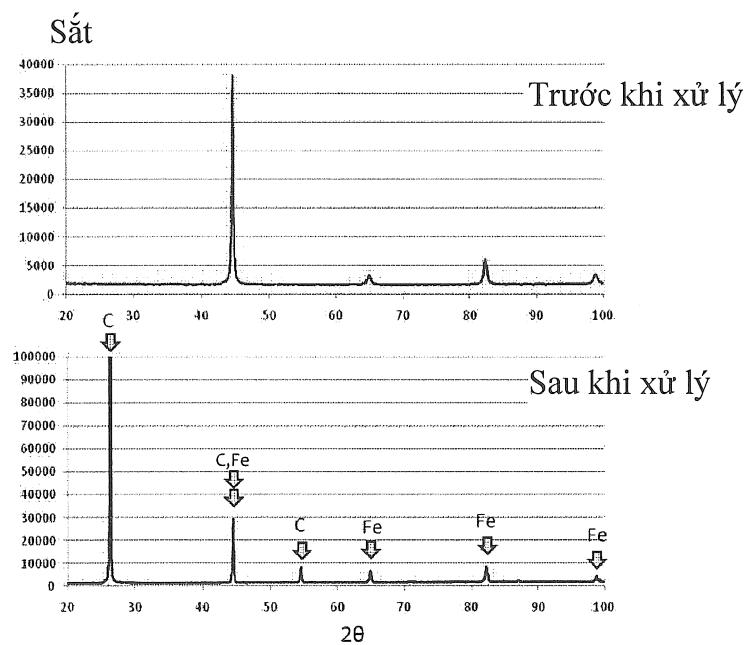


Fig. 3

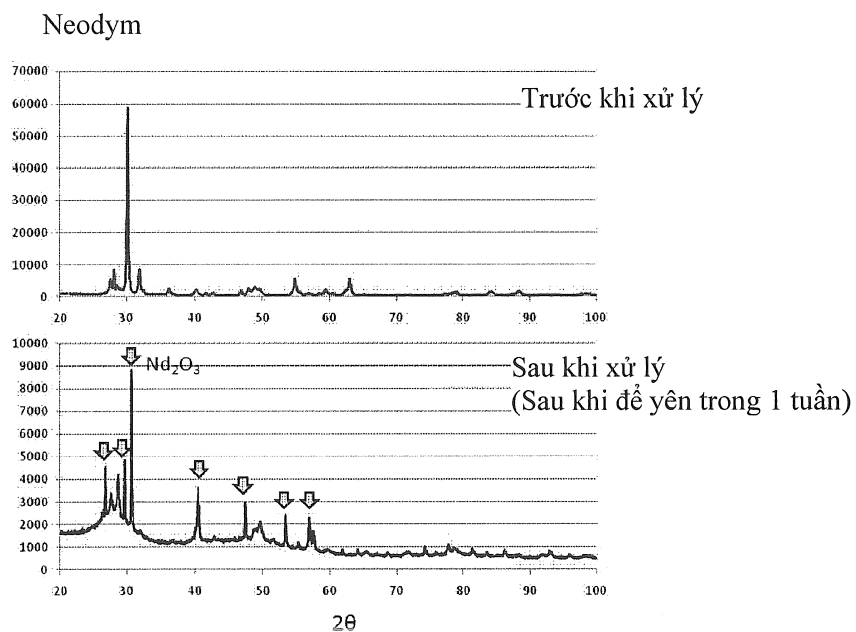


Fig. 4

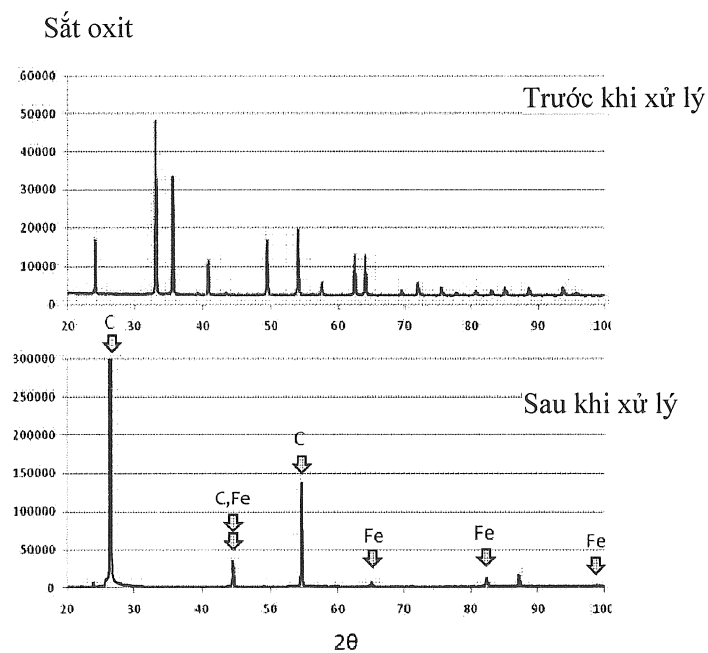


Fig. 5

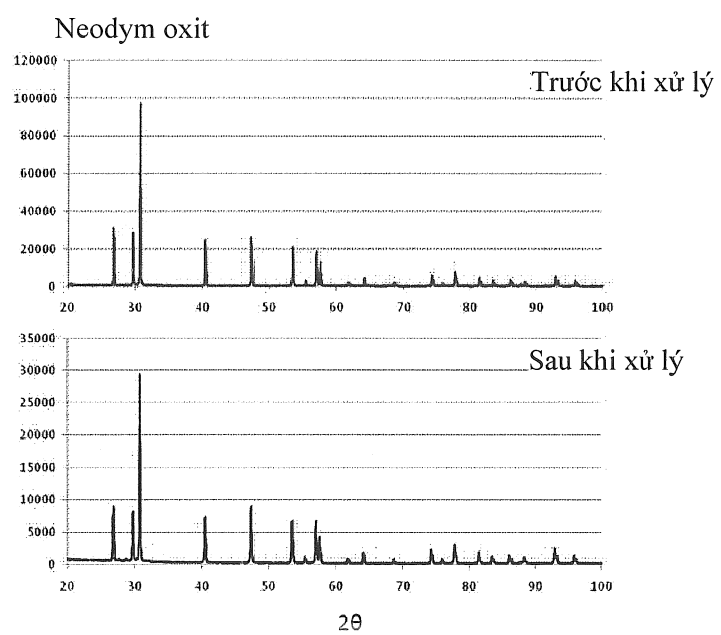


Fig. 6

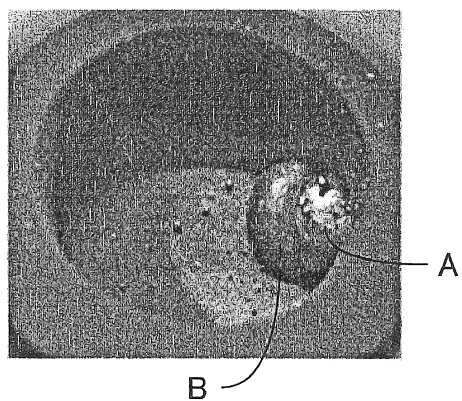


Fig. 7

