

Передано Ларичкину Ф. Д. 22.12.09г.

Выделение оксида неодима из шлифотходов производства постоянных магнитов

Авторы: Глущенко Ю. Г., Ларичкин Ф. Д., Сибилев А. С.

В данной статье изложены результаты исследований по разработке технологии переработки шлифотходов производства высокоэнергетических постоянных магнитов (ВЭПМ) на основе редкоземельных металлов типа $Nd_6Fe_{14}B$.

Технология переработки шлифотходов, разработанная заводом «Российские редкие металлы» включает в себя следующие основные операции: подготовка сырья, растворение сырья в азотной кислоте, выделение железа в виде гидроксида, совместное осаждение оксалатов неодима-кобальта, выделение кобальта в виде оксида и осаждение неодима в виде $Nd(OH)_3$.

Научно-технический прогресс во многом связан с широким применением редкоземельных элементов (лантаноидов). Использование их вызвало к жизни целые новые области современной промышленности, науки и техники. Все сверхмагнитные, сверхлегкие, сверхтвердые, сверхжаростойкие и высокопрочные конструкционные материалы в наши дни создаются на основе или с использованием редких элементов. Все ресурсно- и энергосберегающие технологии не осуществимы без использования редких элементов. Например, в сельском хозяйстве применение очень небольших доз редкого элемента неодима (Nd) повышает урожайность продовольственных культур на 65%. Насчитываются многие тысячи областей эффективного использования редких элементов, как в военной, так и в гражданских областях промышленности. Промышленно-экономический уровень развития современных государств, по утверждению специалистов, определяется масштабами потребления не столько чугуна и стали, сколько редких элементов.

Nd (неодим) - «новый близнец» - является вторым по распространенности среди редких элементов. Одним из важнейших соединений неодима является оксид неодима (Nd_2O_3). Он обладает комплексом превосходных физико-химических свойств и, кроме того, достаточно доступен. Важное применение Nd_2O_3 нашел, в частности, в электрических приборах – как диэлектрик, отличающийся минимальными коэффициентами теплового расширения. Фторид неодима (NdF_3) применяется для получения высококачественного стекловолокна для волоконной оптики. Теллурид неодима (Nd_2Te_3) очень хороший термоэлектрический материал и компонент термоэлектрических сплавов, которым придает повышенную прочность и улучшает электрофизические характеристики (термо-ЭДС 170 мкВ/К).

Важнейшей областью применения неодима является производство мощных постоянных магнитов неодим-железо-бор (Nd-Fe-B). Следует отметить, что РЗМ-магниты на основе Nd-Fe-B являются более перспективными, чем магниты на основе Sm-Co, т.к. они, во-первых, имеют более высокие магнитные и механические характеристики и, во-вторых, являются более дешевыми и доступными за счет сырьевой базы. Устройства на основе неодимовых магнитов сразу же нашли применение во многих областях. Помимо традиционных потребителей новейших материалов – военно-промышленного комплекса и ядерной промышленности, в их число входят стройиндустрия и нефтегазовый комплекс, химическая и металлургическая промышленность, медицина и микробиология, теплоэнергетика и машиностроение, деревообрабатывающая и пищевая промышленность, радиоэлектроника и наружная реклама. Это далеко не полный список областей применения этих магнитов. Спектр устройств на постоянных магнитах чрезвычайно широк:

- первый класс – это подъемно-транспортное и погрузочно-разгрузочное оборудование на основе постоянных магнитов;

- второй класс – это сепарационные системы, используемые на горно-обогатительных предприятиях, сепараторы для сыпучих и текучих веществ, устанавливаемые обычно в трубопроводах или под конвейерами (т.н. линии магнитной задержки) для различных предприятий стройиндустрии, пищевой, химической промышленности, предприятий по утилизации промышленного, бытового и строительного мусора;

- в третий класс изделий входят роторы двигателей и микродвигателей, тормозные системы, герметичные муфты и т.д.;

- в отдельный класс можно выделить установки, где неодимовые магниты используются в качестве различного рода магнитных линз для фокусировки, отклонения заряженных частиц в радиоэлектронике, в некоторых областях науки, медицине (томографы, ЯМР – спектрометры).

Неодим используется также в производстве цветного стекла (фиолетовое неодимовое стекло) и лазерных материалов (длина волны 1,06 мкм – инфракрасное излучение).

Потребность современной российской промышленности в неодиме и его оксиде исчисляется десятками тысяч тонн в год. Однако, крупные изменения, происходившие в 90-е – начале 2000-х годов в экономике России, чрезвычайно болезненно отразились на положении дел с редкими элементами. Положение ухудшилось еще и оттого, что с распадом СССР многие предприятия, добывающие редкие элементы, остались в бывших союзных республиках. Остановлена либо резко снижена добыча редких элементов на крупнейших российских горнодобывающих предприятиях. В их числе уральские Изумрудные копи, Орловский (Забайкалье), Ловозерский (Кольский полуостров), Забайкальский, Уральский Вишневогорский, Павловский (Приморье) комбинаты. В результате положение с добычей, производством и потреблением неодима в России просто катастрофическое. В нынешних рыночных условиях неодим и продукцию, сделанную на его основе, зачастую дешевле и проще завезти из-за границы, несмотря на высокую стоимость.

Другими словами, отсутствие редких элементов – угроза национальной безопасности России. Исходя из этого, состоявшаяся в г. Суздале XVI-я Международная конференция по постоянным магнитам приняла обращение к Минпромторгу России с просьбой «...разработать меры по развитию предприятий сырьевого комплекса, в том числе выпускающих неодим, и на общероссийском уровне решить вопрос переработки отходов производства, содержащих редкоземельные металлы».

В этих условиях разработчики предлагают в качестве источника сырья для получения неодима и оксида неодима использовать отходы от производства постоянных магнитов на основе неодим-железо-бор (так называемые «шлифотходы»), включающие в себя неодим $\approx 30\%$, железо $\approx 68-70\%$, легирующие добавки (Tb, Dy, Co, Er, Yb, Nb, V, Ga) $\approx 1-3\%$.

По существующей технологии приготовления магнитов от 10-40% магнитного материала теряется со шлифотходами, содержащими 22-30% редкоземельных элементов. Эти отходы делятся на три вида: порошкообразные (средний размер частиц менее 50 мкм), кусковые отходы (масса кусков 3-100 г), и шлаки индукционной плавки.

Кусковые отходы в основной своей массе сразу же утилизируются по короткому циклу в готовую продукцию.

Шлаки индукционной плавки в процессе выдерживания на воздухе постепенно гидролизуются и рассыпаются в порошок.

Образующиеся шлифотходы собирают в магнитном сепараторе и направляют на хранение. Так как эти отходы пожароопасны то хранятся они под слоем воды. Шлифотходы кроме металлических составляющих содержат 5-14% массовых долей кислорода, 5-7% углерода (в виде минеральных масел СОЖ), 10-30% влаги и до 1,5% примесей кремния и алюминия, которые попадают в отходы из шлифинструмента.

Типичный состав окисленных шлифотходов представлен в таблице 1:

| Элемент | Nd | Pr | Dy | Fe | B | C | Ni | Ca | Cu | Co | Al | Si | O |
|---------------|----|------|------|------|------|------|-----|------|-----|------|-----|-----|------|
| Содержание, % | 20 | 0,14 | 0,95 | 47,7 | 0,78 | 1,97 | 0,4 | 0,09 | 0,9 | 0,09 | 0,6 | 0,4 | 25,9 |

Целью данной работы являлась разработка технологии выделения и очистки оксида неодима из шлифотходов ВЭПМ пригодного для получения катализаторной массы синтезе каучука, а также пригодного для дальнейшей очистки с получением соединений неодима экстракционной чистоты.

Принципиальная схема переработки шлифотходов представлена на рисунке 1.

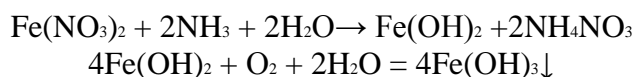
Подготовка сырья включает в себя классификацию и магнитную сепарацию. В ходе этих операций происходит усреднение материала и удаление немагнитных примесей, таких как алюминий и кремний.

После подготовки шлифотходы поступают на вскрытие. Вскрытие ведется концентрированной технической азотной кислотой, расчетное количество которой дозируется в распульпованные в воде (или оборотной воде) шлифотходы. Соотношение Т:Ж на вскрытии составляет ~1:6,5-6,8. После окончания дозировки пульпа имеющая температуру 50-55°C выдерживается в течение 1 часа. При таких условиях достигается следующая степень вскрытия: РЗ-98-99%, Fe, Co и В-99%.

Полученные после растворения растворы содержат, г/л

| Элемент | РЗО | Fe | Co | В | HNO ₃ свободная | ρ, г/см ³ |
|------------|-------|-------|-----|---------|-------------------------------|----------------------|
| Содержание | 25-30 | 30-35 | 3-5 | 0,3-0,6 | 25-30 | 1,10-1,15 |

Затем полученные растворы нейтрализовывали газообразным аммиаком и продували воздухом для выделения железа в виде Fe(OH)₃ по реакциям:



Окислителем в данном случае являлся кислород воздуха. В процессе продувки раствор постоянно закислялся вследствие образования свободной азотной кислоты, эту кислоту нейтрализовывали газообразным аммиаком. При таких условиях редкоземельные металлы остаются в растворе, а железо переходит в осадок.

Экспериментально установлено, что для полного перехода железа в осадок отдувку нужно вести не менее 8-10 часов. После окончания отдувки пульпу фильтровали (скорость фильтрации составляла примерно 0,5-0,8 м³/м²·час), осадок промывали на фильтре водой.

Фильтраты после выделения железа содержали в среднем, г/л:

| Элемент | РЗО | Fe | Co | В | pH | ρ, г/см ³ |
|------------|-------|------------|-----|-----------|---------|----------------------|
| Содержание | 20-30 | 0,005-0,04 | 3-5 | 0,04-0,01 | 4,5-5,0 | 1,05-1,25 |

После выделения железа раствор поступал на осаждение оксалатов. Осаждение проводилось горячим раствором щавелевой кислоты, который вводился в предварительно подогретый раствор неодима-кобальта. После этого пульпа выдерживалась в течение часа и фильтровалась. Скорость фильтрации составляла более 3,5 м³/м²·час, осадок промывался на фильтре водой.

Фильтрат после осаждения оксалатов имел следующий средний состав, г/л:

| Элемент | РЗО | Fe | Co | HNO ₃ | ρ, г/см ³ |
|------------------|-------|--------|--------|------------------|----------------------|
| Содержание, % | < 0,3 | < 0,05 | < 0,02 | 15-20 | 1,03-1,05 |

После промывки осадок оксалатов имеющий влажность 30-35% сушили при 150°C, а затем прокаливали при 700°C в течение 2-х часов. Потери при прокаливании при этом составляли 35-42%.

Прокаленную смесь оксидов неодима и кобальта растворяли в концентрированной азотной кислоте, причем растворялся только оксид неодима, кобальт же оставался в растворе в

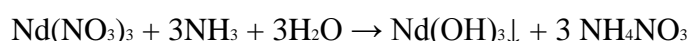
виде черного нерастворимого осадка Co_2O_3 , который отделяли фильтрацией. Растворение вели с таким расчетом, чтобы после фильтрации и промывки осадка на фильтре получить растворы нитрата неодима с концентрацией 60-80 г/л по неодиму и содержанием свободной HNO_3 ~15-20 г/л, так как такая концентрация является наиболее оптимальной для последующего осаждения гидроокисей редкоземельных металлов.

После отделения осадка CoO от раствора нитратов его сушили при 150°C и затаривали в мягкие контейнеры. Этот концентрат являлся одним из товарных продуктов.

Состав концентрата приведен ниже, %:

| Элемент | P3O | Fe | Co | H ₂ O |
|---------------|-------|--------|------|------------------|
| Содержание, % | < 0,5 | < 0,01 | 63,9 | < 0,1 |

Из нитратного раствора действием на него газообразным аммиаком осаждали гидроокись неодима по реакции:



Осаждение велось около 3 часов с расходом аммиака по ротаметру 50-60% шкалы.

После нейтрализации и осаждения гидроокиси неодима пульпа выдерживалась в течение 1 часа до постоянного значения pH и фильтровалась. Скорости фильтрации зависящие от условий осаждения гидроокисей колебались в пределах 1,0-2,3 м³/м²·час. Осадок гидроокиси промывали на фильтре, вытесняя раствор селитры водой.

Влажность осадка после фильтрации составляла 42-50%. Промытую гидроокись сушили при 150°C и анализировали на примесной состав, были получены следующие данные, %:

| Элемент | P3O | Fe | Co | H ₂ O | HNO ₃ | п.п.п. |
|---------------|------|-------------|-----------|------------------|------------------|--------|
| Содержание, % | 74,6 | 0,017-0,005 | 0,02-0,01 | < 0,1 | < 0,05 | 21,32 |

Фильтрат после осаждения гидроокисей имел следующий состав:

| Элемент | P3O | Fe | Co | pH | ρ, г/см ³ |
|---------------|-------|--------|---------|---------|----------------------|
| Содержание, % | < 0,3 | < 0,02 | < 0,045 | 8,3-8,7 | 1,033 |

Этот фильтрат объединялся с фильтратом после выделения железа, упаривался до 60 % и фильтровался с получением кристаллов аммиачной селитры, которая являлась товарным продуктом.

Данная схема была опробована в лаборатории с получением 10 кг конечного продукта (оксида неодима).

Таким образом, на наш взгляд данная технология имеет следующие положительные моменты:

- 1) в качестве сырья используются отходы производства ВЭПМ, хранение и утилизация которых вызывает проблемы.
- 2) в процессе выделения конечного продукта происходит полное отделение его от основных сопутствующих примесей – железа и кобальта.
- 3) кобальтовый концентрат, получающийся на одной из стадий технологии, является товарным продуктом, востребованным на рынке цветных металлов.
- 4) Гидроокись железа являющуюся основным отходом данной технологии легко утилизировать в процессе производства пигментов для лакокрасочной промышленности.

- 5) товарный продукт $\text{Nd}(\text{OH})_3$ по данным анализов является пригодным для получения катализаторной массы синтеза каучука, а также для последующей переработки экстракционным разделением редких элементов с получением высокочистых соединений неодима, празеодима, диспрозия.

Недостатками технологии на наш взгляд являются:

- 1) получение разбавленных (не более 30 г/л) растворов на стадии азотнокислого вскрытия исходного сырья
- 2) использование в технологии дорогостоящих реагентов, таких как щавелевая кислота
- 3) использование операций сушки и прокалки не на стадии получения готового продукта, а в середине схемы
- 4) использование в технологии газообразного аммиака, являющегося отравляющим легколетучим и взрывоопасным веществом
- 5) получение в процессе растворов селитры требующих для утилизации дополнительных технологических операций (упарка, фильтрация и т. д.)

