

Извлечения оксида неодима из шлифовальных отходов производства постоянных магнитов: вопросы технологии и экономической эффективности

Научно-технический прогресс в современных условиях во многом связан с широким применением редкоземельных элементов (лантаноидов). Все сверхмагнитные, сверхлегкие, сверхтвердые, сверхжаростойкие и высокопрочные конструкционные материалы в наши дни создаются на основе, или с их использованием. Редкоземельные элементы находят применение даже в сельском хозяйстве. Применение определенных доз редкоземельных элементов, например, неодима (Nd), повышает урожайность некоторых продовольственных культур. Насчитывается много областей эффективного использования редкоземельных элементов, как в военной, так и в гражданских областях промышленности. Промышленно-экономический уровень развития государств в современных условиях, по утверждению специалистов, определяется в том числе и масштабами потребления этих металлов.

Nd (неодим) - «новый близнец» - является вторым по распространенности среди редкоземельных элементов. Одним из важнейших его соединений является оксид неодима (Nd_2O_3). Он достаточно доступен, дешев и обладает такими физико-химическими свойствами, которые определяют его применение. Так, Nd_2O_3 находит применение в электрических приборах – как диэлектрик, отличающийся минимальными коэффициентами теплового расширения. Фторид неодима (NdF_3) применяется при производстве 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 имеющейся 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 неодимовых магнитов. Спектр устройств на постоянных магнитах чрезвычайно широк:

- первая группа – это подъемно-транспортное и погрузочно-разгрузочное оборудование на основе постоянных магнитов;
- вторая группа – это сепарационные системы, используемые на горно-обогатительных предприятиях, сепараторы для сыпучих и текучих веществ, устанавливаемые обычно в трубопроводах или под конвейерами (так называемые, линии магнитной задержки) для различных предприятий стройиндустрии, пищевой, химической промышленности, предприятий по утилизации промышленного, бытового и строительного мусора;
- в третья группа изделий входят роторы двигателей и микродвигателей, тормозные системы, герметичные муфты и т.д.;
- в отдельную группу 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 т в год. Однако, крупные изменения, происходившие в 1990-е – начале 2000-х годов в экономике России, чрезвычайно болезненно отразились на положении дел с редкоземельными элементами. Положение ухудшилось еще и от того, что с распадом СССР многие предприятия, их добывающие, остались за пределами России в бывших союзных республиках, а крупнейшие российские предприятия резко снизили добычу. 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 можно характеризовать как катастрофическое. В современных рыночных условиях неодим и продукцию, сделанную на его основе, зачастую дешевле и проще завезти из-за границы, несмотря на их высокую стоимость.

Другими словами, отсутствие редкоземельных 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 до 40% магнитного материала теряется с отходами шлифования, 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 табл. 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	0,40	0,090	0,90	0,09	0,60	0,40	25,9

Целью настоящей работы являлась разработка технологии выделения и очистки оксида неодима из шлифотходов производства высокоэнергетических постоянных магнитов (ВЭПМ) на основе редкоземельных металлов типа $Nd_6Fe_{14}B$, пригодного для получения катализаторной массы в синтезе каучука, а также для дальнейшей очистки с получением соединений неодима экстракционной чистоты и оценка ожидаемой экономической эффективности практической реализации разработанной технологии.

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 гидроокиси, совместное осаждение оксалатов неодима-кобальта, выделение кобальта в виде оксида и осаждение неодима в виде $Nd(OH)_3$.

Принципиальная схема разработанной технологии переработки шлифотходов представлена на рисунке.

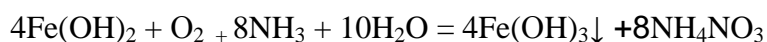
Подготовка сырья включает в себя классификацию и магнитную сепарацию. В ходе этих операций происходит усреднение материала и удаление немагнитных примесей, таких как алюминий и кремний.

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 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 окислялся 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 продувку нужно вести не менее 8-10 часов. После окончания продувки 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%.

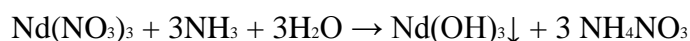
Прокаленную смесь оксидов неодима и кобальта растворяли в концентрированной азотной кислоте, причем растворялся только оксид неодима, кобальт же оставался в растворе в виде черного нерастворимого осадка Co_2O_3 , который отделяли фильтрацией. Растворение вели с таким расчетом, чтобы после фильтрации 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, воздействием на него газообразным аммиаком, осаждали гидроокись неодима по реакции:



Продолжительность осаждения составляла 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 состав примесей, При этом 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

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

Разработанная технологическая схема опробована в лаборатории с получением 10 кг конечного продукта (оксида неодима).

Разработанная технология имеет следующие основные 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 $Nd(OH)_3$ 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 прокаливания 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.).

Технико-экономическая оценка ожидаемой экономической эффективности реализации разработанной технологии выполнена в соответствии с действующими Методическими рекомендациями по оценке эффективности инвестиционных проектов¹. Результаты оценки (таблица) свидетельствует о возможности высокорентабельной утилизации экологически и пожароопасных производственных отходов с получением высокоценного стратегического материала.

Таблица – Ожидаемая эффективность проекта переработки отходов производства постоянных магнитов, тыс. руб.

Наименование показателей	Един.измер.	Сумма
Выручка от реализации товарной продукции	тыс. руб.	25540
Капитальные затраты	тыс. руб.	21500
Оборотный капитал	тыс. руб.	3000
Эксплуатационные затраты, в том числе:	тыс. руб.	18153
амортизация	тыс. руб.	743
Валовая прибыль	тыс. руб.	7287
Налог на имущество и прочие платежи	тыс. руб.	473
Налогооблагаемая прибыль	тыс. руб.	6814
Налог на прибыль	тыс. руб.	1363
Чистая прибыль	тыс.руб.	5451
Ставка дисконтирования	%	15
Чистый дисконтированный доход (за 20 лет)	тыс. руб.	9040
Индекс доходности	доли ед.	1,46
Срок окупаемости капитальных вложений:	лет	4,5
с дисконтированием	лет	9,1
Внутренняя норма доходности	%	22,5

¹ Методические рекомендации по оценке эффективности инвестиционных проектов (вторая редакция). Официальное издание. – М.: Экономика, 2000. – 421 с.

