

УДК 669.054.8

ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДА НЕОДИМА ИЗ ШЛИФОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ПОСТОЯННЫХ МАГНИТОВ

А.Ю. Водянкин, И.И. Жерин, А.Н. Страшко

Томский политехнический университет

E-mail: strashko@phtd.tpu.ru

Изучены кинетические закономерности растворения шлифотходов производства постоянных магнитов раствором серной кислоты. Рассчитана энергия активации и показано, что процесс протекает в переходной области. Построена математическая модель оксалатного осаждения неодима из сернокислых растворов, определены оптимальные условия осаждения. Исследовано влияние температуры и времени прокаливания на термическое разложение оксалата неодима.

Ключевые слова:

Шлифотходы, серная кислота, оксалат неодима, оксид неодима.

Key words:

Grinding waste, sulfuric acid, neodymium oxalate, neodymium oxide.

Спрос на неодим, оксид неодима и его соли непрерывно увеличивается. Основной областью потребления неодима в настоящее время является производство постоянных магнитов. Среднегодовой прирост производимых редкоземельных магнитов в мире составляет от 15 до 20 %, а годовой оборот превышает 2 млрд USD.

На сегодняшний день в России имеется более десяти предприятий, которые выпускают редкоземельные постоянные магниты из импортного (Китай) сырья. При производстве магнитов потери неодима составляют 30...40 %. Основные потери происходят на стадии шлифования спеченных изделий с целью придания им заданных форм и размеров. В настоящее время отходы производства магнитов на основе неодима в России не перерабатываются, что приводит к их ежегодному накоплению и обуславливает большое количество исследований в данной области [1–3]. Эффективная технология переработки шлифотходов позволит более рационально использовать ресурсы импортного минерального сырья.

Изучение состава шлифотходов [2, 4] показывает, что они представляют собой многокомпонентное сырье переменного состава, включающее в себя частично окисленную металлическую фазу (77...81 %), смазочно-охлаждающую жидкость (1...3 %), воду (15...25 %) и абразивные материалы (1...2 %). В работах [4–6] нами был предложен способ переработки шлифотходов ООО «Редмаг» гидрометаллургическим способом, который включает в себя сернокислотное вскрытие шлифотходов, осаждение оксалата неодима с последующим фильтрованием, сушкой и прокаливанием. Для успешного внедрения предложенной технологической схемы необходимо определить оптимальные параметры отдельных стадий.

Целью настоящей работы являлось изучение кинетических закономерностей вскрытия шлифотходов в растворе серной кислоты, а также влияние времени и температуры на осаждение и термическое разложение оксалата неодима.

Схема установки для исследования кинетических закономерностей приведена на рис. 1.

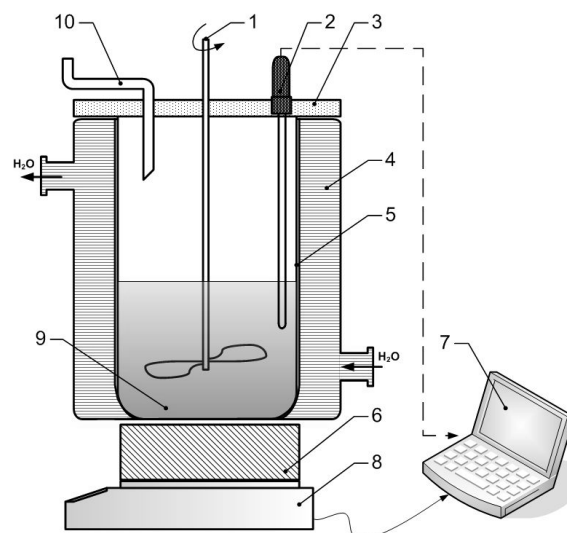


Рис. 1. Схема экспериментальной установки определения кинетических параметров выщелачивания шлифотходов: 1) мешалка; 2) термопара хромель-копель; 3) теплоизолятор; 4) проточная водяная рубашка; 5) корпус реактора; 6) магнит; 7) регистрирующее устройство; 8) весы; 9) водная суспензия шлифотходов; 10) бюретка

Установка представляла собой термостатируемый реактор из полипропилена с мешалкой, в который загружали водную суспензию шлифотходов, подвергнутых предварительной магнитной сепарации. Под реактором располагался магнит, вес которого регистрировался аналитическими весами. Реактор закреплялся в подвешенном состоянии так, чтобы он находился в поле действия магнитных сил и при этом не соприкасаться с магнитом. В результате взаимодействия магнитной фракции шлифотходов с магнитным полем показания весов уменьшались. После стабилизации показаний весов в систему вводился избыток раствора 10 % серной кислоты, что приводило к растворению шлифотхо-

дов. По мере превращения Fe и Nd в сульфаты, не обладающие магнитными свойствами, уменьшалось взаимодействие реакционной системы с магнитным полем, что приводило к постепенному увеличению наблюдаемого веса магнита. Кислоту дозировали при помощи бюретки, а контроль температуры осуществляли при помощи термомпары.

Эксперименты проводили в интервале температур 30...90 °С со скоростью вращения мешалки 300 об/мин, что, как было установлено отдельными опытами, исключало внешнее диффузионное торможение. Степень вскрытия определяли по изменению веса магнита.

Кинетические кривые представлены на рис. 2.

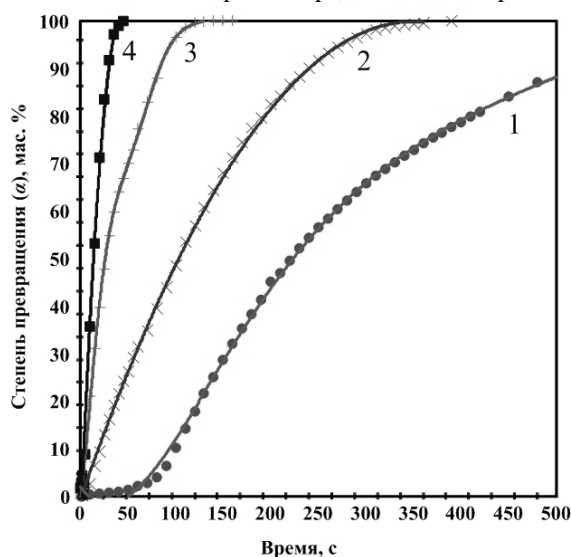


Рис. 2. Зависимость степени превращения шлифотходов от времени обработки в серной кислоте (10 мас. %) при температурах: 1) 30; 2) 50; 3) 70; 4) 90 °С

Математическая обработка данных была проведена в соответствии с уравнениями «сокращающейся сферы», Яндера, Кранка–Гинстлинга–Броунштейна, Козеева–Ерофеева [7]. Кинетические зависимости наиболее адекватно линеаризуются в координатах уравнения «сокращающейся сферы», что указывает на возможность применения данной модели для описания процесса. Результаты представлены на рис. 3.

Согласно диффузионной теории Нернста при таких условиях толщина диффузионного слоя не увеличивается. Отображение результатов экспериментов в аррениусовских координатах приведено на рис. 4.

По углу наклона прямой определены значения кажущейся энергии активации ($E_a=41300$ Дж/моль) и предэкспоненциального множителя ($k_0=14773$ с⁻¹) процесса сернокислотного вскрытия шлифотходов. Кинетическое уравнение имеет вид:

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = 14773 e^{-\left(\frac{41300 \pm 2000}{RT}\right)} \tau.$$

Значение энергии активации указывает на переходную область протекания процесса, когда скорость химической реакции соизмерима со скоро-

стью диффузии подвода реагентов в зону реакции, поэтому для осуществления реакции вскрытия отходов в промышленных условиях необходимо интенсифицировать массообмен между твердой и жидкой фазами, а также обеспечить подвод тепла в зону реакции.

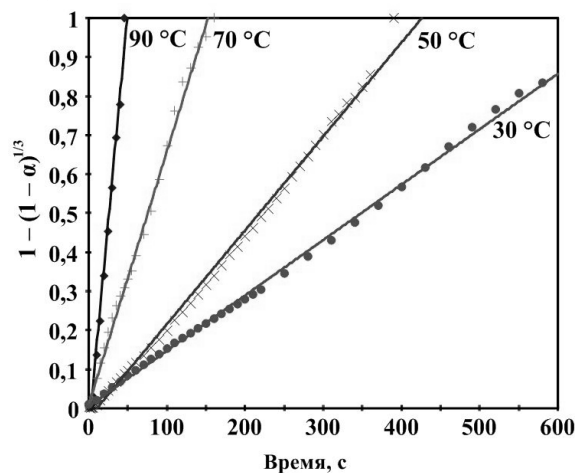


Рис. 3. Зависимость при различных температурах

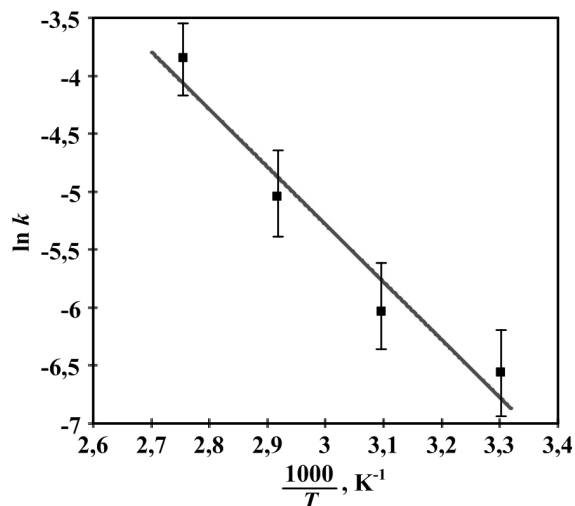


Рис. 4. Зависимость логарифма константы скорости реакции от обратной температуры

На эффективность процесса осаждения оксала неодима значительное влияние оказывают температура, кислотность раствора и количество осадителя.

Исследование влияния температуры на степень осаждения $Nd_2(C_2O_4)_3$ проводилось при температурах от 5 до 70 °С. Экспериментальные данные приведены на рис. 5.

Видно, что степень осаждения уменьшается при увеличении температуры. Известно [8], что растворимость лантаноидов и актиноидов весьма существенно зависит от кислотности и природы кислоты. Например, для оксалата лантана при увеличении кислотности от 1 до 5 н. H_2SO_4 растворимость $La_2(C_2O_4)_3$ в пересчете на оксид лантана увеличивается более чем в 6 раз, от 2 до 12 г/л [9]. Помимо влияния кислотности, увеличение растворимости

оксалата неодима также обусловлено образованием анионов типа $[\text{Ln}(\text{C}_2\text{O}_4)_n]^{3-2n}$, $n=2...3$ [10], а также повышением относительной устойчивости мало-диссоциирующих комплексных оксалатов железа. Полученные результаты свидетельствуют о том, что процесс осаждения необходимо проводить без нагрева.

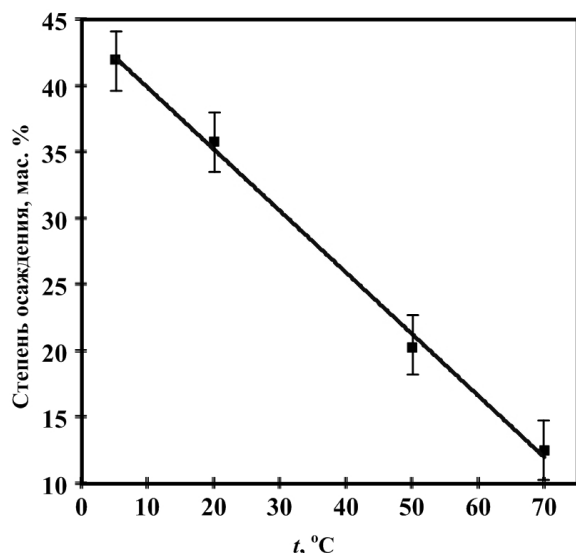


Рис. 5. Зависимость степени осаждения оксалата неодима в сернокислых растворах от температуры ($\text{pH}=4$, $C_{\text{Nd}^{3+}}=10$ г/л, $C_{\text{Fe}^{2+}}=28$ г/л, $C_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}=17,5$ г/л)

Изучено влияние концентрации щавелевой кислоты в растворе на степень осаждения оксалата неодима. Добавление щавелевой кислоты проводилось к сернокислому раствору при $\text{pH}=4$ и концентрации неодима в растворе 10 г/л, а железа – 28 г/л. Экспериментальные данные приведены на рис. 6.

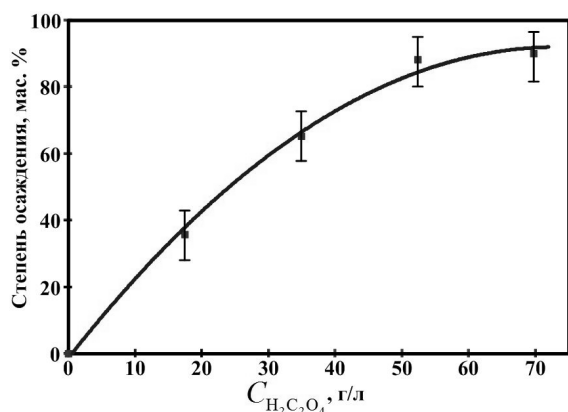


Рис. 6. Зависимость степени осаждения оксалата неодима в сернокислых растворах от концентрации осадителя в системе ($\text{pH}=4$, $C_{\text{Nd}^{3+}}=10$ г/л, $C_{\text{Fe}^{2+}}=28$ г/л, $t=25$ °C)

Из рисунка видно, что степень осаждения оксалата неодима возрастает с увеличением добавляемой в раствор щавелевой кислоты. Увеличение степени осаждения $\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ более 85 % приводит к повышению содержания железа в осадке свыше 0,3 %, что превышает требования ТУ48-4-496-88 по его содержанию.

С целью определения условий, позволяющих получать максимальное количество оксалата неодима, не содержащего железа, было проведено математическое моделирование процесса оксалатного осаждения неодима из сернокислых растворов [11]. В результате была получена математическая модель, адекватно описывающая процесс и имеющая вид:

$$\frac{\alpha_{oc}^{\text{Nd}}}{C_{\text{Fe}}} = -2771,5 + 1978,7 \text{pH} + 198,6 C_{oc} - 9,4 t - 4,1 \text{pH} C_{oc} + 0,06 C_{oc} t - 0,6 \text{pH} \cdot t - 374 (\text{pH})^2 - 9,3 C_{oc}^2 + 0,06 t^2, \quad (*)$$

где $\frac{\alpha_{oc}^{\text{Nd}}}{C_{\text{Fe}}}$ – отношение степени осаждения оксалата неодима к содержанию в нём железа; pH – кислотность раствора до осаждения; C_{oc} – концентрация осадителя, г/л; t – температура раствора при осаждении, °C.

Согласно полученной модели (*), оптимальными условиями являются: $\text{pH}=2,5$; $C_{oc}=65$ г/л; $t=20$ °C. Эти условия осаждения позволяют достигнуть степени осаждения 85 % оксалата неодима из сернокислых растворов при содержании железа менее 0,3 %.

Изучение влияния температуры на процесс термического разложения оксалата неодима проводилось с помощью метода термического анализа на синхронном термическом анализаторе «SDT Q600» (TA Instruments, США) в диапазоне температур 20...850 °C. Регистрацию CO_2 , образующегося в процессе разложения, осуществляли с использованием квадрупольного масс-спектрометра «Prolab» (Thermo Scientific, США) по отношению $m/z=44$. Экспериментальные данные приведены на рис. 7.

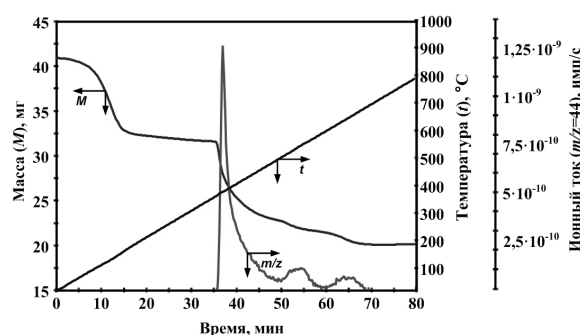


Рис. 7. Результаты термического анализа разложения оксалата неодима в атмосфере воздуха (скорость нагрева 10 °C/мин)

На рис. 7 видно, что разложение оксалата неодима происходит поэтапно.

Убыль массы при 50...150 °C связана с выделением воды, что подтверждено данными масс-спектрометрического анализа газовой фазы. При температуре более 380 °C начинается интенсивное разложение оксалата неодима с образованием CO_2 .

Согласно данным, приведенным в работе [12], разложение безводных оксалатов неодима протекает с образованием промежуточных оксокарбонатов по схеме:

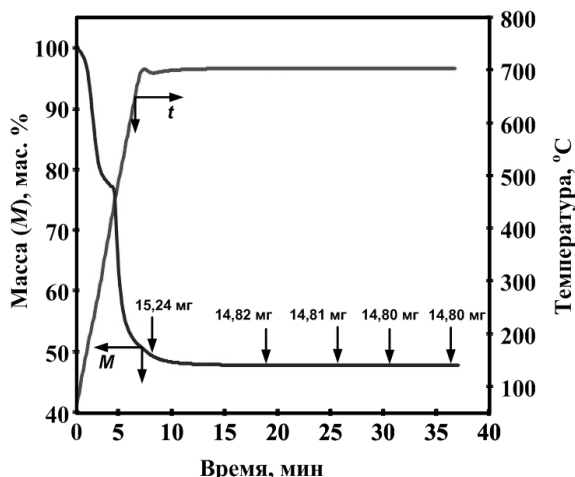
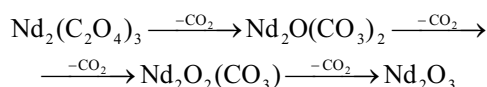


Рис. 8. Термограмма разложения оксалата неодима при 700 °С

Это подтверждают максимумы на масс-спектрометрической зависимости для $m/z=f(\tau)$, и ход кривой изменения массы образца $m=f(\tau)$ при 370...490, 490...600 и 600...700 °С. Изучение разложения оксалата неодима и его промежуточных продуктов в неизотермических условиях позволили определить температуру прокаливании $\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$, которая должна быть не менее 700 °С.

Для определения минимальной продолжительности прокаливания изучалось разложение $\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ в изотермических условиях при 700 °С; результаты приведены на рис. 8.

Видно, что основная убыль массы происходит при температурах менее 700 °С, что согласуется с термогравиметрическими исследованиями (рис. 7). Изменение массы образца прекращается на 32-й мин. Следовательно, для проведения процесса в промышленных условиях время прокаливания должно быть не менее 30 мин.

Выводы

С использованием методов формальной кинетики изучено растворение шлифотходов производства постоянных магнитов на основе системы Nd-Fe-B в серной кислоте. В температурном интервале 20...100 °С определена энергия активации, равная 41,3 кДж/моль. В таких условиях при практической реализации процесса вскрытия шлифотходов необходимо учитывать как диффузионный, так и кинетический характер процесса.

Изучено влияние температуры и концентрации осадителя на основе щавелевой кислоты на полноту осаждения оксалата неодима из сернокислых растворов. Показано, что повышение температуры приводит к уменьшению степени осаждения оксалата неодима, а увеличение концентрации щавелевой кислоты — к её увеличению. Определены оптимальные условия осаждения: pH — 2,5, концентрация осадителя в растворе — 10 г/л, температура — 20 °С.

Изучено термическое разложение оксалата неодима. Показано, что его полное разложение до оксида неодима заканчивается в изотермических условиях в течение 30 мин при 700 °С.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Герасимова Л.Г., Николаев А.И., Маслова М.В., Охрименко Р.Ф. Утилизация отходов, содержащих редкоземельные элементы // Химическая технология. — 2009. — № 2. — С. 122–126.
2. Макасеев А.Ю. Переработка металлических отходов производства высокоэнергетических постоянных магнитов фторидным методом: дис. ... канд. хим. наук. — Северск, 1999. — 242 с.
3. Способ выделения оксидов редкоземельных элементов из шлифотходов от производства постоянных магнитов: пат. 2369561 Рос. Федерация. № 2008111398/15; заявл. 24.03.2008; опубл. 10.10.2009.
4. Страшко А.Н., Блинов А.Е., Цхе М.В. Гидрометаллургическая переработка шлифотходов магнитного производства // Современные техника и технологии СТТ 2008: Матер. XIV Междунар. научно-практ. конф. студентов и молодых ученых. — Томск, 2008. — С. 120–121.
5. Водянкин А.Ю., Страшко А.Н. Гидрометаллургическая переработка шлифотходов производства неодимсодержащих магнитов // Физико-технические проблемы атомной энергетики и промышленности: Сб. тезисов IV Междунар. научно-практ. конф. — Томск: Изд-во ТПУ, 2007. — С. 110.
6. Страшко А.Н., Блинов А.Е., Цхе М.В. Выбор методов переработки шлифотходов магнитного производства // Химия и химическая технология в XXI веке: Сб. тезисов VII Всеросс. студ. научно-практ. конф. молодых ученых. — Томск: Изд-во ТПУ, 2008. — С. 56.
7. Еремин Е.Н. Основы химической кинетики. — 2-е изд., доп. — М.: Высшая школа, 1976. — 347 с.
8. Матюха В.А. Оксалаты редкоземельных элементов. — Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1998. — 188 с.
9. Большаков К.А. Химия и технология редких и рассеянных элементов. — М.: Высшая школа, 1976. — Т. 2. — С. 86–154.
10. Коровин С.С. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология. — М.: МИСиС, 1996. — Т. 1. — 376 с.
11. Адлер Ю.П., Маркова Е.В., Грановский Ю.В. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий. — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Наука, 1976. — 279 с.
12. Шаров В.А., Безнадежных Г.В. О термическом разложении оксалатов и карбонатов лантаноидов, иттрия и скандия // Успехи химии. — 1981. — Т. 50. — № 7. — С. 1197–1206.

Поступила 05.05.2010 г.