

ПЕРЕРАБОТКА ФТОРИДНЫХ ШЛАКОВ ПРОИЗВОДСТВА МАГНИТНЫХ СПЛАВОВ Nd-Fe-B И ЛИГАТУР РЗМ-Fe

В.Л. Софронов, А.С. Буйновский, Ю.Н. Макасеев, А.Ю. Макасеев, В.В. Догаев, В.А. Лебедев

Северский технологический институт НИЯУ «МИФИ»

E-mail: sofronov@ssti.ru

Рассмотрена возможность использования отходов производства магнитных сплавов Nd-Fe-B и лигатур РЗМ-Fe в качестве исходного сырья для производства безводного фтороводорода. Приведены результаты исследований взаимодействия фторидного шлака магнитного производства с растворами фтороводородной кислоты. Установлено, что лимитирующей стадией процесса фторирования является внешняя диффузия. Определены зависимости степени фторирования шлака от температуры, времени протекания процесса и концентрации фтороводородной кислоты.

Ключевые слова:

Магниты Nd-Fe-B, фторидная технология, внепечное восстановление, оксид и гидроксид кальция, фторид кальция, плавиковая кислота.

Key words:

Nd-Fe-B magnets, fluorine technology, out-of-furnace reduction, calcium oxide and hydroxide, calcium fluoride, fluoric acid.

Для производства высокоэнергетических постоянных магнитов (ВЭПМ) на основе редкоземельных металлов (РЗМ) (Sm-Co и Nd-Fe-B) особый интерес представляют такие элементы, как Sm, Nd, Pr, Dy, Tb [1–3]. ВЭПМ изготавливают либо по методу порошковой металлургии, либо центрифугированием из расплава [4]. Исходным сырьем являются сплавы, получаемые различными способами: электролизом из оксидов или фторидов РЗМ, печным восстановлением соединений РЗМ и другими [5].

Перспективным является способ получения сплавов на основе Nd-Fe-B по сухой фторидной технологии с применением элементного фтора. Он включает следующие переделы: получение из оксидов и других соединений фторидов редкоземельных и переходных металлов, синтез сплавов на основе Nd-Fe-B внепечным кальциетермическим восстановлением этих фторидов, изготовление магнитов методом порошковой металлургии и переработку отходов [5, 6]. Основные достоинства фторидной технологии: универсальность газообразного фтора как фторирующего агента, высокая интенсивность процесса, уникальность физико-химических свойств фторидов, получающихся по этой технологии, возможность легирования магнитных сплавов в процессе внепечного восстановления любыми компонентами, короткие, малоотходные технологические схемы, отсутствие жидких отходов.

Шлаки, образующиеся в магнитном производстве, можно классифицировать по технологическим переделам и возможным способам их переработки на пять групп [5, 7]. Отходы от восстановительной плавки (ВП) фторидов металлов содержат 3...5 мас. % РЗМ, 0,4...0,5 мас. % FeB, 80...86 мас. % CaF_2 и 10...15 мас. % Ca (в виде CaO и $\text{Ca}(\text{OH})_2$), и их количество составляет 120...150 мас. % от массы получаемого слитка сплава или лигатуры. С целью снижения себестоимости получаемых сплавов

и лигатур из их фторидов, а также затрат на хранение шлаков и придания им потребительских качеств необходимо осуществлять такую переработку фторидных шлаков, чтобы с минимальными затратами обеспечить их максимально полезное использование.

Задача настоящих исследований — изучение возможности создания простого и дешевого метода получения из шлаков ВП плавикового шпата. Плавиковый шпат (CaF_2 94...96 мас. %) — ценное сырье для получения фтороводорода, для электрошлакового переплава в черной металлургии, в производстве алюминия в качестве добавки в электролит до 8...10 мас. % ($\text{CaF}_2 + \text{MgF}_2$), улучшающей показатели процесса, в производстве оконного стекла, в качестве футеровочного материала, в металлургии и в других отраслях промышленности.

Для удаления РЗМ из системы на первой стадии переработки шлаков проводили магнитную сепарацию. При этом в магнитную фракцию извлекаются практически полностью соединения РЗМ (Nd, Pr, Dy, Tb)-Fe, $\text{PZM}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, ферробор (FeB), обладающие высокой магнитной проницаемостью. Следующая операция передела шлаков — фторирование немагнитной фракции плавиковой кислотой для превращения имеющихся количеств CaO и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в CaF_2 до общего содержания CaF_2 не менее 94 мас. %. Использование при получении фтороводорода CaF_2 с меньшим содержанием в нем основного вещества приводит к значительному перерасходу серной кислоты на реакцию взаимодействия с соединениями кальция (CaO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$) [8].

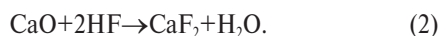
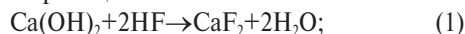
Термодинамические расчеты процесса фторирования с помощью плавиковой кислоты основных примесей, присутствующих в шлаке ВП, проводили для интервала температур 298...373 К. Значения стандартных энтальпий (ΔH°) и энтропий (ΔS°) веществ брали из [9, 11]. Стандартную энергию Гиббса (ΔG°) и константу равновесия (K_a) рассчитывали по уравнению Гиббса–Гельмгольца:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0,$$

$$2,3RT \cdot \lg K_a = T \Delta S^0 - \Delta H^0,$$

где ΔG^0 – стандартная энергия Гиббса реакции, кДж/моль; ΔH^0 – стандартная энтальпия реакции, кДж/моль; ΔS^0 – стандартная энтропия реакции, Дж/(моль·К); T – абсолютная температура, К; R – газовая постоянная, Дж/(моль·К).

Основные реакции:



Результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1. Значения стандартных ΔH^0 , ΔS^0 , ΔG^0 и $\lg K_a$ для реакций гидрофторирования шлака ВП при температурах 298...373 К

№ реакции	T, K	$-\Delta H^0$, кДж/моль	$-\Delta S^0$, Дж/(моль·К)	$-\Delta G^0$, кДж/моль	$\lg K_a$
1	298	206,37	25,8	198,67	34,8
	313	208,60	5,7	206,81	34,5
	333	210,92	-18,0	216,92	34,0
	353	212,61	-38,9	226,35	33,5
	373	213,75	-57,6	235,22	32,9
2	298	620,89	52,1	256,11	109,2
	313	619,88	41,4	259,54	104,0
	333	618,52	28,7	263,77	97,8
	353	617,15	17,5	267,69	92,3
	373	615,76	7,4	271,34	87,4

Погрешность термодинамических расчетов определяется погрешностью физико-химических характеристик исходных термодинамических величин, которые практически во всех случаях составляют не более $\pm 5\%$. В большинстве литературных источников такую погрешность не указывают.

Из данных табл. 1 видно, что:

- стандартная энергия Гиббса ΔG^0 реакций (1) и (2) отрицательна и имеет значительную величину во всем интервале температур 298...373 К, т.е. эти реакции могут протекать самопроизвольно, а их равновесие смещено необратимо в сторону образования продуктов реакций;
- реакции фторирования являются экзотермичными и протекают с выделением значительного количества тепла;
- температура практически не влияет на направление протекания процессов фторирования компонентов шлака фтороводородной кислотой, высокие значения констант равновесия реакций фторирования сохраняются во всем исследованном диапазоне изменений данного параметра.

Исследования процесса фторирования шлаков от ВП проводили на установке (рис. 1). Изучали влияние температуры процесса фторирования и концентрацию HF на степень превращения CaO и Ca(OH)₂ во фторид кальция. Обработку немагнитной фракции шлака проводили растворами фтороводородной кислоты квалификации «ч» ГОСТ

10484-78. В качестве разбавителя концентрированной фтороводородной кислоты использовали дистиллированную воду. Фторирование образцов проводили в тефлоновом стакане, объемом 500 см³ с крышкой – 7, помещенном в термостат – 1 при непрерывном перемешивании пульпы тефлоновой мешалкой – 3 со скоростью вращения 260 об/мин.

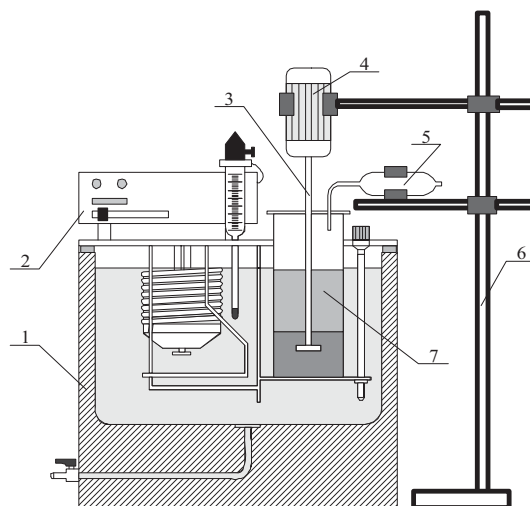


Рис. 1. Схема экспериментальной установки фторирования шлаков: 1) термостат; 2) блок управления термостатом; 3) мешалка; 4) электродвигатель; 5) обратный холодильник; 6) штатив; 7) тефлоновый стакан со шлаком

Влияние температуры на процесс фторирования фторидного шлака

Раствор объемом 300 см³ с концентрацией 2,5 мас. % HF с избытком 25 % от стехиометрически необходимого количества помещали в тефлоновый стакан и нагревали в термостате при непрерывном перемешивании со скоростью вращения мешалки 260 об/мин. По достижению заданной температуры в тефлоновый стакан вносили навеску шлака массой 50 г и одновременно вели отсчет времени по секундомеру. Через каждые 10 мин в течение всего эксперимента проводили отбор проб (по 4 см³ пульпы) из стакана при помощи медицинского шприца. Пробу центрифугировали в течение 1 мин, отбирали около 1 см³ фугата для титрования, переносили в предварительно взвешенный тефлоновый стакан с 10 см³ H₂O, который заново взвешивали на аналитических весах с точностью до $\pm 0,0001$ г, затем добавляли в него 2–3 капли фенолфталеина и титровали раствором щелочи с известной концентрацией, приготовленным из NaOH ГОСТ 2263-79, до перехода окраски индикатора из малиновой в светло-желтую.

Зависимости степени фторирования шлака для различных температур от продолжительности реагирования представлены на рис. 2. Видно, что степени фторирования шлака изменяются во времени нелинейно. Максимальный рост степени фторирования наблюдается в первые 10 мин после начала процесса для всех исследованных температур.

За этот промежуток времени степень фторирования в массовых долях от 1 составила 0,38, 0,53, 0,63 и 0,82, соответственно, для температур 293, 313, 333 и 353 К. В течение следующих 10 мин рост степени фторирования замедляется и далее изменяется линейно вплоть до окончания опыта, медленно возрастаая в среднем на 10 %. Увеличение температуры процесса фторирования от 293 до 353 К приводит к значительному увеличению степени фторирования шлака. При температуре 353 К за 20 мин степень фторирования достигает 0,88, а за 50 мин – максимального значения 0,99.

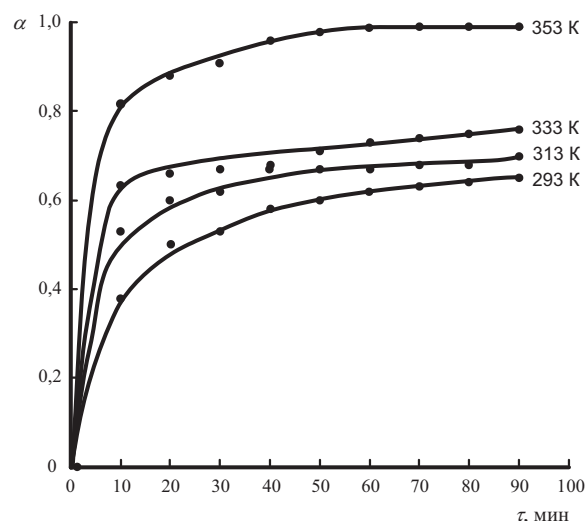


Рис. 2. Зависимость степени фторирования шлака α от продолжительности процесса фторирования τ при различных температурах

Химический состав фторидного шлака, мас. %: до фторирования – 76,9 CaF_2 , 18,4 CaCO_3 ; после фторирования – 95,2 CaF_2 , 0,8 CaCO_3 .

При обработке результатов кинетических исследований процесса фторирования шлаков от ВП использовали ряд математических моделей, описывающих химические процессы, протекающие преимущественно в той или иной области реагирования: для внешне- и кинетической областей – уравнения сокращающейся сферы и сокращающегося цилиндра, для внешнEDIффузионной области – уравнение Тодеса, для диффузионной области – уравнение Яндера, для описания процесса в начальный период реагирования – уравнение Казеева–Ерофеева–Колмогорова [12].

Результаты расчета кинетических параметров процесса фторирования шлака по различным кинетическим уравнениям представлены в табл. 2.

Из рассчитанных значений относительной ошибки определения энергии активации σ , приведенных в табл. 2, следует, что фторирование шлаков раствором фтороводородной кислоты (концентрацией 2,5 мас. %) в интервале температур 20...80 °С протекает во внешнEDIффузионной области реагирования и описывается уравнением Тодеса:

$$1 - (1 - \alpha)^{2/3} = (0,179 \pm 0,004) \tau \cdot e^{-[(14615 \pm 283,3)/RT]},$$

а в начальный период реагирования ($\tau \leq 1$ мин), видимо, преобладает процесс гашения шлака, описываемый уравнением Казеева–Ерофеева–Колмогорова:

$$\alpha = 1 - e^{-0,728 \cdot e^{-[(15883 \pm 349,4)/RT]} \tau},$$

где α – степень превращения, доли.

Таким образом, лимитирующей стадией процесса фторирования шлака является внешняя диффузия, т. е. скорость процесса переноса определяется скоростью диффузии фтороводородной кислоты к поверхности реагирования. Это можно объяснить тем, что процесс фторирования, видимо, как и все гетерогенные реакции, сопровождается образованием твердых пленок из фторидов, которые затрудняют доступ фтора к поверхности реагирования. Свойства этих пленок в основном определяют скорость и характер процесса фторирования.

Таблица 2. Результаты расчета кинетических параметров процесса фторирования шлака с применением различных математических моделей в диапазоне температур 20...80 °С

Вид кинетического уравнения	E_a , кДж/моль	k_0 , с ⁻¹	Относительная ошибка определения E_a , σ , %
Кинетическая область – уравнения сокращающейся сферы и сокращающегося цилиндра			
1) $1 - (1 - \alpha)^{1/2} = k\tau$	18,526	0,224	±42,2
2) $1 - (1 - \alpha)^{1/2} = k\tau$	15,864	0,183	±43,5
Кинетическая область в начальный период реагирования – ур. Казеева–Ерофеева–Колмогорова			
3) $\alpha = 1 - e^{-k\tau^n}$	15,883	0,728	±2,2
ВнешнEDIффузионная область – ур. Тодеса			
4) $1 - (1 - \alpha)^{2/3} = k\tau$	14,165	0,179	±2,0
Диффузионная область – ур. Яндера			
5) $(1 - (1 - \alpha)^{1/3})^2 = k\tau$	24,624	0,296	±33,1

E_a – кажущаяся энергия активации процесса; τ – время; k_0 – предэкспоненциальный множитель

Влияние концентрации фтороводородной кислоты на процесс фторирования фторидного шлака

Исследования влияния концентрации фтороводородной кислоты проводили по методике, описанной выше. Отличие состояло лишь в том, что использовали растворы HF с концентрацией 2,5, 5,0, 7,5, 10 мас. %. Навеску шлака массой 50 г обрабатывали раствором фтороводородной кислоты объемом 300 см³ при непрерывном перемешивании и температуре 80 °С. Полученные данные зависимости степени фторирования компонентов шлака от продолжительности процесса представлены на рис. 3.

Из графиков (рис. 3) видно, что процесс фторирования компонентов шлака протекает практически одинаково при всех исследованных концентрациях плавиковой кислоты. Степень фторирования 99 % при любой концентрации достигается за 50...60 мин.

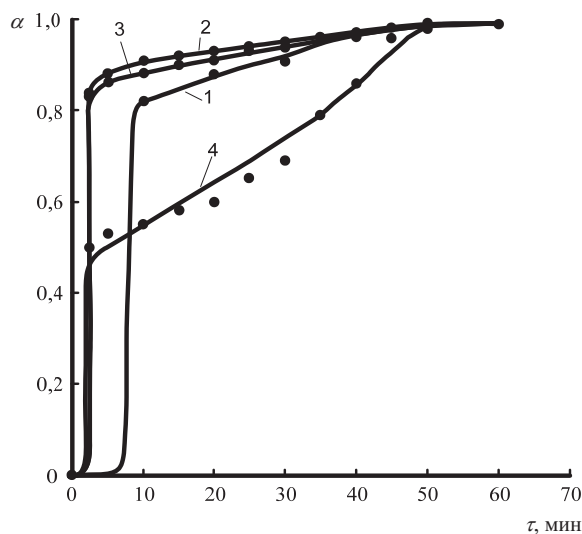


Рис. 3. Зависимость степени превращения αCaO , Ca(OH)_2 шлака восстановительной плавки в CaF_2 от времени τ при различных концентрациях плавиковой кислоты, мас. %: 1) 2,5; 2) 5,0; 3) 7,5; 4) 10,0

Следует отметить, что равновесная концентрация HF с осадком фторида кальция при различных исходных концентрациях неодинакова и составила 0,4, 2,9, 5,4, 7,94 мас. %. Этот факт также необходимо учитывать при обработке шлака фтороводородной кислотой, т. к. избыток F^- -ионов неблагоприятно

влияет на состояние оборудования. Поэтому при фторировании шлаков ВП следует использовать фтороводородную кислоту концентрацией 2,5...7,5 мас. %.

Выводы

1. Фторидные шлаки, образующиеся при восстановительной плавке фторидов РЗМ и Fe в производстве магнитных сплавов на основе Nd-Fe-B и лигатур РЗМ-Fe, после магнитной сепарации и обработки плавиковой кислотой могут быть использованы в качестве исходного сырья для производства безводного HF.
2. Исследована кинетика процесса фторирования фторидного шлака. Лимитирующей стадией процесса является внешняя диффузия: скорость процесса полностью определяется скоростью диффузии фтороводородной кислоты.
3. Установлены оптимальные условия фторирования шлака растворами фтороводородной кислоты и получен материал с содержанием основного компонента 94...95 %. Определена зависимость степени фторирования шлаков от температуры, времени процесса и концентрации фтороводородной кислоты.

Работа выполнена в рамках государственного контракта П509 от 14 мая 2010 г. по Федеральной целевой программе «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каблов Е.Н., Петраков А.Ф., Пискорский В.П., Валеев Р.А., Сычев И.В., Чабина Е.Б. Магнитные свойства и фазовый состав материала Nd-R-Dy-Fe-Co-B ($R=\text{Ce}, \text{Y}, \text{Pr}$) // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2005. – С. 322–339.
2. Богаткин А.Н., Кудреватых Н.В., Андреев С.В., Козлов А.И., Дюрягин С.С., Миляев О.А., Кобзаренко С.В. Магнитные свойства быстрозакаленных сплавов Nd-R-Fe-Co-B и постоянных магнитов из них // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2005. – С. 340–351.
3. Миляев О.А., Кудреватых Н.В., Тарасов Е.Н., Андреев С.В., Барташевич М.И., Богаткин А.Н., Солдатов А.Е. Роль этапов технологической цепочки в формировании магнитных свойств постоянных магнитов из сплавов Nd-Fe-B // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2005. – С. 352–361.
4. Савченко А.Г. Постоянные магниты на основе быстрозакаленных сплавов Nd-Fe-B // Известия вузов. Черная металлургия. – 1992. – № 1. – С. 59–86.
5. Буйновский А.С., Софронов В.Л. Технология и оборудование для производства постоянных магнитов. – Северск: СТИ ТПУ, 1997. – 226 с.
6. Буйновский А.С., Софронов В.Л., Макасеев Ю.Н., Штефан Ю.П., Кобзарь Ю.Ф. Получение из фторидов магнитных материалов на основе Nd-Fe-B // Металлы. – 1996. – № 2. – С. 107–116.
7. Буйновский А.С., Софронов В.Л., Макасеев Ю.Н. Фторидная переработка шлаков магнитного производства // Химическая технология. – 2004. – № 3. – С. 22–26.
8. ГОСТ 29219-19. Концентраты плавкошпатовые, кислотные и керамические. – М.: Комитет по стандартизации и методологии СССР, 1992. – 6 с.
9. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. – СПб.: Иван Федоров, 2002. – 240 с.
10. Основные свойства неорганических фторидов. Справочник / под ред. Н.П. Галкина. – М.: Энергоатомиздат, 1976. – 400 с.
11. Рябин В.А., Остроумов М.А., Свит Т.Ф. Термодинамические свойства неорганических веществ. Справочник. – Л.: Химия, 1977. – 150 с.
12. Андреев Г.Г., Дьяченко А.Н., Пермяков О.Е. Курс лекций по химической гетерогенной кинетике. – Томск: ТПУ, 2008. – 120 с.

Поступила 27.04.2011 г.