

УДК 622.778:621.318.2

МАГНИТНАЯ СЕПАРАЦИЯ ШЛАКОВ ПРОИЗВОДСТВА СПЛАВОВ РЗМ-Fe(Co)-В И ЛИГАТУР РЗМ-Fe

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

Северский технологический институт НИЯУ «МИФИ»

E-mail: sofronov@ssti.ru

Приведены результаты исследований по применению магнитной сепарации в переработке технологических отходов от производства магнитных сплавов РЗМ-Fe(Co)-В и лигатур РЗМ-Fe по фторидной технологии. Показана принципиальная возможность получения магнитной фракции в виде РЗМ-содержащего концентрата с извлечением РЗМ до 60 мас. % от остаточного содержания в шлаках восстановительной плавки фторидов металлов.

Ключевые слова:

Магниты Nd-Fe-B, фторидная технология, внепечное восстановление, шлак восстановительной плавки, редкие земли, магнитная сепарация.

Key words:

Nd-Fe-B magnets, fluoric technology, out-of-furnace reduction, regenerative smelting slag, rare earth, magnetic separation.

Новый класс постоянных магнитов на основе системы «РЗМ-Fe-B-легирующие добавки» (РЗМ – редкоземельные металлы) используется практически во всех сферах человеческой деятельности [1–4]. Эти материалы имеют наиболее высокую энергию из известных магнитов, поэтому их применение позволяет значительно уменьшить массогабаритные характеристики изделий и повысить КПД оборудования. В связи с этим мировой рынок их производства растет стремительно [5, 6].

Основные методы получения редкоземельных высокоэнергетических постоянных магнитов – порошковая металлургия и центрифугирование из расплава [2, 4]. Исходным сырьем для получения магнитов являются сплавы Nd-Fe-B, лигатуры Nd-Fe, Dy-Fe и другие. Увеличение коэрцитивной силы и повышение точки Кюри магнитных материалов достигают легированием сплавов Dy, Tb и другими металлами. Перспективный способ производства магнитных сплавов РЗМ-Fe(Co)-В и лигатур РЗМ-Fe – сухая фторидная технология с применением элементного фтора [1–3]. В результате внепечной восстановительной плавки (ВП) смесей фторидов РЗМ (Nd, Pr, Dy, Tb), и переходных металлов (Fe, Co) с добавлением в шихту порошков металлического железа, ферробора, легирующих добавок (Co, Al, Ti и т. д.) металлическим кальцием образуются слитки сплавов или лигатур. При этом неизбежно получение технологических отходов. На 1 кг сплава приходится до 1,2...1,5 кг шлака. При внепечной ВП выход сплава в слиток составляет 93...98 мас. % и зависит от многих факторов, основные из которых – степень фторирования исходных оксидов редкоземельных элементов (РЗЭ), избыток восстановителя (Ca), термичность шихты и другие [7].

Основными компонентами шлаков являются CaF_2 и CaO содержанием 85...90 и 6...10 мас. % соответственно. Концентрация редкоземельных элементов (РЗЭ) в отходах достигает 4...6 мас. %, находятся они в виде следующих соединений: невосстановлен-

ные оксиды, оксифториды и фториды, включения сплавов РЗМ-Fe(Co)-В и лигатур РЗМ-Fe.

КНР – единственная страна в мире, осуществляющая поставки всех видов редкоземельной продукции – от сырья до готовых продуктов. Однако вызывает тревогу заявление правительства КНР в марте 2010 г. о том, что, начиная с 2011 г., вводятся жесткие квоты на добычу РЗМ-содержащих руд и их реализацию за границу [8].

В связи с таким заявлением со стороны Китая приобретает особую актуальность переработка технологических отходов с высоким содержанием РЗЭ. Цель настоящих исследований – изучение возможности извлечения ценных компонентов из шлаков производства магнитных сплавов Nd-Fe-B и лигатур Dy-Fe с помощью магнитной сепарации. Ранее работы подобного плана не проводились.

Магнитное обогащение основано на комбинированном действии сил – магнитных, тяжести и трения. На качество и эффективность магнитного обогащения влияют такие факторы как размеры частиц магнитного материала, скорость подачи, толщина потока на магните, свойства балластных материалов в потоке, объем отсепарированной магнитной фракции, напряженность магнитного поля и другие [9]. Магнитная сепарация не требует затрат реагентов, но для ее проведения необходимо измельчение исходного материала до оптимального грансостава и его рассев. Сплавы и лигатуры имеют достаточно высокую магнитную восприимчивость по сравнению с фторидами и оксидами, поэтому часть соединений РЗМ, находящихся в шлаках в виде королек или более мелких включений сплавов или лигатур можно выделить с помощью магнитной сепарации [10, 11]. Удельная магнитная восприимчивость некоторых соединений, которые могут присутствовать в составе шлаков от ВП, представлена в [12].

В [9, 13] достаточно подробно описан метод магнитного обогащения материалов и его приме-

нение в переработке технологических отходов. Чем больше магнитная восприимчивость, тем больше сила притяжения данного соединения к магниту.

Из [12] можно отметить, что из отходов магнитного производства, содержащих в основном флюорит CaF_2 , видимо, можно извлекать путем магнитной сепарации сплавы различных составов на основе Nd-Fe-B, а также оксиды сложного состава, в которые превращаются магнитные сплавы и лигатуры.

Исследования процесса магнитной сепарации шлаков от ВП проводили на лабораторном барабанном сепараторе, рисунок. Он имеет вращающийся наружный барабан – 1, изготовленный из немагнитного материала, внутри которого неподвижно закреплен магнитный барабан состоящий из высокоэнергетических магнитов Nd-Fe-B с магнитопроводом из стали марки Ст.3. Угол заполнения барабана магнитами равен 210° . Магниты обеспечивают индукцию на поверхности барабана на уровне 0,25...0,35 Тл. Барабан приводится во вращение от электропривода – 9.

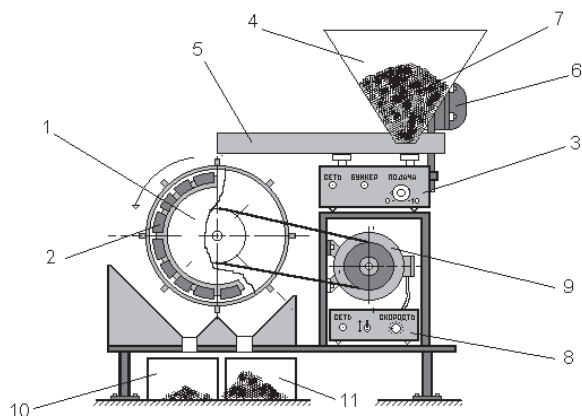


Рисунок. Схема лабораторного магнитного сепаратора: 1) барабан; 2) постоянные магниты Nd-Fe-B; 3) вибропитатель; 4) бункер; 5) подающий желоб; 6) привод питателя; 7) порошок для сепарации; 8) блок управления вращением барабана; 9) привод барабана; 10, 11) сборники немагнитной и магнитной фракций

Исходный порошок шлака – 7 из бункера – 4 подавали на вибропитатель – 3 и затем на вращающийся барабан. Вибропитатель имеет пульт управления, позволяющий регулировать амплитуду колебания питателя 1...10 мм. Это обеспечивает различную скорость (толщину слоя) подачи исходного материала на вращающийся барабан и как следствие, различные условия выделения магнитной фракции. Магнитная фракция из порошка шлака в зоне действия магнитов притягивается к поверхности барабана и удерживается на ней. После выхода барабана из зоны действия магнитов магнитная фракция осыпается в сборник – 11, а немагнитная – в сборник – 10. Сборники – 10 и 11 представляют собой совместную подвижную конструкцию, что необходимо при сепарации материала с различным гранулометрическим составом.

Установка сборников по высоте и месту относительно оси вращающегося барабана определяет выход и качество магнитной фазы. При такой конструкции сепаратора большое влияние на эффективность разделения шлака на магнитную и немагнитную фракции оказывают скорость вращения барабана, положение делителя фракций под барабаном, обеспечивающего «чистоту» фракций, и состав шлака.

Шлаки ВП производства сплава Nd-Fe-B

В серии экспериментов использовали шлаки от ВП производства магнитных сплавов на основе системы Nd-Fe-B состава 32...34Nd-1B-Fe, предварительно измельченные до фракции $(-0,5)$ мм. Содержание ценных компонентов в отходах следующее, мас. %: (Nd+Pr) – 2,2, Fe – 0,2, B – 0,02.

Показатели опытов по магнитной сепарации шлаков и содержание Nd, Fe и B в магнитной фракции приведены в табл. 1. Подача шлака в первых трех экспериментах составляла 1500...1800 г/ч, в четвертом и пятом – 3900 г/ч.

Таблица 1. Показатели опытов по магнитной сепарации шлаков от производства сплавов Nd-Fe-B

Исходное количество шлака, г	Количество магнитной фракции, мас. %		Содержание элементов в магнитной фракции, г			Извлечение в магнитную фракцию, мас. %		
	г	мас. %	Nd+Pr	Fe	B	Nd+Pr	Fe	B
1000	64,6	6,46	2,80	1,30	0,14	12,9	64,8	70,8
1000	102,5	10,25	3,01	1,42	0,18	13,8	71,2	90,2
1500	124	8,27	3,85	2,01	0,24	11,8	67,1	78,6
325	8,1	2,49	0,51	0,22	0,06	7,2	33,5	87,1
423	12,9	3,05	0,79	0,30	0,07	8,6	34,7	80,6

Из данных табл. 1 видно, что выход шлака в магнитную фракцию незначителен – не более 11 мас. %. Это можно объяснить тем, что магнитных соединений в составе шлаков относительно мало. Видимо, до 90 мас. % Nd в шлаке находится в виде фторида и оксифторида.

Бор извлекается в магнитную фракцию практически полностью, т. к. его вводили в шихту для ВП в виде магнитного материала ферробора марки ФБО-20. Поэтому концентрация бора в немагнитной фракции шлака снижается до 0,001...0,007 мас. %.

Железо извлекается на 65...71 мас. % при подаче шлака 1500...1800 г/ч и только на 34 мас. % при подаче шлака 3900 г/ч. Видимо, большая часть Fe в шлаке находится в виде оксида, меньшая – в виде фторида и оксифторида.

Шлаки ВП от производства лигатуры Dy-Fe

В серии экспериментов использовали шлаки от ВП производства лигатур 50Dy-Fe. Ввиду специфических свойств диспрозия (высокая температура плавления), а также относительно низкой степени фторирования его оксида (90...93 мас. %) выход лигатуры в слиток при восстановительной плавке DyF_3 и FeF_3 относительно невысок –

80,7...87,6 мас. %, а выход диспрозия – 78,3...81,8 мас. %. В связи с этим часть диспрозия остается в шлаках как в виде Dy_2O_3 , DyF_3 , $DyOF$, так и в виде лигатуры Dy-Fe. Это указывает на необходимость оптимизации условий восстановления (выбор грануляционного состава трифторида диспрозия, количества восстановителя, продолжительности перемешивания шихты, термичности шихты и т. д.).

«Бобышки» шлаков хранили на воздухе после их получения в течение 1,5 мес., затем измельчили на щековой дробилке, отсеивали фракцию (-0,5) мм. Эту фракцию использовали для исследований. Результаты химических анализов пробы шлака следующие, мас. %: Dy – 6,6, Fe – 0,56. Распределение диспрозия в составе шлака в виде различных соединений следующее, мас. %: Dy_2O_3 – 20,5, Dy-Fe – 34,5, DyF_3 – 45,0. Учитывая высокую магнитную восприимчивость Dy_2O_3 (табл. 1), из шлаков от производства лигатур Dy-Fe в магнитную фракцию, видимо, можно извлечь до 55 мас. % диспрозия. Скорость подачи шлака из вибропитателя на барабан магнитного сепаратора составляла 4900...5000 г/ч.

Результаты опытов по магнитной сепарации шлаков представлены в табл. 2.

Таблица 2. Показатели опытов по магнитной сепарации шлака от производства лигатур Dy-Fe

Исходное количество шлака, г	Количество магнитной фракции		Результаты анализов, мас. %		Извлечено в магнитную фракцию			
					г		мас. %	
	г	мас. %	Dy	Fe	Dy	Fe	Dy	Fe
3050	250	8,20	49,76	6,64	124,40	16,60	61,8	97,2
3815	360	9,44	42,24	5,90	152,08	21,26	60,4	99,5
3900	305	7,82	51,65	6,93	157,53	21,14	61,2	96,8
4215	412	9,77	42,61	5,64	175,54	23,23	63,1	98,4
5370	595	11,08	38,42	4,93	239,23	29,35	62,5	97,6

Выход шлака в магнитную фракцию изменялся от 8,2 до 11,1 мас. %.

Степень извлечения железа в магнитную фракцию при сепарации шлака от производства лигатуры Dy-Fe достигает 100 мас. %; степень извлечения диспрозия заметно ниже и составляет 60...63 мас. %. Состав магнитной фракции существенно отличается от состава исходной шихты, особенно по содержанию железа. В исходной шихте концентрация железа примерно 50 мас. %.

Таблица 3. Показатели опытов по магнитной сепарации шлака от производства сплавов Dy-Co-Fe-B

Исходное количество шлака, г	Количество магнитной фракции		Содержание элемента, г				Извлечено в магнитную фракцию, мас. %			
	г	мас. %	Dy	Co	Fe	B	Dy	Co	Fe	B
730	161,5	22,1	9,53	0,34	3,30	0,13	35,3	46,4	73,0	90,1
850	251,6	29,6	12,11	0,43	3,81	0,15	38,5	50,4	72,3	87,5
970	306,3	31,6	14,03	0,48	4,55	0,16	39,1	49,8	75,7	84,4
1040	368,2	35,4	13,31	0,48	4,63	0,18	34,6	46,5	71,8	87,1
1052	372,4	35,4	14,21	0,48	4,83	0,18	36,5	45,8	74,1	86,5

В немагнитной фракции шлака практически не остается железа, что указывает на отсутствие в нем королек лигатур Dy-Fe. Поэтому можно допустить, что в немагнитной фракции диспрозий присутствует только в виде оксида, оксифторида или фторида.

Выделенный магнитный концентрат шлака добавляли в шихту для ВП с получением лигатуры с концентрацией Dy 19,6 мас. %.

Шлаки ВП от производства сплава Dy-Co-Fe-B

Содержание ценных компонентов в шлаке, образовавшемся в серии восстановительных плавов фторидов металлов при получении магнитных сплавов состава 17Dy-4Co-7,5B-Fe, следующее, мас. %: Dy – 3,70, Co – 0,10, Fe – 0,62, B – 0,02.

В экспериментах по магнитной сепарации использовали шлаки от ВП, предварительно измельченные до фракции (-0,5) мм. Подача шлака составляла 1500...1800 г/ч. Результаты распределения Dy, Co, Fe, B в продуктах магнитной сепарации приведены в табл. 3.

Выход магнитной фракции составляет 22,1...35,4 мас. %. Бор извлекается в магнитную фракцию на 84...90 мас. % подобно экспериментам со шлаками от производства сплавов Nd-Fe-B, Fe – на 73...76 мас. %, Co – на 46...50 мас. %.

Извлечение Dy из шлаков в магнитную фракцию составляет 34...39 мас. %. Причину неполного извлечения ценных компонентов можно объяснить тем, что при хранении исходных шлаков на открытом воздухе происходит окисление сплавов, остающихся в шлаках после ВП. Диспрозий, видимо, переходит в соединения с меньшей удельной магнитной восприимчивостью.

Выделенный магнитный концентрат шлака добавляли в шихту для ВП с получением магнитного сплава Dy-Co-Fe-B.

Окисленные шлаки ВП от производства сплава Nd-Fe-B

В производственных условиях шлаки от ВП хранятся в железных негерметичных бочках емкостью 40...80 л, поэтому при хранении шлаков в течение 2...3 мес. происходит их полная гидратация и измельчение до размеров менее 2,5 мм. Из верхних частей бочек отбирали партию шлака, сушили при температуре 400 °С в течение 3 ч. Затем были взяты две параллельные пробы для проведения анализов на содержание Nd, Dy, Fe. Результаты следующие, мас. %: Nd – 3,0, Dy – 0,2, Fe – 0,3.

Шлак во время сепарации не поглощал влагу, не изменял сыпучесть и не налипал на барабан магнитного сепаратора. Скорость вращения барабана составляла во всех опытах 12 об/мин; скорость подачи шлака на барабан сепаратора также была неизменной и составляла 2400 г/ч, табл. 4.

Таблица 4. Показатели опытов по магнитной фракции окисленного шлака от производства сплава Nd-Fe-B

Исходное количество шлака, г	Количество магнитной фракции		Содержание элемента, г			Извлечено в магнитную фракцию, мас. %		
	г	мас. %	Nd	Dy	Fe	Nd	Dy	Fe
5430	570,1	10,5	70,4	3,5	11,9	43,2	32,3	73,0
5700	484,5	8,5	78,0	4,4	12,4	45,6	38,5	72,3
7240	695,0	9,6	95,4	5,0	16,2	43,9	34,7	74,8
7300	905,2	12,4	97,9	5,7	16,6	44,7	39,1	75,7
7450	920,5	12,4	95,7	5,5	16,8	42,8	36,7	75,2

Из данных, представленных в табл. 4, можно отметить, что уровень извлечения Nd, Dy и Fe в магнитную фракцию относительно стабилен во всех опытных операциях. Это говорит о хорошей воспроизводимости результатов исследований. Однако извлечение РЗМ из шлаков в магнит-

ную фракцию получилось неполным. Видимо, при хранении исходных шлаков на открытом воздухе в течение 2–3 месяцев происходит окисление сплавов и лигатур, остающихся в шлаках после ВП. В продуктах окисления остается только одно магнитное соединение – NdFeO₃ (шпинель). Оксид неодима практически не извлекается в магнитную фракцию.

Выводы

1. Доказана принципиальная возможность применения магнитной сепарации в переработке технологических отходов от производства магнитных сплавов РЗМ-Fe (Co)-В и лигатур РЗМ-Fe по фторидной технологии.
2. Установлено, что с помощью магнитного передела в магнитную фракцию можно выделить корольки сплавов и лигатур, а также оксиды РЗЭ, имеющие высокие значения магнитной восприимчивости. Магнитные фракции можно использовать для производства магнитных сплавов путем подшихтовки в восстановительной плавке.

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. Савченко А.Г. Магниты Nd-Fe-B и перспективные технологии их производства // Научно-технологическое обеспечение деятельности предприятий, институтов и фирм. – М.: Изд-во МГУИ, 2003. – С. 503–539.
2. Буйновский А.С., Софронов В.Л. Технология и оборудование для производства постоянных магнитов. – Северск: СТИ ТПУ, 1997. – 226 с.
3. Буйновский А.С., Софронов В.Л., Макасеев Ю.Н. Фторидная переработка шлаков магнитного производства // Химическая технология. – 2004. – № 3. – С. 22–26.
4. Савушкин Е.М. Сплавы редкоземельных металлов. – М.: АН СССР, 1962. – 36 с.
5. Карташев Е.Ю. Технология измельчения РЗМ-содержащих лигатур методом гидрирования: дис. ... канд. техн. наук. – Северск, 2006. – 157 с.
6. Kozawa S. Trends and Problems in Research of Permanent Magnets for Motors – Addressing Scarcity Problem of Rare Earth Elements // Science & Technology Trends. – 2011. – № 38. – P. 40–54.
7. 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.

8. Косынкин В.Д., Глебов В.А. Возрождение российского производства редкоземельных металлов – важнейшая задача отечественной экономики // Функциональные наноматериалы и высококачественные вещества: Матер. III Междунар. конф. – г. Суздаль, 4–8 октября 2010. – Суздаль, 2010.
9. Кармазин В.В., Кармазин В.И. Магнитные, электрические и специальные методы обогащения полезных ископаемых. Т. 1. – М.: Изд-во Моск. гос. горного ун-та, 2005. – 669 с.
10. Портной К.И., Тимофеева Н.И. Кислородные соединения РЗМ / Справочник. – М.: Металлургия, 1986. – 480 с.
11. Еремин Н.И. Неметаллические полезные ископаемые. – 2-е изд., испр. и доп. – М.: Изд-во МГУ; ИКЦ «Академкнига», 2007. – 459 с.
12. Вонсовский С.В. Магнетизм. – М.: Наука, 1984. – 208 с.
13. Скороходов В.Ф., Хохуля М.С. Повышение эффективности разделения техногенных отходов железных руд // Вестник МГТУ. – 2009. – № 4. – С. 619–623.

Поступила 30.11.2011 г.