

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202293367 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2023.04.24

(22) Дата подачи заявки
2021.07.01

(51) Int. Cl. C22B 1/00 (2006.01)
C22B 3/44 (2006.01)
C22B 7/00 (2006.01)
C22B 59/00 (2006.01)

(54) ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ФЕРРОМАГНИТНЫХ СПЛАВОВ

(31) 63/046,727

(32) 2020.07.01

(33) US

(86) PCT/IL2021/050811

(87) WO 2022/003694 2022.01.06

(71) Заявитель:
ЙЕДА РЕСЁРЧ ЭНД
ДИВЕЛОПМЕНТ КО. ЛТД. (IL)

(72) Изобретатель:
Любомирский Игорь, Каплан Валерий
(IL)

(74) Представитель:
Нилова М.И. (RU)

(57) Изобретение относится к способам извлечения по меньшей мере одного редкоземельного металла из ферромагнитного сплава, включающим хлорирование редкоземельного металла с последующим отделением хлорированного продукта.

A1

202293367

202293367

A1

ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ФЕРРОМАГНИТНЫХ СПЛАВОВ

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

[001] Настоящее изобретение относится к способам извлечения по меньшей мере одного редкоземельного металла из ферромагнитного сплава, включающим хлорирование редкоземельного металла с последующим отделением хлорированного продукта.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

[002] Редкоземельные магниты на основе неодима-железа-бора (NdFeB) применяют во множестве областей, связанных с экологически чистой энергией и высокими технологиями, включая накопители на жестких дисках (HDD), моторы электрических транспортных средств и электрогенераторы ветроэнергетических установок. В последние годы с поставками редкоземельных металлов наблюдается значительная напряженность. Это привело к резким колебаниям цен на редкоземельные металлы, в частности, неодим, празеодим и диспрозий, редкоземельные составляющие магнитов NdFeB. Согласно Европейскому перечню особо важных материалов (EU Critical Materials list (2010, 2014)) и Списку особо важных энергетических материалов Министерства энергетики США (US Department of Energy's energy critical element list (2010)), редкоземельные металлы относят к материалам из группы наибольшего риска дефицита поставок по сравнению с другими материалами, применяемыми для технологий экологически чистой энергии.

[003] Существует несколько путей, которыми можно бороться с таким дефицитом материалов, включая: (a) закладка большего числа шахт для добычи редкоземельных металлов, (b) применение альтернативных технологий, не содержащих редкие земли, (c) уменьшение количества редкоземельного металла в конкретных применениях, таких как магниты, или (d) повторное использование существующих запасов магнитов, содержащих

редкоземельные металлы, в различных типах оборудования. Однако, что касается варианта (а), добыча, обогащение и разделение редкоземельных элементов являются энергоемкими, приводят к образованию токсичных побочных продуктов в способах кислотного выщелачивания, и первичные руды почти всегда содержат примеси радиоактивных элементов, таких как торий. При применении альтернативных технологий, как в варианте (б), или уменьшении количеств редкоземельных металлов, как в варианте (с), по сравнению с электрическими машинами с постоянными магнитами, это часто приводит к падению эффективности и производительности.

[004] Вторичная переработка магнитного лома из отходов состоит из множества стадий, включая предварительные стадии; отделение магнитов от отходов, размагничивание посредством термической обработки при 300–350 °С, обезуглероживание (для удаления смолы) посредством обжига при 700–1000 °С в токе воздуха или кислорода, и раскисление посредством восстановления водородом [1-3]. После указанных предварительных стадий осуществляют основной способ (разделение редкоземельных металлов и железа). Также для извлечения неодима применяют несколько мокрых способов: кислотное растворение [4], экстракцию растворителем и оксалатный способ [5]. Эти мокрые химические способы имеют плохой выход на стадиях кислотного растворения и обработки сточных вод, что требует многостадийного способа, приводящего к высокой стоимости. Важно, чтобы способ извлечения редкоземельных металлов из магнитного лома имел настолько низкую стоимость и настолько мало стадий, насколько это возможно, поскольку извлечение магнитов из продукта само по себе является многостадийным способом.

[005] Было проведено несколько работ по хлорированию магнитов различными реагентами: NH_4Cl [6], FeCl_2 [7], MgCl_2 [8] и газообразным хлором с углеродом [9]. Применение NH_4Cl , FeCl_2 и MgCl_2 в качестве хлорирующих агентов приводило к образованию хлорида неодима, при этом сплав железа и бора оставался в форме твердого металла. Затем полученную смесь хлорида неодима и металлического остатка Fe-B разделяли

путем вакуумной перегонки или магнитной сепарации. Способ хлорирования является дешевым, упрощает общий способ и уменьшает количество сточных вод, требующих обработки, поскольку является сухим способом. Способ хлорирования магнитов путем добавления хлора и углерода при температуре 100-1000 °С с предварительной окислительной обработкой был предложен в [9].

[006] Известно, что предварительный окислительный обжиг в потоке воздуха с превращением всех металлов в оксиды (Fe_2O_3 , FeNdO_3 , Nd_2O_3) значительно уменьшает степень возгонки железа и бора во время хлорирования чистым хлором. При добавлении в способ хлорирования углерода (способ карбохлорирования) степень возгонки хлоридов железа и бора увеличивается. Известно [10], что энергия Гиббса реакции хлорирования оксидов металлов газообразным хлором имеет значительную положительную величину; следовательно, успешное хлорирование их чистым хлором практически невозможно. Показано, что хлорирование оксидов металлов успешно при добавлении восстанавливающего агента, и добавление углерода во время хлорирования оксидов значительно увеличивает эффективность способа возгонки хлоридов [10].

[007] Одна из наибольших трудностей, связанных с вторичной переработкой магнитов, состоит в том, как эффективно отделить магниты от других компонентов.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

[008] Согласно настоящему изобретению предложен способ извлечения по меньшей мере одного редкоземельного металла из ферромагнитного сплава, включающий:

- (a) проведение реакции ферромагнитного сплава с по меньшей мере одним хлорсодержащим газом с получением летучего железосодержащего хлоридного продукта и нелетучего хлорида по меньшей мере одного редкоземельного металла;
- (b) подачу воздуха к указанному летучему железосодержащему хлоридному продукту, с обеспечением окисления железосодержащего хлоридного продукта до оксида железа;

(с) отделение указанного продукта оксида железа от нелетучего хлорида по меньшей мере одного редкоземельного металла;

(d) охлаждение указанного отделенного нелетучего хлорида по меньшей мере одного редкоземельного металла;

(е) электролиз указанного охлажденного нелетучего хлорида по меньшей мере одного редкоземельного металла;

с извлечением указанного по меньшей мере одного редкоземельного металла.

[009] Согласно настоящему изобретению предложена композиция по меньшей мере одного редкоземельного металла, полученная способами согласно настоящему изобретению.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ГРАФИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

[0010] Предмет настоящего изобретения подробно указан и в явном виде заявлен в заключительной части настоящего описания. Однако настоящее изобретение, как в части организации, так и в части способа действия, а также задачи, признаки и преимущества настоящего изобретения, могут быть наилучшим образом поняты при рассмотрении следующего подробного описания и прилагаемых графических материалов, на которых:

[0011] **Фигура 1** показывает ферромагнитный сплав до растрескивания под действием атомарного водорода.

[0012] **Фигура 2** показывает ферромагнитный сплав после растрескивания под действием атомарного водорода.

[0013] **Фигура 3** представляет собой схематическое изображение способа согласно настоящему изобретению.

[0014] **Фигуры 4А и 4В** показывают рентгеновскую дифракцию (XRD) ферромагнитного сплава (исходный магнит) до растрескивания под действием атомарного водорода – **Фигура 4А**: образец 1; **Фигура 4В**: образец 2. (Состав образцов 1 и 2 представлен в Примере 3, Таблица 3 ниже).

[0015] **Фигуры 5A-5D** представляют характеристику исходного магнита при помощи энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии, где представлено изображение исходного магнита 1, полученное при помощи растрового электронного микроскопа (РЭМ, SEM) (Фигура 5A); изображение РЭМ исходного магнита 2 (Фигура 5B); спектр ЭДС исходного магнита – образец 1 (Фигура 5C); и энергодисперсионный рентгеновский (ЭДС) спектр исходного магнита – образец 2 (Фигура 5D).

[0016] **Фигура 6** показывает лабораторную установку для растрескивания под действием атомарного водорода.

[0017] **Фигура 7** показывает порошковую рентгеновскую дифрактограмму (XRD) магнитного порошка после растрескивания под действием атомарного водорода.

[0018] **Фигура 8** показывает изображение РЭМ магнитного порошка после растрескивания под действием атомарного водорода.

[0019] **Фигура 9** показывает лабораторную установку для обработки хлором для извлечения редкоземельных металлов из постоянных магнитов.

[0020] **Фигуры 10A и 10B** показывают характеристику состава материала после обработки газообразным хлором при помощи энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии (ЭДС, LEO Supra) образца 1 (**Фигура 10A**) и образца 2 (**Фигура 10B**).

[0021] **Фигура 11A** показывает порошковую рентгеновскую дифрактограмму (XRD) продуктов возгонки образцов неодимового магнита после термической обработки (400 °C) в присутствии газообразного хлора. «1» относится к Fe_2O_3 и «2» относится к FeOCl . **Фигура 11B** показывает количественный фазовый анализ продуктов сублимации, полученный на основе дифрактограммы с **Фигуры 11A**.

[0022] Следует учесть, что для простоты и ясности иллюстраций показанные на фигурах элементы не обязательно изображены с соблюдением масштаба. Например, размеры некоторых элементов для ясности могут быть преувеличены по сравнению с другими

элементами. Кроме того, там, где это считается целесообразным, номера позиций могут повторяться на разных фигурах для обозначения соответствующих или аналогичных элементов.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

[0023] В следующем подробном описании показаны многочисленные конкретные подробности для обеспечения глубокого понимания настоящего изобретения. Однако специалист в данной области техники поймет, что настоящее изобретение можно осуществлять без указанных конкретных подробностей. В других случаях хорошо известные способы, процедуры и компоненты не были описаны подробно, чтобы не затруднять понимание настоящего изобретения.

[0024] Согласно настоящему изобретению предложен способ извлечения по меньшей мере одного редкоземельного металла из ферромагнитного сплава, включающий:

- (a) проведение реакции ферромагнитного сплава с по меньшей мере одним хлорсодержащим газом с получением летучего железосодержащего хлоридного продукта и нелетучего хлорида по меньшей мере одного редкоземельного металла;
- (b) подачу воздуха к указанному летучему железосодержащему хлоридному продукту, с обеспечением окисления железосодержащего хлоридного продукта до оксида железа;
- (c) отделение указанного продукта оксида железа от нелетучего хлорида по меньшей мере одного редкоземельного металла;
- (d) охлаждение указанного отделенного нелетучего хлорида по меньшей мере одного редкоземельного металла;
- (e) электролиз указанного охлажденного нелетучего хлорида по меньшей мере одного редкоземельного металла;

с извлечением указанного по меньшей мере одного редкоземельного металла.

[0025] В некоторых вариантах реализации способ согласно настоящему изобретению включает, перед проведением реакции ферромагнитного сплава с по меньшей мере одним

хлорсодержащим газом на стадии (а), предварительную обработку ферромагнитного сплава растрескиванием под действием атомарного водорода с получением порошкообразного сплава. В других вариантах реализации растрескивание проводят при комнатной температуре. В других вариантах реализации обработку растрескиванием под действием атомарного водорода проводят при помощи электролиза. В других вариантах реализации электролиз проводят с применением первого электрода (катода) из меди, никеля, стали, титана или их комбинации; и второго электрода (анода) из свинца, никеля, стали или их комбинации. В других вариантах реализации ферромагнитный сплав присоединен к указанному первому электроду (катоде).

[0026] Так, согласно настоящему изобретению предложен способ извлечения по меньшей мере одного редкоземельного металла из ферромагнитного сплава, включающий: (i) растрескивание под действием атомарного водорода указанного ферромагнитного сплава с получением порошкообразного сплава; (ii) магнитную сепарацию указанного порошка с получением порошкообразного сплава с меньшим содержанием железа; (iii) проведение реакции указанного порошкообразного сплава с меньшим содержанием железа с по меньшей мере одним хлорсодержащим газом с получением летучего железосодержащего хлоридного продукта и нелетучего хлорида по меньшей мере одного редкоземельного металла; (iv) отделение указанного летучего железосодержащего хлоридного продукта от нелетучего хлорида по меньшей мере одного редкоземельного металла; (v) охлаждение указанного отделенного нелетучего хлорида по меньшей мере одного редкоземельного металла; (vi) электролиз указанного охлажденного нелетучего хлорида по меньшей мере одного редкоземельного металла; с извлечением по меньшей мере одного редкоземельного металла. В других вариантах реализации растрескивание под действием атомарного водорода проводят при комнатной температуре. В других вариантах растрескивание под действием атомарного водорода реализации проводят при помощи электролиза. В других вариантах реализации электролиз проводят с применением первого электрода (катода) из меди, никеля,

стали, титана или их комбинации; и второго электрода (анода) из свинца, никеля, стали или их комбинации. В других вариантах реализации ферромагнитный сплав присоединен к указанному первому электроду (катоде).

[0027] Согласно настоящему изобретению также предложен способ вторичной переработки использованных неодимовых магнитов путем обработки хлором, не требующей предварительной обработки магнитов. Эти магниты применяли без размагничивания, дробления и размола. После обработки при 400 °С получали клинкер, состоящий из хлоридов редкоземельных металлов, и сублиматы, состоящие из оксида железа и хлоридов железа. Полученные хлориды редкоземельных металлов можно легко переработать путем электролиза расплавленных солей с получением редкоземельных металлов [12, 13].

[0028] Что касается ферромагнитных (также называемых ферримагнитными) сплавов, следует понимать, что они включают любой тип источника (включая использованные) постоянных магнитов, изготовленных из комбинации металлов, создающих присущее ей постоянное магнитное поле. Эти металлы включают, без ограничения, железо, никель и кобальт, редкоземельные металлы, природные минералы (такие как магнетит) и любую их комбинацию.

[0029] В некоторых вариантах реализации указанный по меньшей мере один редкоземельный металл выбран из церия (Ce), диспрозия (Dy), эрбия (Er), европия (Eu), гадолиния (Gd), гольмия (Ho), лантана (La), лютеция (Lu), неодима (Nd), празеодима (Pr), прометия (Pm), самария (Sm), скандия (Sc), тербия (Tb), тулия (Tm), иттербия (Yb) и иттрия (Y).

[0030] В некоторых вариантах реализации способ согласно настоящему изобретению включает проведение реакции с по меньшей мере одним хлорсодержащим газом (стадия (a) или стадия (iii)). В других вариантах реализации реакцию проводят при температуре между 400 °С и 450 °С.

[0031] В некоторых вариантах реализации по меньшей мере один хлорсодержащий газ, применяемый в способах согласно настоящему изобретению (стадия (a) или стадия (iii)), присутствует в количестве 0,5 – 2,0 кг хлора на 1 кг ферромагнитного сплава (или порошкообразного сплава).

[0032] Способ согласно любому из предшествующих пунктов, в котором подачу воздуха к летучему железосодержащему хлоридному продукту на стадии (b) осуществляют в количестве 0,5 – 2,0 кг воздуха на 1 кг летучего железосодержащего хлоридного продукта.

[0033] В некоторых вариантах реализации способ согласно настоящему изобретению включает стадию электролиза охлажденного нелетучего хлорида по меньшей мере одного редкоземельного металла (стадия (e) или стадия (vi)). В других вариантах реализации электролиз проводят с применением графитовых электродов (катод, анод). В некоторых других вариантах реализации указанный электролиз проводят при температуре в диапазоне от примерно 500 до примерно 1500 °C. В других вариантах реализации указанный электролиз проводят с применением потенциала от 10 до 15 В.

[0034] В некоторых вариантах реализации настоящего изобретения предложена композиция по меньшей мере одного редкоземельного металла, полученная способами согласно настоящему изобретению.

[0035] Следующие неограничивающие примеры представлены для более полной иллюстрации вариантов реализации настоящего изобретения. Их никоим образом не следует рассматривать как ограничивающие широкий объем настоящего изобретения. Специалист в данной области техники легко разработает множество вариантов и модификаций изложенных в настоящем документе принципов, не выходя за рамки объема настоящего изобретения.

ПРИМЕРЫ

ПРИМЕР 1 – Обработка магнитов при помощи растрескивания под действием атомарного водорода

[0036] Растрескивание ферромагнитного сплава проводили в водном 1 М растворе гидроксида натрия при комнатной температуре. Электролиз проводили с медным катодным электродом и свинцовым анодным электродом. Плотность тока составляла $0,1 \text{ А/см}^2$. Недробленый ферромагнитный сплав присоединяли к катодному электроду. Атомарный водород, выделяющийся на катоде, проходил через слой кусочков ферромагнитного сплава и реагировал с ним. Кусочки ферромагнитного сплава разрушаются при взаимодействии с атомарным водородом с получением порошкообразного ферромагнитного сплава. Фигуры 1, 2 и 8 показывают ферромагнитный сплав до и после растрескивания под действием атомарного водорода.

Характеризация исходных магнитов.

[0037] В качестве исходного материала применяли кусочки использованных магнитов.

[0038] Содержание компонентов представлено в Таблице 1.

Таблица 1. Содержание компонентов в кусочках использованных магнитов.

Образец	Содержание (% масс.)				
	Железо	Неодим	Празеодим	Диспрозий	Церий
1	64,9	24,5	8,1	4,3	0
2	32,8	31,8	16,7	0,8	15,4

[0039] Фото некоторых кусочков магнитов представлено на Фигуре 1.

[0040] Рентгеновскую дифракцию (XRD) материала проводили на дифрактометре Ultima III (Rigaku Corporation, Japan) с количественным фазовым анализом, выполнявшимся при помощи программного обеспечения Jade_10 (MDI, Cal.) и базы данных ICSD (Фигура 4А).

[0041] Состав материала характеризовали при помощи энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии (ЭДС, LEO Supra) (Фигуры 5А-5D).

Термодинамические расчеты.

[0042] Расчеты энергии Гиббса проводили при помощи компьютерной программы на основе стандартных значений для чистых веществ [11]. Энергия Гиббса (ΔG) в диапазоне температур 273–473 К показана в Таблице 2 для реакций с водородом. Группа 1 – реакции с атомарным водородом; Группа 2 – реакции с молекулярным водородом; Группа 3 – реакции гидролиза гидридов металлов в воде.

Таблица 2. Энергия Гиббса (ΔG), рассчитанная для обработки магнитов водородом.

N	Реакция	Температура, К				
		273	323	373	423	473
		ΔG , кДж/моль				
	Группа 1					
1	$\text{Nd (ТВ)} + 2\text{H (г)} = \text{NdH}_2 \text{ (ТВ)}$	-572,1	-560,0	-547,7	-535,3	-522,6
2	$\text{Pr (ТВ)} + 2\text{H (г)} = \text{PrH}_2 \text{ (ТВ)}$	-568,6	-556,3	-543,7	-531,0	-518,1
3	$\text{Fe (ТВ)} + \text{H (г)} = \text{FeH (г)}$	212,3	208,9	205,6	202,3	199,2
4	$\text{Dy}_2\text{O}_3 \text{ (ТВ)} + 6\text{H (г)} = 2\text{Dy (ТВ)} + 3\text{H}_2\text{O (ж)}$	-171,9	-148,0	-124,3	-100,9	-77,7
5	$\text{Dy}_2\text{O}_3 \text{ (ТВ)} + 10\text{H (г)} = 2\text{DyH}_2 \text{ (ТВ)} + 3\text{H}_2\text{O (ж)}$	-1376,5	-1328,5	-1280,4	-1232,1	-1183,7
	Группа 2					
6	$\text{Nd (ТВ)} + \text{H}_2 \text{ (г)} = \text{NdH}_2 \text{ (ТВ)}$	-163,1	-155,9	-148,7	-141,3	-133,9
7	$\text{Pr (ТВ)} + \text{H}_2 \text{ (г)} = \text{PrH}_2 \text{ (ТВ)}$	-159,6	-152,2	-144,7	-137,1	-129,4
8	$\text{Fe (ТВ)} + 0,5 \text{H}_2 \text{ (г)} = \text{FeH (г)}$	416,8	410,9	405,1	399,3	393,5
9	$\text{Dy}_2\text{O}_3 \text{ (ТВ)} + 3 \text{H}_2 \text{ (г)} = 2\text{Dy (ТВ)} + 3\text{H}_2\text{O (ж)}$	1055,1	1064,2	1072,8	1080,8	1088,4
10	$\text{Dy}_2\text{O}_3 \text{ (ТВ)} + 5 \text{H}_2 \text{ (г)} = 2\text{DyH}_2 \text{ (ТВ)} + 3\text{H}_2\text{O (ж)}$	668,6	691,8	714,8	737,5	759,9
	Группа 3					
11	$\text{NdH}_2 \text{ (ТВ)} + 3\text{H}_2\text{O (ж)} = \text{Nd(OH)}_3 \text{ (ТВ)} + 2,5\text{H}_2 \text{ (г)}$	-496,6	-506,0	-514,8	-523,2	-531,1
12	$\text{PrH}_2 \text{ (ТВ)} + 3\text{H}_2\text{O (ж)} = \text{Pr(OH)}_3 \text{ (ТВ)} + 2,5\text{H}_2 \text{ (г)}$	-413,8	-423,4	-432,4	-440,8	-448,8
13	$\text{DyH}_2 \text{ (ТВ)} + 3\text{H}_2\text{O (ж)} = \text{Dy(OH)}_3 \text{ (ТВ)} + 2,5\text{H}_2 \text{ (г)}$	-388,8	-397,9	-405,5	-411,9	-417,1
14	$\text{NdH}_2 \text{ (ТВ)} + 1,5\text{H}_2\text{O (ж)} = 0,5\text{Nd}_2\text{O}_3 \text{ (ТВ)} + 2,5\text{H}_2 \text{ (г)}$	-339,4	-351,5	-363,4	-375,2	-386,7

15	$\text{PrH}_2 (\text{тв}) + 1,5\text{H}_2\text{O} (\text{ж}) = 0,5\text{Pr}_2\text{O}_3 (\text{тв}) + 2,5\text{H}_2 (\text{г})$	-342,7	-354,9	-366,9	-378,8	-390,5
16	$\text{DyH}_2 (\text{тв}) + 1,5\text{H}_2\text{O} (\text{ж}) = 0,5\text{Dy}_2\text{O}_3 (\text{тв}) + 2,5\text{H}_2 (\text{г})$	-334,3	-345,9	-357,4	-368,7	-380,0

тв – твердое, ж – жидкость, г – газ.

[0043] В указанных выше условиях энергии Гиббса реакций (1, 2) в Группе 1 для редкоземельных металлов были сильно отрицательными (-520 – -570 кДж/моль).

[0044] Термодинамические расчеты предсказывают, что взаимодействие Nd и Pr из магнитов с газообразным атомарным водородом может привести к образованию гидридов Nd и Pr в широком диапазоне температур, включая интересующий диапазон 273-373 К. Диспрозий присутствует в магнитах в виде добавки в форме оксида Dy_2O_3 и может реагировать с атомарным водородом с образованием металлического диспрозия или DyH_2 (реакции 4, 5). Группа 2 включает реакции при обработке водородом между компонентами магнита и молекулярным водородом. Сходство реакций (6, 7) также наблюдается во всем интересующем температурном диапазоне, с наиболее отрицательной величиной $\Delta G = -163$ кДж/моль для реакции (6). Однако значения энергии Гиббса для реакций (6, 7) гораздо ниже, чем для реакций (1, 2). Dy_2O_3 не реагирует с молекулярным водородом (реакции 8, 9). Железо из магнита практически не участвует в реакциях с водородом в рассматриваемых условиях (реакции 3, 8). Группа 3 включает реакции гидролиза гидридов неодима, празеодима и диспрозия в воде. В рассматриваемых условиях энергия Гиббса реакций гидролиза (11 – 16) в Группе 3 для редкоземельных металлов сильно отрицательная (-350 – -530 кДж/моль). Термодинамические расчеты предсказывают, что реакции гидролиза гидридов неодима, празеодима и диспрозия могут приводить к образованию гидроксидов или оксидов Nd, Pr и Dy в широком диапазоне температур, включая интересующий диапазон 273-373 К.

[0045] Химическое растрескивание магнита описывают реакции (1, 2), имеющие энергию Гиббса -520 – -570 кДж/моль, что предсказывает быстрое химическое растрескивание магнита при обработке атомарным водородом. Dy_2O_3 может реагировать с атомарным водородом с

образованием металлического диспрозия или DyH_2 (реакции 4, 5). Указанные реакции (1, 2, 4, 5) приводят к растрескиванию магнита с образованием магнитного порошка с размером частиц менее 200 меш.

Методика эксперимента

[0046] Лабораторная установка описана на Фигуре 6. Длительность испытания составляла 2 – 4 часа. Температура варьировалась от комнатной температуры до температуры кипения. Потенциал составлял 4,7 В, ток – 13-15 А. Плотность тока на катоде составляла 0,8-0,9 А/см².

[0047] В качестве электролитической ванны применяли стеклянный стакан с 1 моль/литр раствором КОН. В качестве катода применяли титан, в качестве анода – никелевую пластину. Кусочки (30 – 40 мм) неодимового магнита (как есть, без размагничивания, дробления и размола) помещали на титановую решетку, соединенную с катодом. Атомарный водород, выделяющийся в ходе электролиза, выделялся на поверхности кусочков магнитов и вызывал их растрескивание с образованием порошка. Магнитный порошок проходил через решетку и собирался на дне электролитической ванны. Фигура 7 показывает рентгеновскую дифрактограмму (XRD) магнитного порошка после растрескивания; и Фигура 8 показывает фотографию и РЭМ изображение магнитного порошка после растрескивания.

ПРИМЕР 2 – Извлечение редкоземельных металлов, включающее стадию растрескивания под действием атомарного водорода

[0048] Обработка порошка ферромагнитного сплава газообразным хлором при 400 – 450 °С. Материал помещали в реактор. Хлор подавали в реактор, нагретый до температуры 400 – 450 °С. После реакции хлориды железа и бора сублимировали и удаляли из реактора. Хлорид железа улавливали в поглотителе с водой, а хлорид бора удаляли с газами. Хлориды редкоземельных металлов оставались в реакторе. Продукт железосодержащих хлоридных паров ($FeCl_3$) получали в поглотителе, а нелетучие хлориды неодима и празеодима ($NdCl_3$, $PrCl_3$) – в реакторе.

ПРИМЕР 3 – Извлечение редкоземельных металлов без предварительной обработки растрескиванием под действием атомарного водорода

[0049] В этом примере способ извлечения редкоземельных металлов не требует предварительной обработки магнитов. Применяли магниты без предварительной обработки в виде размагничивания, дробления и размола. После обработки при 400 °С получали клинкер, состоящий из хлоридов редкоземельных металлов, и сублиматы, состоящие из оксида железа и хлоридов железа.

Характеризация исходных магнитов.

[0050] В качестве исходного материала применяли кусочки использованных магнитов. Содержание компонентов представлено в Таблице 3.

Таблица 3. Содержание компонентов в кусочках использованных магнитов.

Образец	Содержание (% масс.)				
	Железо	Неодим	Празеодим	Диспрозий	Церий
1	64,9	24,5	8,1	4,3	0
2	32,8	31,8	16,7	0,8	15,4

[0051] Рентгеновскую дифракцию (XRD) материала проводили на дифрактометре Ultima III (Rigaku Corporation, Japan) с количественным фазовым анализом, выполнявшимся при помощи программного обеспечения Jade_10 (MDI, Cal.) и базы данных ICSD (Фигуры 4А и 4В).

[0052] Состав материала характеризовали при помощи энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии (ЭДС, LEO Supra) (Таблица 3 и Фигуры 4А и 4В).

[0053] Таблица 3 показывает, что оба магнита изготовлены из одинаковых элементов, но с различным соотношением элементов. Согласно рентгеновской дифрактограмме, первый образец (Фиг. 4А) представляет собой полностью кристаллический материал со средним размером кристаллов примерно 70 нм, тогда как второй (Фиг. 4В) состоит из нанокристаллов размером примерно 5 нм.

[0054] Все основные пики на Фигуре 4А хорошо соответствуют $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и $\text{NdPrFe}_{14}\text{B}$ (их пики имеют почти одинаковое положение), а остальные пики соответствуют Dy_2O_3 , который составляет всего несколько процентов. Согласно результатам ЭДС (Таблица 3), две основные фазы в образце 1 имеют одинаковое количество. На Фигуре 4В наблюдались пики $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (или $\text{NdPrFe}_{14}\text{B}$), но относительно небольшие. Обнаружены соединения, показанные над основными пиками на Фигуре 5В, представленные также в Таблице 3.

Термодинамические расчеты.

[0055] Расчеты энергии Гиббса проводили при помощи компьютерной программы на основе стандартных значений для чистых веществ [11]. Энергия Гиббса (ΔG) в диапазоне температур 373–773 К показана в Таблице 4 для реакций хлорирования газообразным хлором.

Таблица 4. Энергия Гиббса (ΔG), рассчитанная для высокотемпературной обработки использованных магнитов.

N	Реакция	Температура, К			
		473	573	673	773
		ΔG , кДж/моль			
1	$\text{Fe (ТВ)} + 1,5 \text{ Cl}_2 (\text{Г}) \Rightarrow \text{FeCl}_3 (\text{ТВ})$	-295,8	-275,9	-263,0	-251,3
2	$\text{Fe (ТВ)} + 1,5 \text{ Cl}_2 (\text{Г}) \Rightarrow \text{FeCl}_3 (\text{Г})$	-242,3	-240,5	-238,6	-236,6
3	$\text{Nd (ТВ)} + 1,5 \text{ Cl}_2 (\text{Г}) \Rightarrow \text{NdCl}_3 (\text{ТВ})$	-923,4	-899,4	-875,8	-852,7
4	$\text{B (ТВ)} + 1,5 \text{ Cl}_2 (\text{Г}) \Rightarrow \text{BCl}_3 (\text{Г})$	-379,1	-374,1	-369,0	-364,0
5	$\text{Pr (ТВ)} + 1,5 \text{ Cl}_2 (\text{Г}) \Rightarrow \text{PrCl}_3 (\text{ТВ})$	-937,1	-913,0	-889,3	-866,0
6	$\text{Dy (ТВ)} + 1,5 \text{ Cl}_2 (\text{Г}) \Rightarrow \text{DyCl}_3 (\text{ТВ})$	-863,3	-836,3	-809,6	-783,2
7	$\text{Dy}_2\text{O}_3 (\text{ТВ}) + 3 \text{ Cl}_2 (\text{Г}) = 2\text{DyCl}_3 (\text{ТВ}) + 1,5 \text{ O}_2 (\text{Г})$	394,9	372,1	349,7	327,8
8	$\text{Ce (ТВ)} + 1,5 \text{ Cl}_2 (\text{Г}) \Rightarrow \text{CeCl}_3 (\text{ТВ})$	-934,5	-910,4	-886,7	-863,5

ТВ – твердое, Г – газ

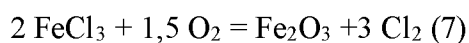
[0056] В условиях спекания энергия Гиббса реакций (1 – 6, 8) была сильно отрицательной в широком диапазоне температур, включая интересующий диапазон 573-673 К, с наиболее отрицательным значением $\Delta G = - (800-900)$ кДж/моль для реакций (3 и 5). Так, можно ожидать наибольшей вероятности реакций (1 – 6, 8) сразу же после подачи газообразного хлора. Диспрозий присутствовал в магнитах в виде добавки в форме оксида Dy_2O_3 и не реагировал с хлором (реакция 7 из Таблицы 4).

Методика эксперимента.

[0057] Спекание неодимового магнита с газообразным хлором проводили в лабораторной печи с контролируемой температурой при 400 °С: время спекания составляло 2 часа. Лабораторная установка описана на Фигуре 9.

[0058] Кусочки (30-40 мм) неодимового магнита (как есть, без размагничивания, дробления и размола) помещали в печь в тигле из стекла Ругех. Перед нагреванием кварцевый реактор промывали потоком азота 100 мл/мин, после чего печь нагревали до заданной температуры и снова пропускали поток азота 100 мл/мин. Газообразный хлор подавали в реактор после достижения последним заданной температуры. Все элементы (железо, неодим, празеодим и бор) хлорировали в соответствии с реакциями (1 – 6, 8) из Таблицы 4. Оксид диспрозия Dy_2O_3 не реагировал с хлором (реакция 7 из Таблицы 4).

[0059] Хлориды железа и бора сублимировались (температура кипения $FeCl_3$ составляет 316 °С, температура кипения BCl_3 составляет -107 °С), а хлориды редкоземельных металлов оставались в оставшемся клинкере (температура кипения $NdCl_3$ составляет 1600 °С, температура кипения $PrCl_3$ составляет 1710 °С). Хлориды редкоземельных металлов и Dy_2O_3 образовывали твердый порошкообразный клинкер (температура плавления $NdCl_3$ составляет 758 °С, температура плавления $PrCl_3$ составляет 786 °С, температура плавления Dy_2O_3 составляет 2408 °С). В верхнюю часть реактора вводят воздух для окисления хлорида железа в соответствии с реакцией (7):



[0060] В реакции (7) выделяется хлор, который можно возвращать в опытную или промышленную установку на стадию хлорирования, таким образом можно обеспечить циркуляцию газообразного хлора.

[0061] После охлаждения в потоке азота тигель извлекали из печи и разбивали. Готовый продукт (твердый клинкер $NdCl_3$ - $PrCl_3$) взвешивали и анализировали при помощи XRD и ЭДС. Смесь хлорида железа и оксида железа собирали из верхней части реактора и анализировали при помощи XRD и ЭДС.

[0062] Состав материала характеризовали при помощи энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии (ЭДС, LEO Supra) (Фигуры 10А-10В и Таблица 5).

Таблица 5. Состав неодимового клинкера (% масс.).

Образец	Железо	Неодим	Празеодим	Диспрозий
1	0,4	56,3	26,3	9,1
2	0,4	59,0	32,2	1,5

[0063] Полученные хлориды редкоземельных металлов легко можно переработать путем электролиза расплавленных солей с получением редкоземельных металлов [12-13].

[0064] Количественный фазовый анализ рентгеновских дифрактограмм сублиматов (Фигура 11А) показал, что были получены две кристаллические железосодержащие фазы (гематит Fe_2O_3 и оксихлорид железа (III) FeOCl), с преобладанием гематита (Фигура 11В).

Список цитируемых материалов.

1. Asabe, K.; Saguchi, A.; Takahashi, W.; Suzuki, R. O.; Ono, K. Recycling of rare earth magnet scraps: Part I carbon removal by high temperature oxidation. *Materials Transactions*. 2001, 42, 2487–2491.
2. Saguchi, A.; Asabe, K.; Takahashi, W.; Suzuki, R. O.; Ono, K. Recycling of rare earth magnet scraps Part III carbon removal from Nd magnet grinding sludge under vacuum heating. *Materials Transactions*, 2002, 43, 256–260.
3. Sherdan, R. S.; Sillitoe, R.; Zakotnik, M.; Harris, I. R.; Williams, A. J. Anisotropic powder from sintered NdFeB magnets by HDDR processing route. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2012, 324, 63–67.
4. Sato, N.; Wei, Y.; Nanjo, M.; Masanori, T. Recovery of samarium and neodymium from rare earth magnet scraps by fractional crystallization method. *Metallurgical Review of MMIJ* 1998, 15, 1–13.
5. Itakura, T.; Sasai, R.; Itoh, H. Resource recovery from Nd-Fe-B sintered magnet by hydrothermal treatment. *Journal of Alloys and Compounds*. 2006, 408–412, 1382–1385.
6. Masahiro Itoh, koji Muira, Ken-ichi Machida. Novel rare earth recovery process on Nd–Fe–B magnet scrap by selective chlorination using NH_4Cl . *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 477, 484-487.

7. Tetsuya Uda. Recovery of Rare Earths from Magnet Sludge by FeCl_2 . Materials Transactions, 2002, 43, 1, 55-62.
8. Sakae Shirayama, Tory H. Okabe. Selective Extraction and Recovery of Nd and Dy from Nd-Fe-B Magnet Scrap by Utilizing Molten MgCl_2 . Metallurgical and Materials Transactions B. 2018, 49B, 1067-1077.
9. Yuuki Mochizuki, Naoto Tsubouchi, Katsuyasu Sugawara. Selective Recovery of Rare Earth Elements from Dy containing NdFeB Magnets by Chlorination. ACS Sustainable Chemistry & Engineering. 2013, 1, 655–662.
10. Baibekov M.K., Popov V.D., Cheprakov I.M. TiCl_4 production. Moscow, Metallurgia, 1987, 128.
11. E. T. Turkdogan, Physical Chemistry of High Temperature Technology, Academic Press, 1980.
12. Y. Kamimoto, T. Itoh, G. Yoshimura, K. Kuroda, T. Hagio, R. Ichino. Electrodeposition of rare-earth elements from neodymium magnets using molten salt electrolysis. Journal of Material Cycles and Waste Management (2018) 20:1918–1922
13. H. Vogel, B. Friedrich. Development and Research Trends of the Neodymium Electrolysis – A Literature Review. European Metallurgical Conference, Düsseldorf. Proceedings of EMC 2015. 1-13.

[0065] В то время, как были проиллюстрированы и описаны некоторые особенности настоящего изобретения, специалисту в данной области техники теперь будет понятно множество модификаций, замещений, изменений и эквивалентов. Следовательно, понятно, что прилагаемая формула изобретения предназначена охватывать все такие модификации и изменения, соответствующие точной сущности настоящего изобретения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ извлечения по меньшей мере одного редкоземельного металла из ферромагнитного сплава, включающий:
 - (a) проведение реакции ферромагнитного сплава с по меньшей мере одним хлорсодержащим газом с получением летучего железосодержащего хлоридного продукта и нелетучего хлорида по меньшей мере одного редкоземельного металла;
 - (b) подачу воздуха к указанному летучему железосодержащему хлоридному продукту с обеспечением окисления железосодержащего хлоридного продукта до оксида железа;
 - (c) отделение указанного продукта оксида железа от нелетучего хлорида по меньшей мере одного редкоземельного металла;
 - (d) охлаждение указанного отделенного нелетучего хлорида по меньшей мере одного редкоземельного металла;
 - (e) электролиз указанного охлажденного нелетучего хлорида по меньшей мере одного редкоземельного металла;с извлечением указанного по меньшей мере одного редкоземельного металла.
2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что перед проведением реакции ферромагнитного сплава с по меньшей мере одним хлорсодержащим газом на стадии (a), необязательно, проводят предварительную обработку ферромагнитного сплава растрескиванием с получением порошкообразного сплава при помощи обработки растрескиванием под действием атомарного водорода.
3. Способ по п. 2, отличающийся тем, что растрескивание проводят при комнатной температуре.
4. Способ по любому из пп. 1 – 3, отличающийся тем, что указанный по меньшей мере один редкоземельный металл выбран из церия (Ce), диспрозия (Dy), эрбия (Er), европия (Eu), гадолиния (Gd), гольмия (Ho), лантана (La), лютеция (Lu), неодима (Nd), празеодима (Pr), прометия (Pm), самария (Sm), скандия (Sc), тербия (Tb), тулия (Tm), иттербия (Yb) и иттрия (Y).
5. Способ по любому из пп. 1 – 4, отличающийся тем, что реакцию на стадии (a) проводят при температуре между 400 °C и 450 °C.

6. Способ по любому из пп. 1 – 5, отличающийся тем, что по меньшей мере один хлорсодержащий газ в реакции на стадии (а) присутствует в количестве 0,5 – 2,0 кг хлора на 1 кг ферромагнитного сплава.
7. Способ по любому из пп. 1 – 6, отличающийся тем, что подачу воздуха к летучему железосодержащему хлоридному продукту на стадии (b) осуществляют в количестве 0,5 – 2,0 кг воздуха на 1 кг летучего железосодержащего хлоридного продукта.
8. Способ по любому из пп. 2 – 7, отличающийся тем, что обработку путем растрескивания под действием атомарного водорода проводят при помощи электролиза.
9. Способ по п. 8, отличающийся тем, что указанный электролиз проводят с применением первого электрода (катода) из меди, никеля, стали, титана или их комбинации; и второго электрода (анода) из свинца, никеля, стали или их комбинации.
10. Способ по любому из пп. 2, 3, 8, 9, отличающийся тем, что ферромагнитный сплав присоединен к указанному первому электроду (катоде).
11. Композиция по меньшей мере одного редкоземельного металла, полученная способом по любому из пп. 1 – 10.

ИЗМЕНЁННАЯ ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

для перевода международной заявки на региональную стадию рассмотрения
в ЕАПВ, от 28.03.2023 г.

1. Способ электролитического растрескивания ферромагнитного сплава под действием атомарного водорода, включающий проведение электролитической реакции путем обеспечения приложенного потенциала между анодом и катодом, получение атомарного водорода на катоде, при котором ферромагнитный сплав разрушается атомарным водородом с получением порошкообразного ферромагнитного сплава.
2. Способ по п. 1, в котором электролитическое растрескивание под действием атомарного водорода проводят при комнатной температуре.
3. Способ по пп. 1 или 2, в котором катод содержит медь, никель, сталь, титан или их комбинации.
4. Способ по любому из пп. 1-3, в котором анод содержит свинец, никель, сталь или их комбинации.
5. Способ по любому из пп. 1-4, в котором ферромагнитный сплав присоединен к катоду.
6. Способ извлечения по меньшей мере одного редкоземельного металла из ферромагнитного сплава, включающий предварительную обработку ферромагнитного сплава растрескиванием под действием атомарного водорода в соответствии с любым из пп. 1-5, с последующими стадиями:
 - (а) проведения реакции ферромагнитного сплава с по меньшей мере одним хлорсодержащим газом с получением летучего железосодержащего хлоридного продукта и нелетучего хлорида по меньшей мере одного редкоземельного металла;

(b) подачи воздуха к указанному летучему железосодержащему хлоридному продукту с обеспечением окисления железосодержащего хлоридного продукта до оксида железа;

(c) отделения указанного продукта оксида железа от нелетучего хлорида по меньшей мере одного редкоземельного металла;

(d) охлаждения указанного отделенного нелетучего хлорида по меньшей мере одного редкоземельного металла;

(e) электролиза указанного охлажденного нелетучего хлорида по меньшей мере одного редкоземельного металла;

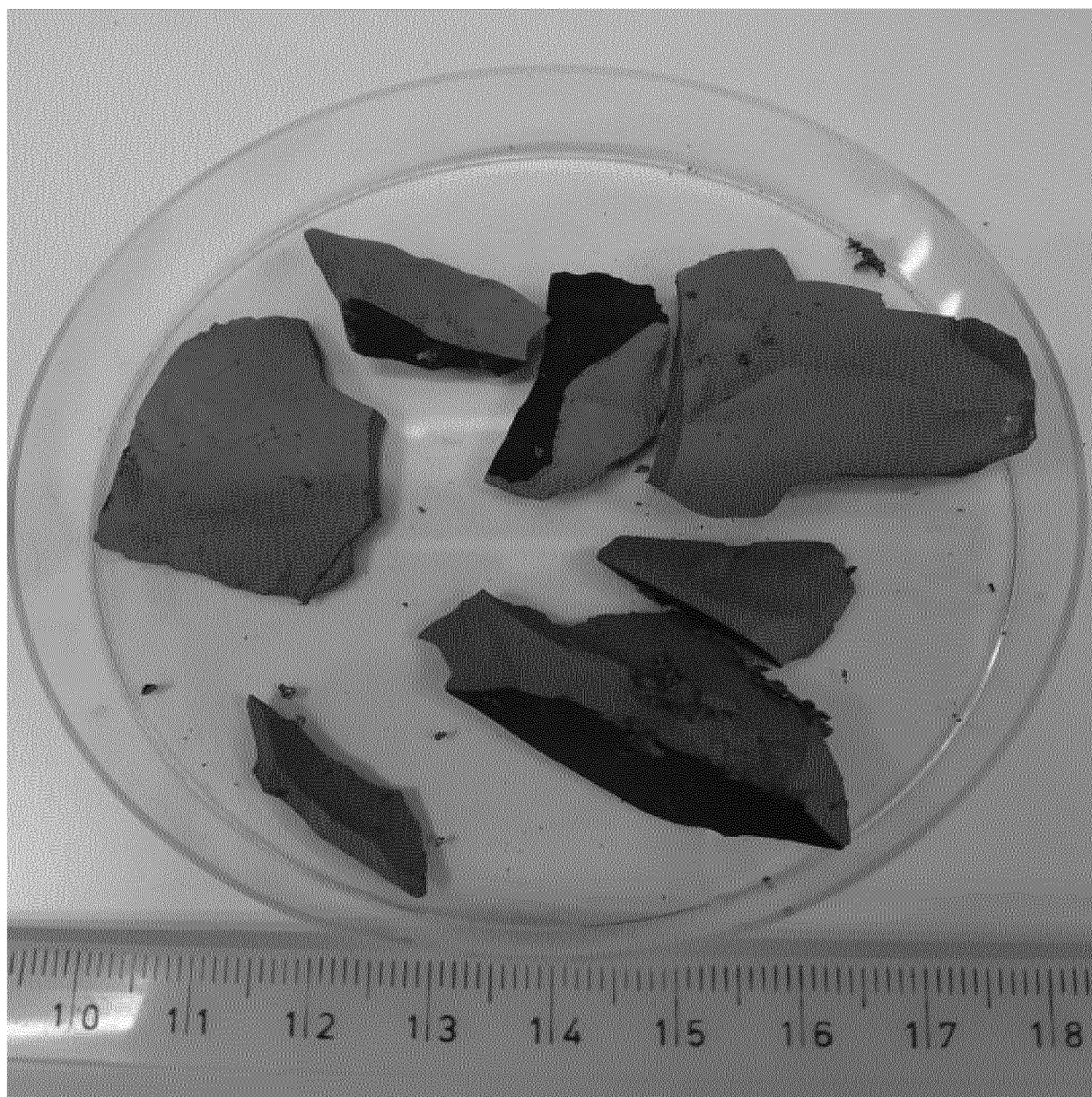
с извлечением указанного по меньшей мере одного редкоземельного металла.

7. Способ по п. 6, в котором реакцию на стадии (a) проводят при температуре между 400 °C и 450 °C.

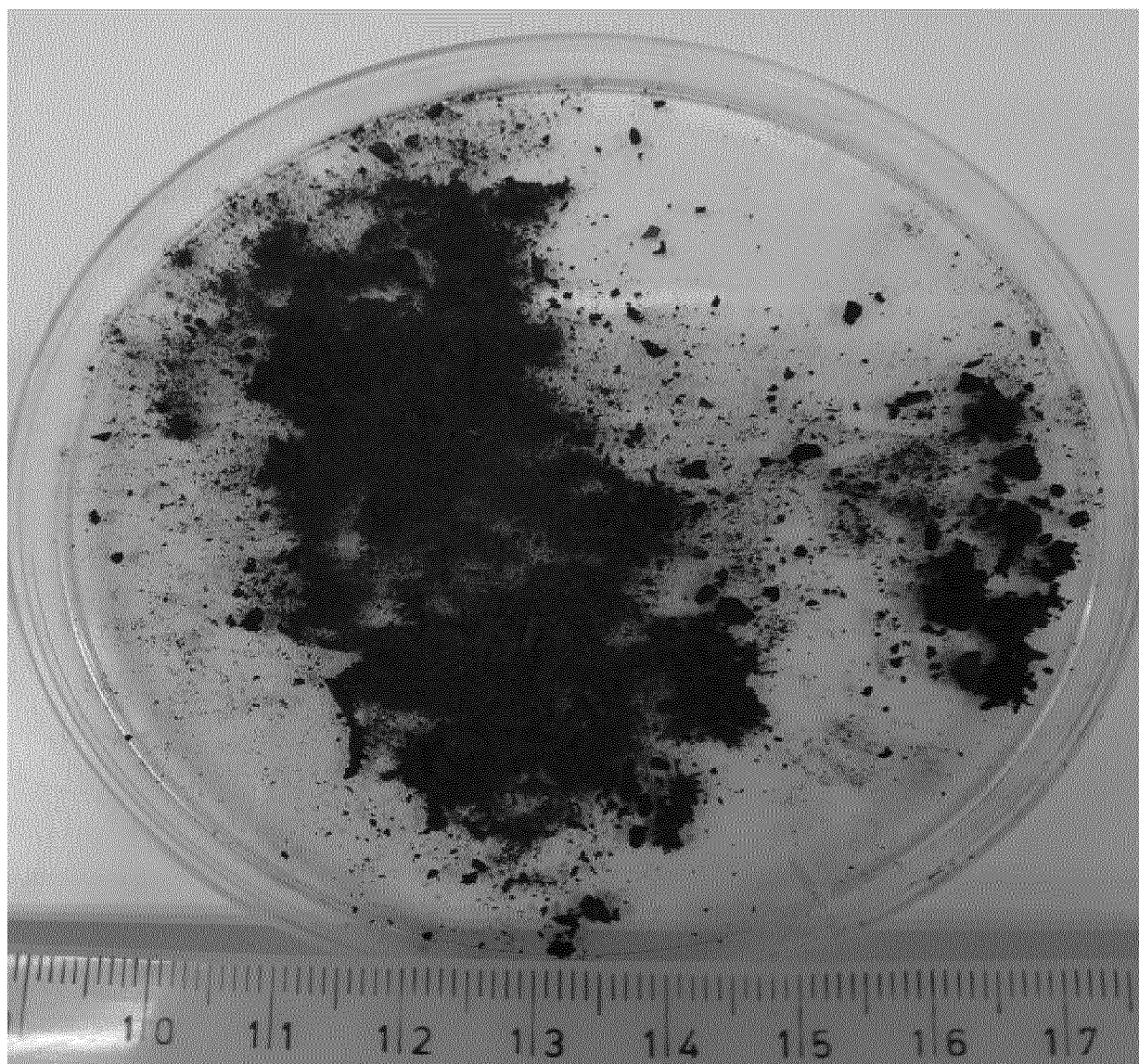
8. Способ по пп. 6 или 7, в котором по меньшей мере один хлорсодержащий газ в реакции на стадии (a) присутствует в количестве 0,5 – 2,0 кг хлора на 1 кг ферромагнитного сплава.

9. Способ по любому из пп. 6-8, в котором подачу воздуха к летучему железосодержащему хлоридному продукту на стадии (b) осуществляют в количестве 0,5 – 2,0 кг воздуха на 1 кг летучего железосодержащего хлоридного продукта.

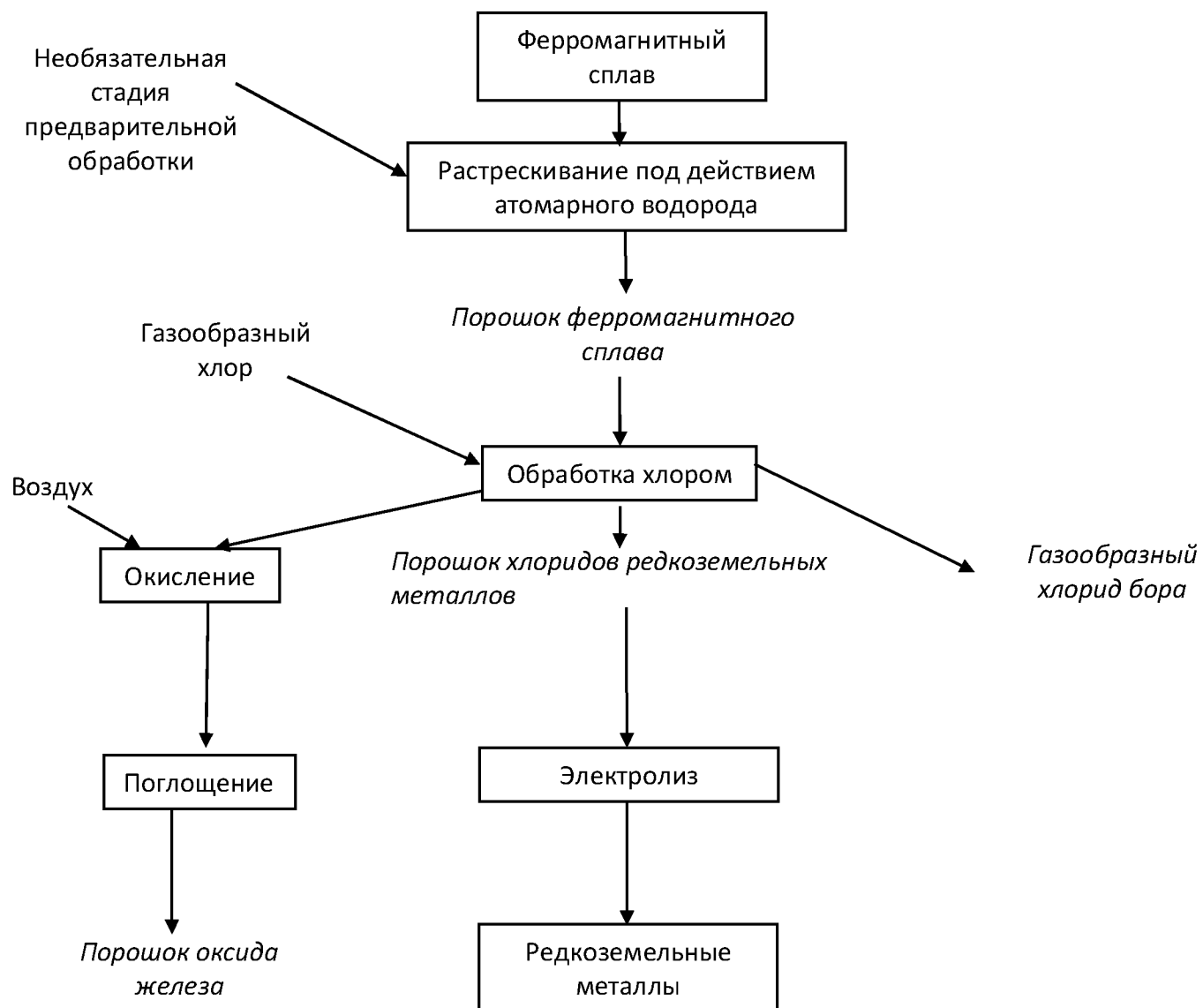
10. Способ по любому из пп. 6-9, в котором указанный по меньшей мере один редкоземельный металл выбран из церия (Ce), диспрозия (Dy), эрбия (Er), европия (Eu), гадолиния (Gd), гольмия (Ho), лантана (La), лютеция (Lu), неодима (Nd), празеодима (Pr), прометия (Pm), самария (Sm), скандия (Sc), тербия (Tb), тулия (Tm), иттербия (Yb) и иттрия (Y).



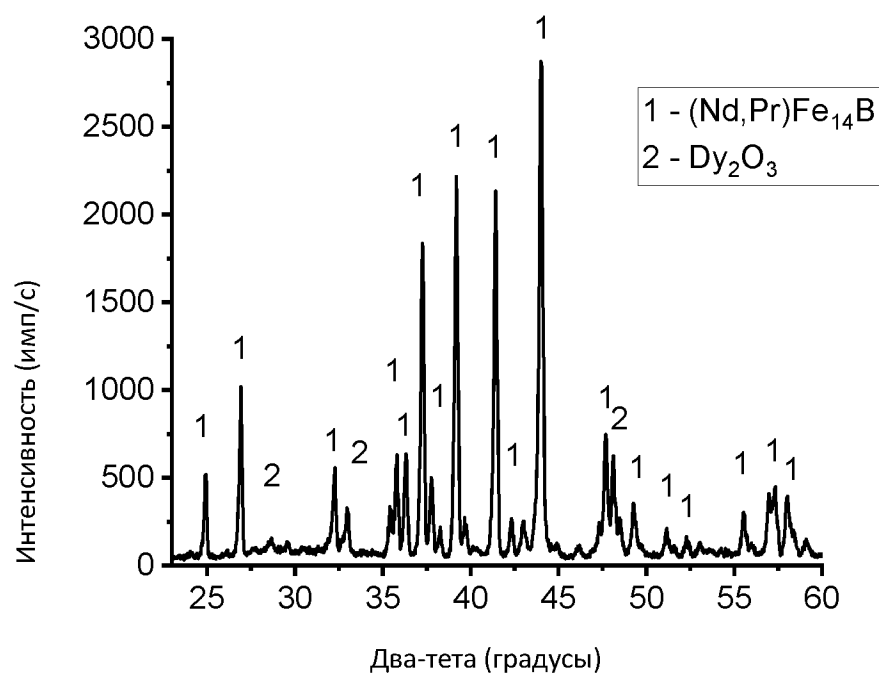
Фигура 1



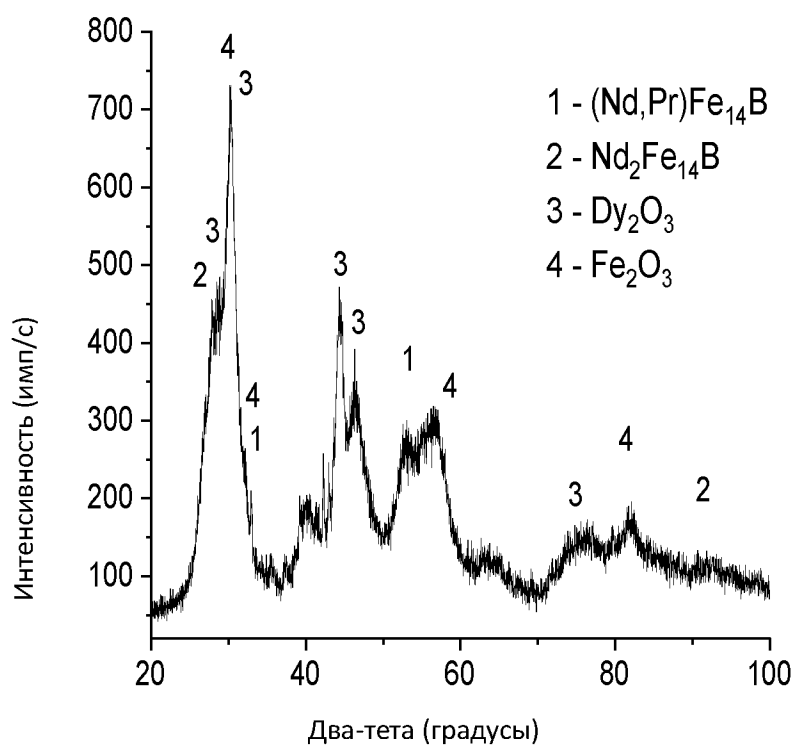
Фигура 2



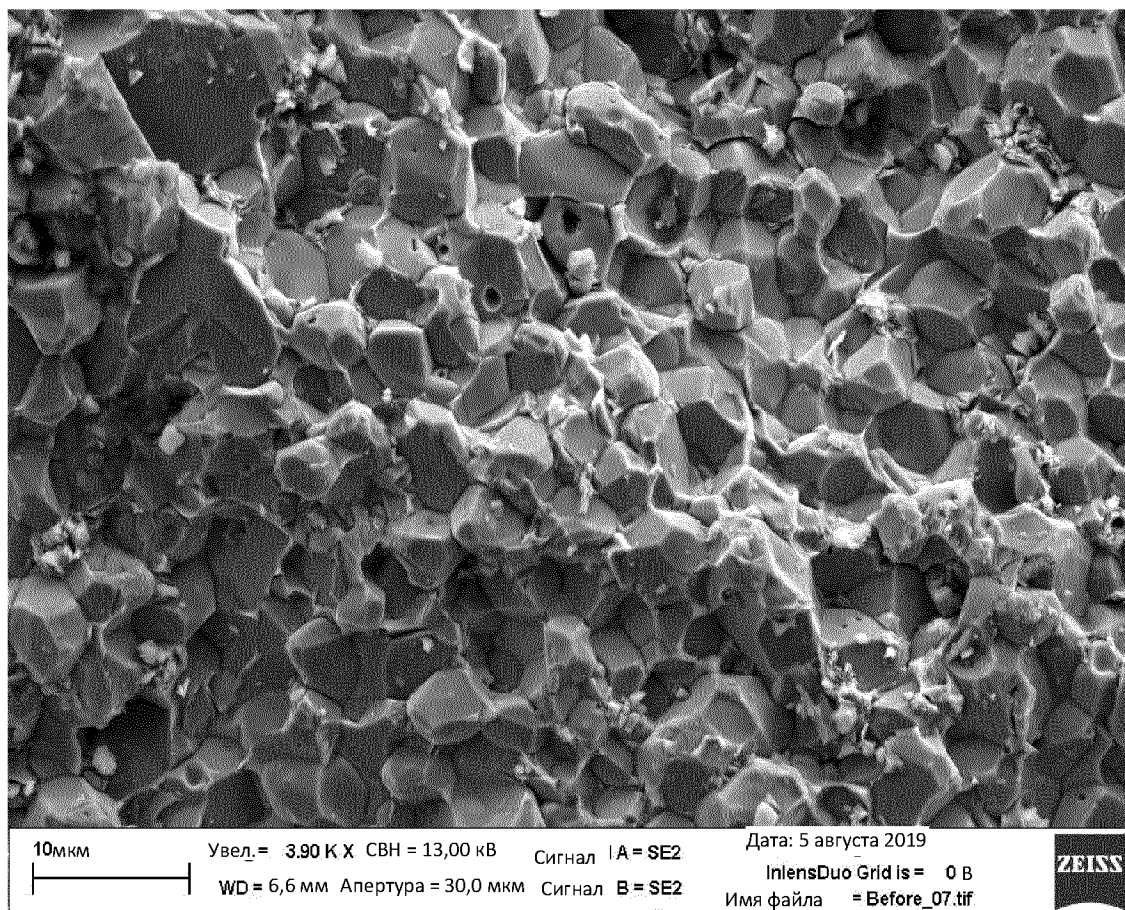
Фигура 3



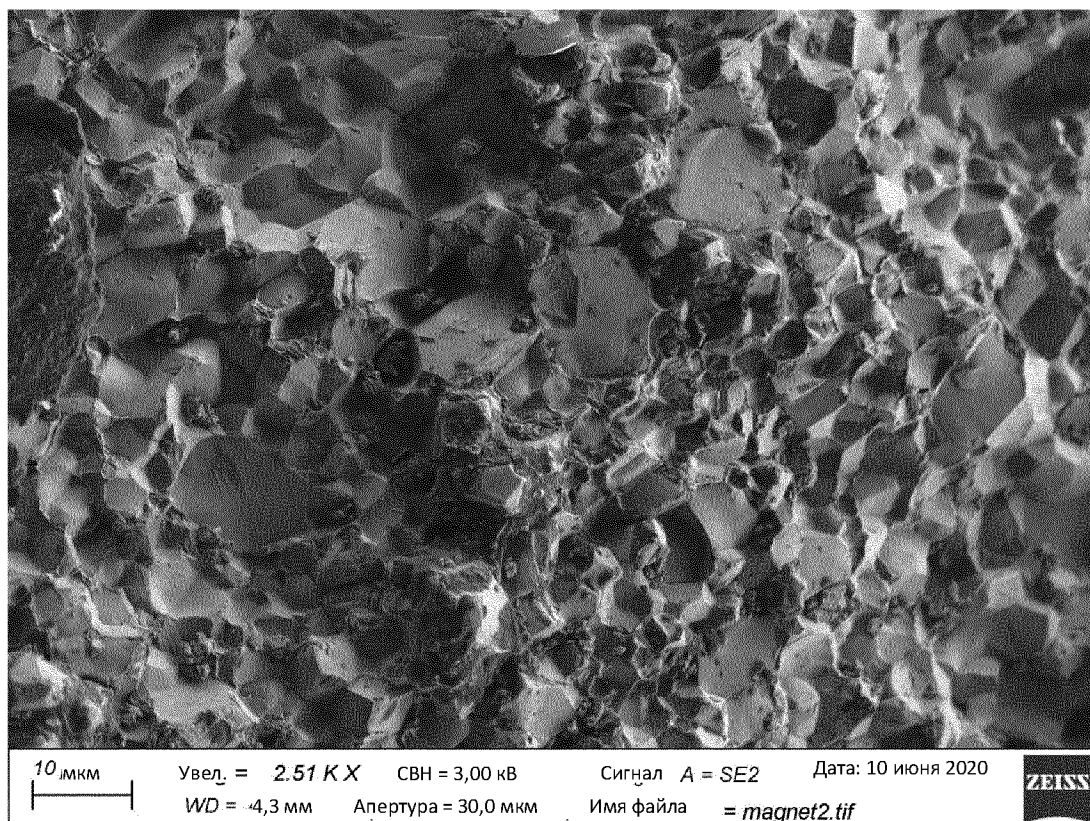
Фигура 4А



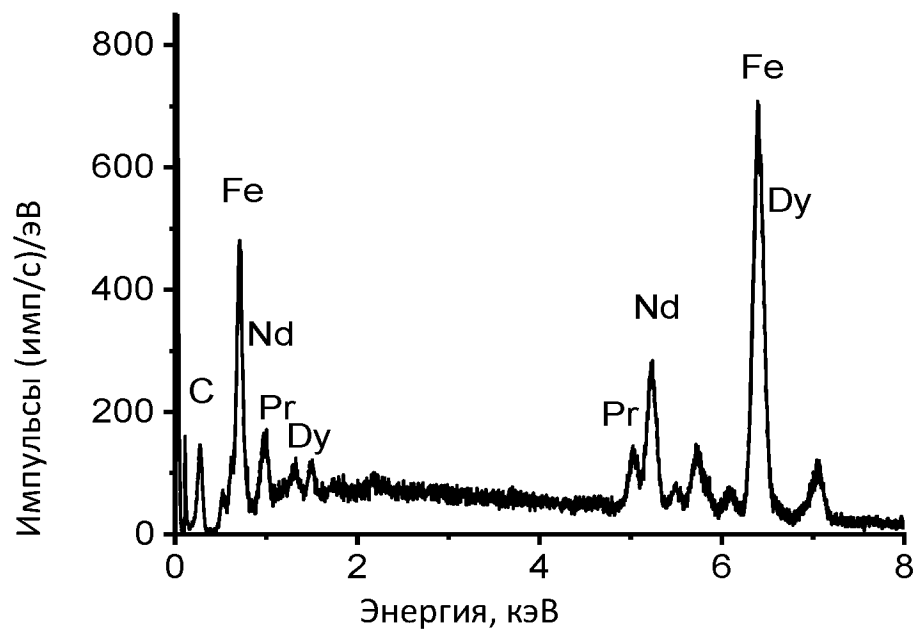
Фигура 4В



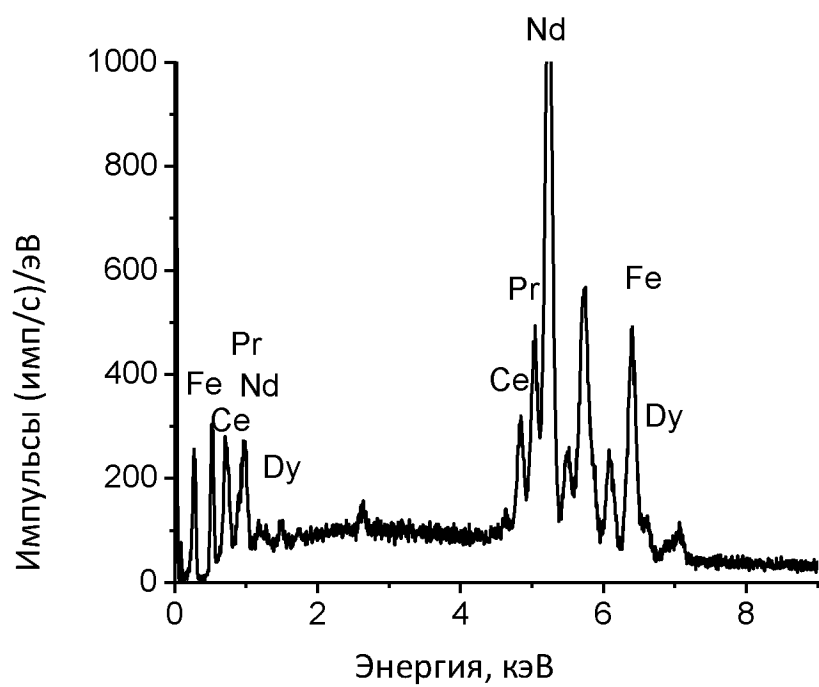
Фигура 5А



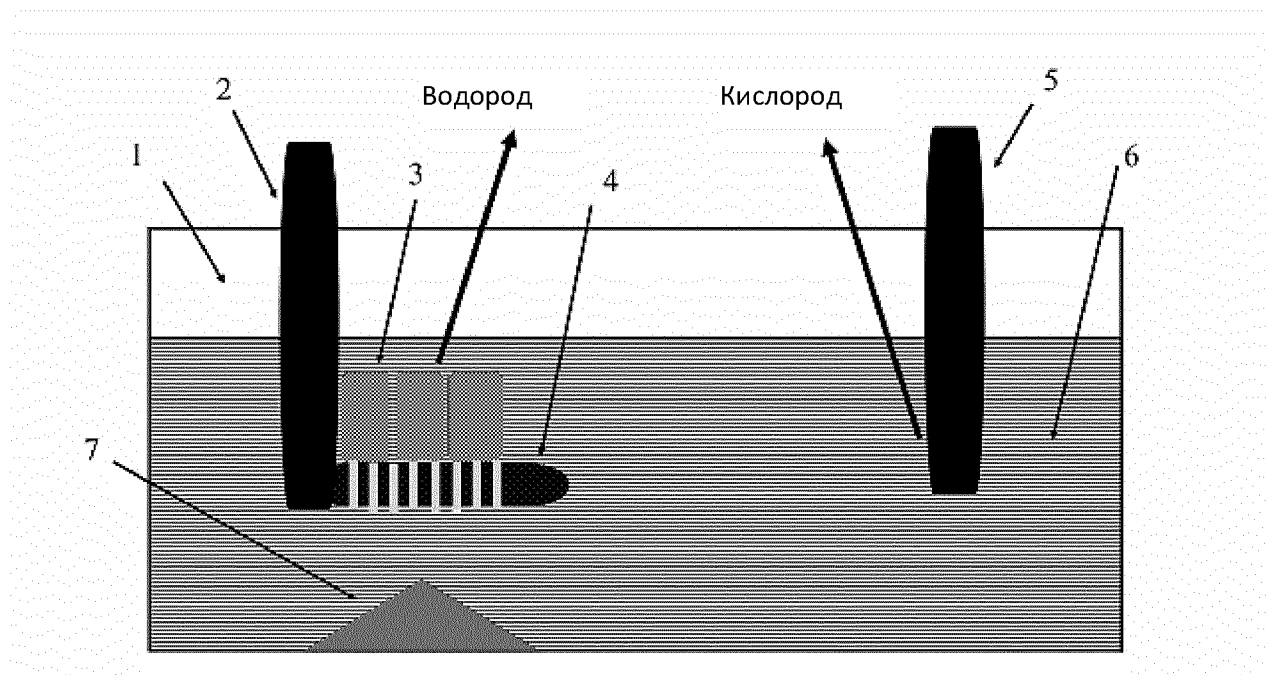
Фигура 5В



Фигура 5С

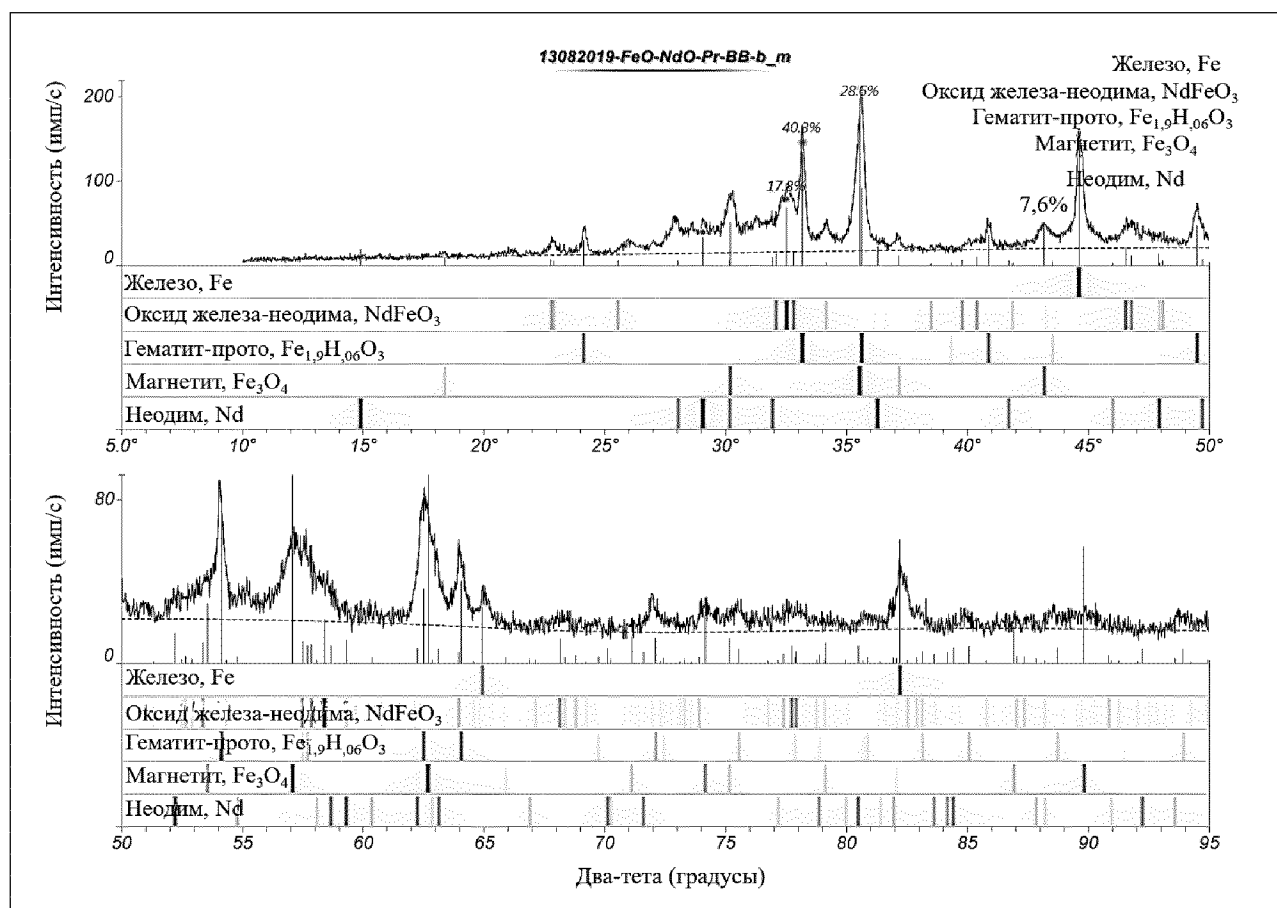


Фигура 5D

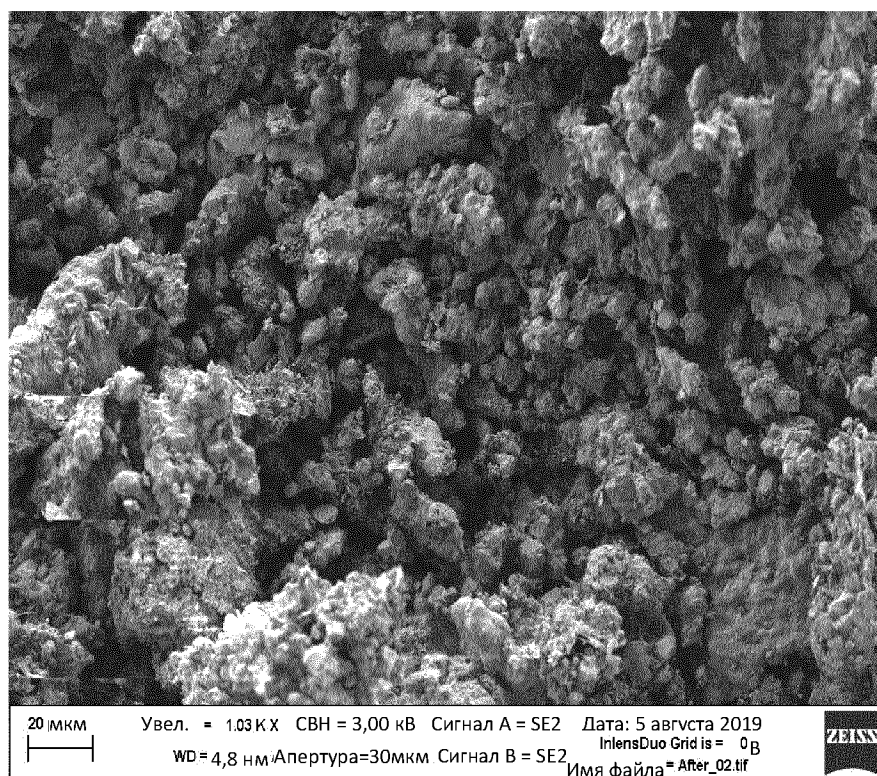


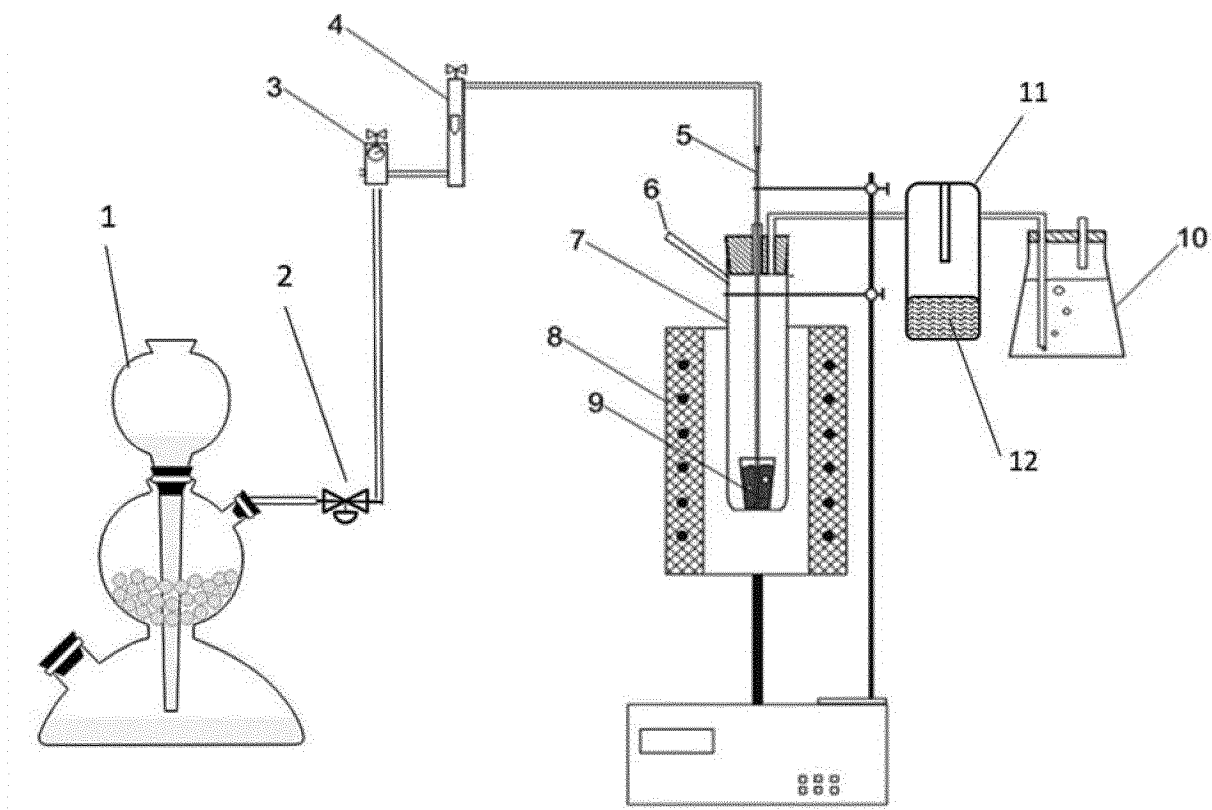
1 – Электролитическая ванна, 2 – Титановый катод, 3 – Кусочки магнита, 4 – Титановая решетка, 5 – Никелевый анод, 6 – Раствор КОН, 7 –Раздробленный магнитный порошок

Фигура 6



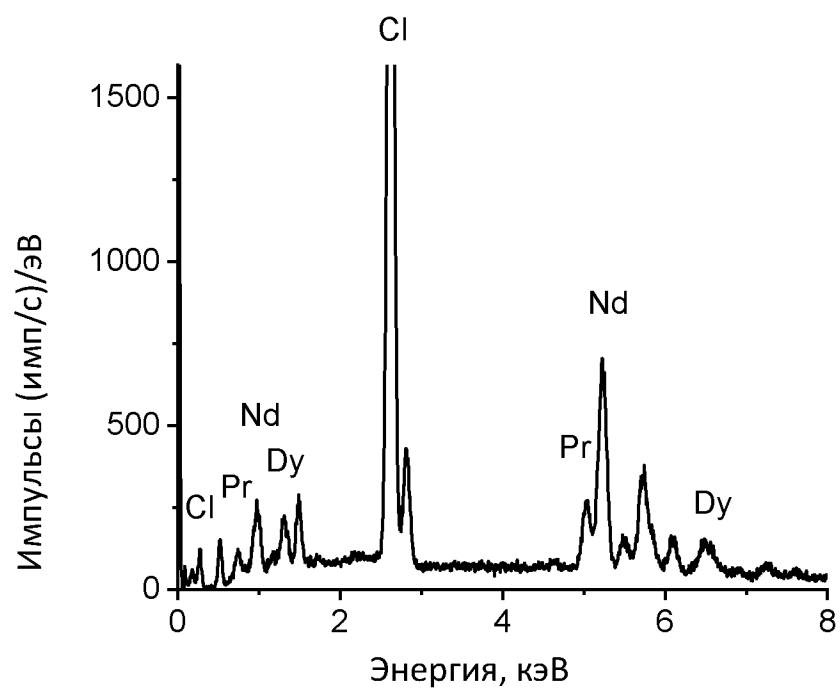
Фигура 7

**Фигура 8**

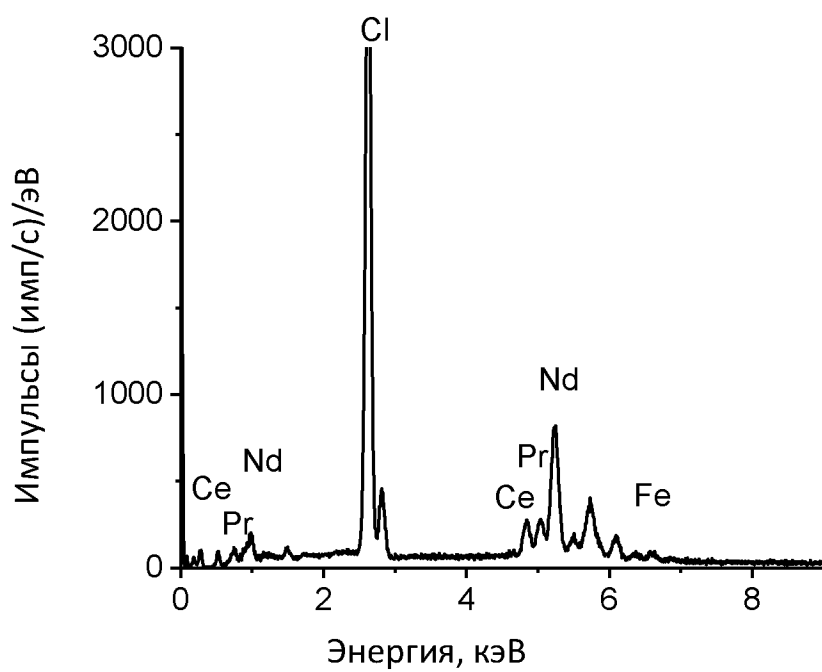


1 – генератор хлора; 2 – газовый кран; 3 – клапан; 4 – расходомер; 5 – трубка для хлора; 6 – место введения воздуха; 7 – кварцевый реактор; 8 – печь с регулятором температуры; 9 – тигель из стекла Ругех; 10 – газоочистительная склянка; 11 – коллектор сублимата, 12 – сублиматы.

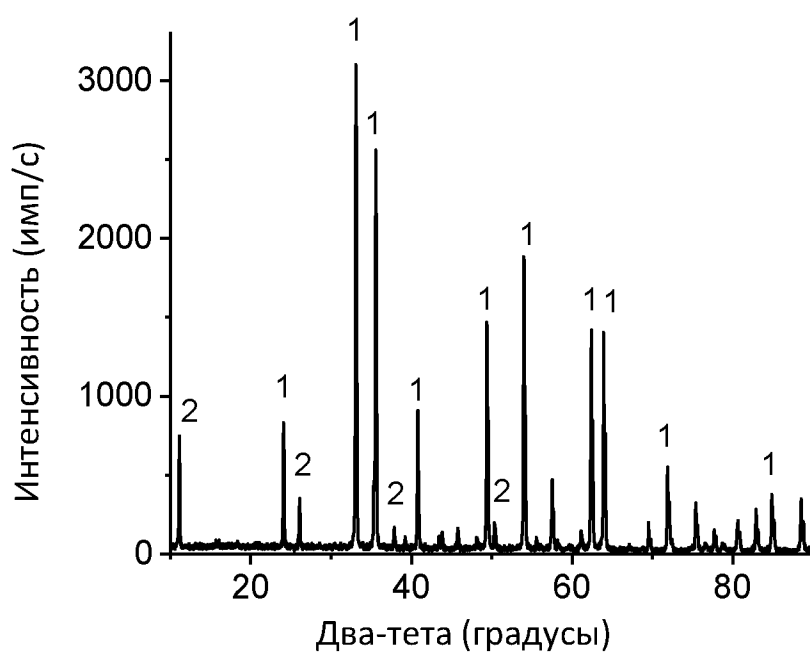
Фигура 9



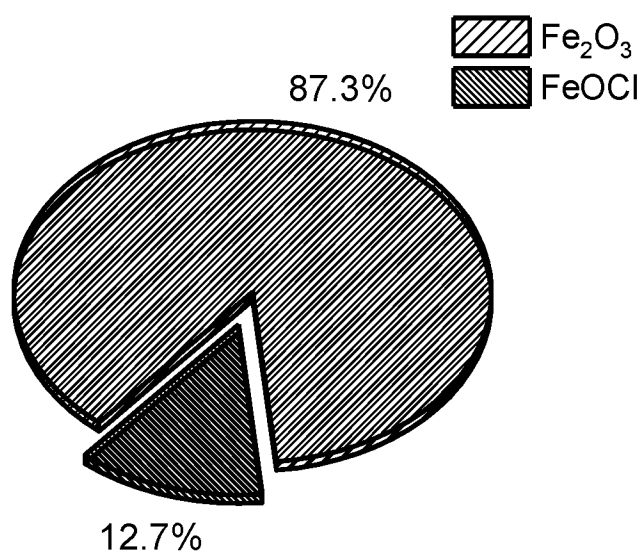
Фигура 10А



Фигура 10В



Фигура 11А



Фигура 11В