

## 1. MINIMALIZÁCIA, ZHODNOCOVANIE A ZNEŠKODŇOVANIE

- GRANULÁT Z RECYKLÁCIE PNEUMATÍK MÔŽE BYŤ LEN POLOTOVAR *h. prof. Ing. František Máteľ, CSc.*
- ANALÝZA POUŽITÝCH ND-FE-B MAGNETOV Z PEVNÝCH DISKOV OSOBNÝCH POČÍTAČOV A MOŽNOSTI ICH PYROMETALURGICKÉHO SPRACOVANIA *Marek Palenčár, Andrea Miškuřová, Anna Kochmanová, Ján Bolek*
- Z KOMUNÁLNEHO ODPADOVÉHO HOSPODÁRSTVA *Kolektív*
- PREHRATÝ SPOR V KAUCI SKLÁDKY TKO UVRHOL SNINU DO PLATOBNEJ NESCHOPNOSTI *Kolektív*
- GUDRÓNY V DEVÍNSKEJ ZAČNÚ ŤAŽIŤ UŽ KONCOM ROKA 2014 *Kolektív*
- NAMIESTO VRACANIA PEŇAZÍ ZA PLYN BY MALA VLÁDA PODPORIŤ ROZVOJ OZE *Ing. Štefan Kuča*
- SLOVENSKO V RÁMCI PROJEKTU TRVALO UDRŽATEĽNÉHO PLÁNOVANIA KAMENIVA RIEŠILO AJ JEHO RECYKLÁCIU *Kolektív*
- BUKÓZA HOLDING INTENZIFIKUJE ČOV A ZNÍŽI EMISIE DO OVZDUŠIA *Kolektív*
- BANKA WOOD & COMPANY OVLÁDLA SPOLOČNOSŤ KOSIT *Kolektív*

## 2. PREDPISY, DOKUMENTY, KOMENTÁRE

- POROVNANIE CIEN PRI RÔZNYCH SPÔSOBOCH NAKLADANIA S KOMUNÁLNYM ODPADOM VO VEĽKEJ BRITÁNII *Ing. Marek Hrabčák*
- EURÓPSKA KOMISIA ODOBRIĽA NOVÝ ZÁKON O ODPADOCH *Kolektív*
- LEGISLATÍVA ODPADOVÉHO HOSPODÁRSTVA SR AJ EÚ SMERUJE K ZMENÁM *Mgr. Peter Jančovič*
- ABY NÁS DNEŠNÉ SKUTKY ZAJTRA NEKOPALI DO ZADKU *Ing. Juraj Špes*
- „HISTORICKÁ DOHODA“ ZNÍŽI POUŽÍVANIE PLASTOVÝCH TAŠIEK V EÚ O TRI ŠTVRTINY *Kolektív*
- ZNEČIŠŤOVANIE PÓDY ODPADMI V ZÁHRADÁCH *Ing. et Ing. Marián Sudzina, PhD., prof. Ing. Miroslava Kačániová, PhD., prof. Ing. Magdaléna Valšíková, PhD.*
- RIZIKÁ ZNEČIŠŤOVANIA VODNÝCH ZDROJOV POĽNOHOSPODÁRSKOU ČINNOSŤOU *Ing. PhDr. Martin Meelen, PhD., Ing. et Ing. Marián Sudzina, PhD., prof. Ing. Miroslava Kačániová, PhD., Ing. Michal Stričík, PhD.*
- SLOVÁCI VYVINULI UNIKÁTNY SYSTÉM ZVÝŠENIA BEZPEČNOSTI PREPRAVY NEBEZPEČNÉHO NÁKLADU *Ing. Štefan Kuča*
- FUNGOVANIE SKUPINY ENVIRONMENTÁLNEHO KRÚŽKU *Ing. Juraj Špes*

## 3. SPEKTRUM

- ENVIROPODUJATIA A PROJEKTY PRE DETI A MLÁDEŽ *Kolektív*
- NAJLEPŠIE ŠKOLY V SÚŤAŽI „NA SKLÁDKY NIE STE KRÁTKII!“ *Mgr. Rudolf Pado*
- V RÁMCI „DETSKÉHO ČINU ROKA“ OCENILI AJ ZBER ODPADU V PRÍRODE ČI STAROSTLIVOSŤ O OPUSTENÝCH PSÍKOV *Kolektív*
- VYHODNOTENIE ÔSMEHO A VYHLÁSENIE DEVIATEHO ROČNÍKA GRANTOVÉHO PROGRAMU „ZELENÉ OÁZY“ *Kolektív*
- NATUR-PACK SA STAL DRŽITEĽOM OSVEDČENIA EMAS *Mgr. Martin Štefánik*
- LIDL V ENVIRONMENTÁLNOH AUDITE VYHOVEL KRITÉRIÁM MEDZINÁRODNÉHO PROJEKTU „ZODPOVEDNÁ SPOLOČNOSŤ“ *Kolektív*
- OCHRANA PRÍRODY MÁ BYŤ VYKONÁVANÁ VO VEREJNOM ZÁJME A NIELEN NA PAPIERI *Kolektív*
- ZAUJÍMAVOSTI ZO ZAHRANIČIA *Kolektív*
- TRBLJETAVÉ PREDMETY NA TRASÁCH VYSOKÉHO NAPÄTIA OBMEDZIA KOLÍZIE SO SŤAHOVAVÝMI VTÁKMI *Kolektív*



epos

ISSN 1335-7806



9 771335 780004

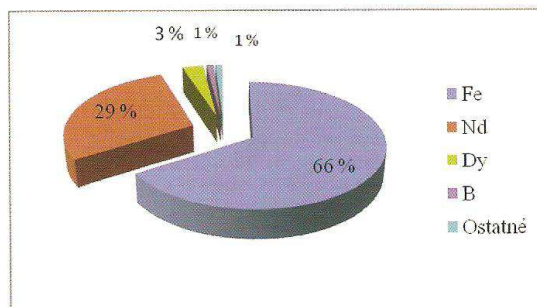
Marek Palenčár<sup>1)</sup>, Andrea Miškufová<sup>1)</sup>, Anna Kochmanová<sup>1)</sup>, Ján Bolek<sup>2)</sup>**ANALÝZA POUŽITÝCH ND-FE-B MAGNETOV Z PEVNÝCH DISKOV OSOBNÝCH POČÍTAČOV A MOŽNOSTI ICH PYROMETALURGICKÉHO SPRACOVANIA****1. ÚVOD**

Potreba substitúcie deficitných surovín je čoraz aktuálnejšou a podľa Európskej komisie už aj alarmujúcejšou otázkou. Európska komisia na základe dôkladnej analýzy surovín (kovov a minerálov), v ktorej posudzovala predovšetkým faktory ako stabilitu produkujúcich krajín, rozčlenenie dodávok a recyklovateľnosť týchto surovín, dospela k záveru, ktorého výsledkom je zoznam 20 kritických surovín pre Európsku úniu. Najväčšie riziko dodávok pritom predstavujú prvky vzácnych zemín (PVZ), medzi ktoré patrí aj neodým.

Najväčším exportérom PVZ a teda aj neodýmu na európsky trh je v súčasnosti Čína. Z tohto uhla pohľadu je preto potrebné hľadať alternatívy získavania neodýmu zo sekundárných surovínových zdrojov. Potenciálny surovínový zdroj predstavujú najmä použité Nd-Fe-B magnety [1].

Najväčší zdroj Nd-Fe-B magnetov v dnešnom, informačnými technológiami ovládanom svete predstavujú vyradené pevné disky z osobných počítačov. Doba používania jedného pevného disku pritom dosahuje v priemere 5 rokov. Štatistické údaje uvádzajú, že ročná celosvetová produkcia pevných diskov sa pohybuje na úrovni približne 600 mil. kusov, pričom jeden pevný disk obsahuje 10 až 20 g Nd-Fe-B zliatiny. To znamená, že ročne sa vyrobí od 6000 do 12 000 ton tejto zliatiny [2].

Podľa dostupných literárnych zdrojov Nd-Fe-B magnet pozostáva zo 66 % železa, 29 % neodýmu, 3 % dysprózia, 1 % bóru (obr. 1) Okrem týchto prvkov sa pre zvýšenie odolnosti voči zvýšeným teplotám pridávajú do zliatiny aj ďalšie prvky. Prídavkom kobaltu (~ 1 %) dochádza k zlepšeniu vlastností pri zvýšených teplotách, ale klesá koercitíva magnetov (schopnosť permanentného magnetu odolávať demagnetizácii externým a tiež vlastným magnetickým poľom). Ďalšími prvkami spôsobujúcimi podobné vlastnosti (pokles koercitívy) môžu byť aj dyspróziu (3 %) a terbium (1 %) [3].



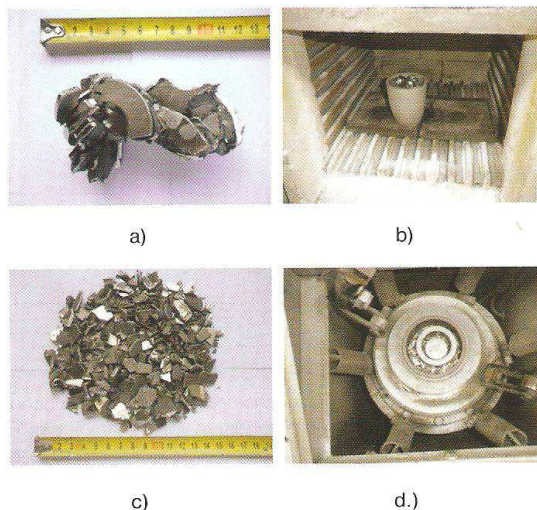
Obr.1: Priemerné zloženie spekaných Nd-Fe-B magnetov [3]

Jednu z možných ciest, ako získať neodým z Nd-Fe-B magnetov, predstavujú pyrometalurgické metódy charakteristické vyššími prevádzkovými teplotami.

Cieľom tohto príspevku je na základe chemickej a mineralogickej analýzy popísať zloženie vzorky použitých Nd-Fe-B magnetov a poskytnúť prehľad o možnostiach pyrometalurgického spracovania použitých Nd-Fe-B magnetov z pevných diskov osobných počítačov.

**2. ANALÝZA POUŽITÝCH ND-FE-B MAGNETOV Z PEVNÝCH DISKOV OSOBNÝCH POČÍTAČOV**

Pre účel charakterizácie (kvantitatívnej a kvalitatívnej) bola použitá vzorka Nd-Fe-B magnetov z pevných diskov osobných počítačov poskytnutá spoločnosťou Peter Bolek – Ekoray, Námestovo. Vzorka o hmotnosti 400 g (obr. 2a) bola podrobená tepelnej demagnetizácii v komorovej peci pri teplote 340 °C (Curieho teplota – obr. 2b) po dobu 30 minút. Následne bola vzorka podrobená drveniu (obr. 2c) a mletiu vo vibračnom mlyne (obr. 2d). V ďalšom kroku bola vzorka pre získanie reprezentatívneho podielu podrobená kvartácii (obr. 2e). Pre stanovenie obsahu prvkov sa použila metóda atómovej absorpčnej spektrometrie (AAS) s využitím spektrometra Varian AA240+. Pre fázovú (mineralogickú) analýzu sa použil práškový difraktometer Panalytical X-Pert Pro. Výsledky chemickej analýzy reprezentatívnej vzorky použitých Nd-Fe-B magnetov z pevných diskov osobných počítačov sú znázornené v tab.1. Výsledky mineralogickej analýzy s využitím software HighScore Plus sú znázornené difraktogramom na obr. 3.



<sup>1)</sup> Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Katedra neželezných kovov a spracovania odpadov, Letná 9, 042 00 Košice, Slovensko  
<sup>2)</sup> Peter Bolek- EKORAY, Miestneho priemyslu 568,029 01 Námestovo

## Analyza použitých Nd-Fe-B magnetov z pevných diskov osobných počítačov...

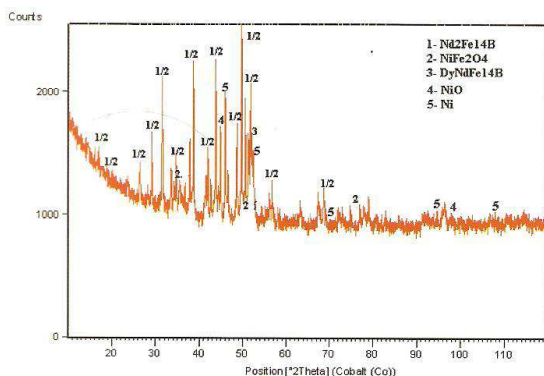


e)

Obr. 2: Postup prípravy vzorky použitých Nd-Fe-B magnetov z pevných diskov osobných počítačov na chemickú a mineralogickú analýzu: a) Vstupná nedemagnetizovaná vzorka; b) demagnetizácia vzorky v komorovej peci (Curieho teplota 340 °C); c) podvrvená vzorka, d) detail mletia podvrvenej vzorky vo vibračnom mlyne, e) príprava reprezentatívnej vzorky kvartáciou

Tab.1: Chemická analýza reprezentatívnej vzorky použitých Nd-Fe-B magnetov z pevných diskov osobných počítačov

Prvok	Nd	Fe	Ni	Co
[%]	28,85	64,76	1,88	1,28



Obr. 3: Difraktogram mineralogickej analýzy reprezentatívnej vzorky Nd-Fe-B magnetov

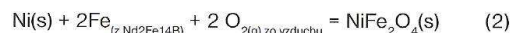
Z dosiahnutých výsledkov chemickej analýzy možno povedať, že analyzovaná vzorka použitých Nd-Fe-B magnetov obsahuje približne 30 % neodýmu, čo je zaujímavý údaj podnecujúci laboratórny výskum pre jeho získavanie.

Z hľadiska fázového zloženia (obr. 2) boli identifikované fázy  $Nd_2Fe_{14}B$ , ktorá predstavuje hlavnú fázu, ďalej fáza Ni, keďže všetky magnety z pevných diskov sú povrchovo upravené (ponikované) a fázy NiO a  $NiFe_2O_4$  vznikli pravdepodobne vplyvom oxidácie a reakcií v tuhom stave pri procese tepelnej

Tab.2: Termodynamické údaje reakcií vzniku NiO a  $NiFe_2O_4$

Reakcia	Teplota demagnetizácie [°C]	$\Delta H$ [kJ]	$\Delta S$ [J.K <sup>-1</sup> ]	$\Delta G$ kJ
(1)	340	-474,604	-178,162	-365,364
(2)	340	-1127,851	-468,615	-840,520

demagnetizácie (pozri reakcie 1 a 2). Rovnako bola identifikovaná aj fáza  $DyNdFe_{14}B$ .



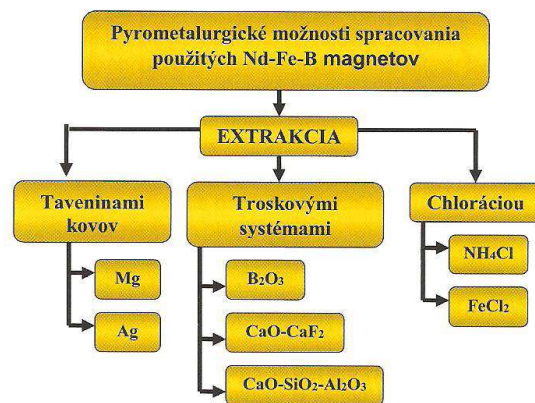
Následujúca kapitola popisuje podrobnejšie možnosti pyrometalurgického spracovania týchto magnetov za účelom získavania neodýmu ako jedného z deficitných PVZ.

### 3. PYROMETALURGICKÉ MOŽNOSTI SPRACOVANIA POUŽITÝCH ND-FE-B MAGNETOV

Pyrometalurgické metódy (vysokoteplotné metódy) sú vyvíjané ako alternatíva k hydrometalurgickým metódam získavania kovov z primárnych alebo sekundárnych surovín.

Niektoré z pyrometalurgických metód spracovania Nd-Fe-B umožňujú priamu extrakciu neodýmu, iné využívajú troskové systémy, pri ktorých sa neodým naviaže do trosky vo forme oxidu a následne je túto trosku potrebné podrobiť napríklad hydrometalurgickému spracovaniu, a posledná uvádzaná skupina metód využíva reaktívne chloračné činidlá na extrakciu Nd z použitých magnetov vo forme chloridov [4].

Na obr. 4 je znázornená schéma principiálnych pyrometalurgických možností spracovania použitých Nd-Fe-B magnetov realizovaných predovšetkým v laboratórnom meradle.

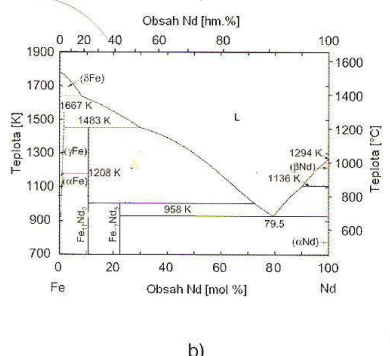
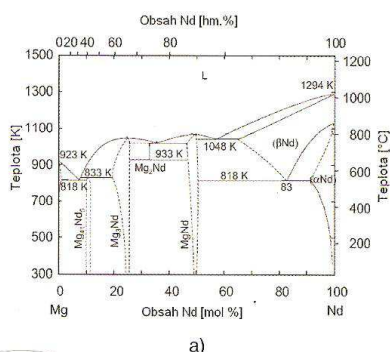


Obr. 4: Schéma možností pyrometalurgického spracovania použitých Nd-Fe-B magnetov

**3.1. EXTRAKCIA ND Z POUŽITÝCH ND-FE-B MAGNETOV ROZTAVENÝMI KOVMÍ**

**3.1.1. Extrakcia pomocou horčička**

Okabe a kol. sa zaoberali extrakciou neodymu z magnetového odpadu. Ako extrakčné činidlo vo svojich experimentoch použili horčič, ktorý vykazuje vysokú chemickú afinitu k neodymu (obr. 5a) a nerozpúšťa sa v železe (obr. 5b). Zároveň vykazuje vysoký tlak pár nad 1073 K (800 °C) a teda transport horčička plynnou fázou je jednoduchý, jeho teplota tavenia je 922 K (649 °C). Na obr. 6a je schematicky znázornené špeciálne extrakčné zariadenie použité v tomto experimente [5].



Obr. 5: Rovnovážne binárne diagramy systémov a) Mg-Nd; b) Fe-Nd [6]

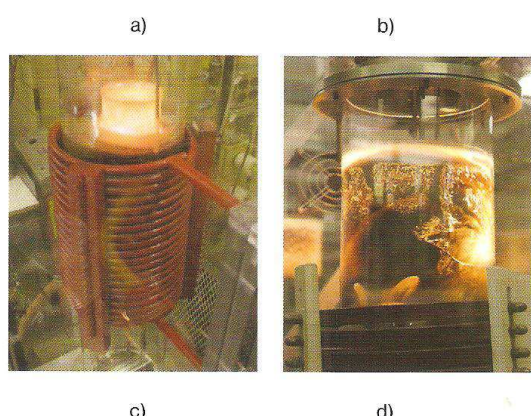
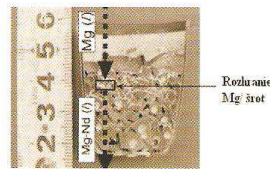
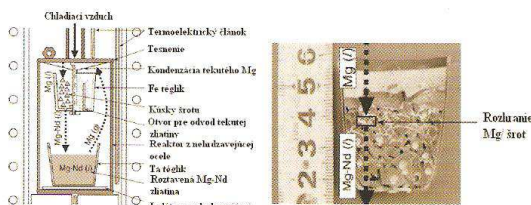
Podvrvené kusky Nd-Fe-B (70 až 250g) magnetovej zliatiny (Fe - 66 hm.%, Nd - 31 hm.%, B - 1 hm. %) boli vložené do fixne upevneného železného téglika so štrbinami o priemere 1 až 2 mm. Lupienky horčička (99,95 % čistota) o hmotnosti 30 až 70 g boli vložené do kelímka z tantalu pre získavanie Nd-Mg zliatiny a tantalový kelímok bol uložený na spodnú časť nerezoového reaktora. Reaktor bol potom utesnený a uložený do elektrickej pece.

Spodná časť nádoby bola podrobená ohrevu na teplotu 1073 až 1299 K (800 až 1026 °C). Súčasne bola podrobená ohrevu aj vrchná časť pece na teplotu 955 až 1027 K (682 až 745 °C). Doba extrakčných experimentov bola v rozmedzí 24 až 72 h.

Horčič umiestnený v spodnej časti reaktora sa vyparoval a potom kondenzoval v jej hornej časti. Skondenzovaný tekutý horčič potom kvapkal do Nd-Fe-B šrotu a reagoval s neodymom za vzniku Nd-Mg roztavenej zliatiny. Takto vzniknutá zliatina bola odvádzaná do tantalového kelímku cez štrbinu v železnom kelímku.

Sledovanými parametrami procesu boli pomer horčička ku odpadu a teplota extrakcie. Za najefektívnejšie podmienky boli stanovené teplota extrakcie 1173 K (900 °C) a pomer horčička ku šrotu 0,5. Pri týchto podmienkach sa získala Mg-Nd zliatina, ktorá je znázornená na obr. 6b). Na obr. 6c) je znázornený detail extrakčného zariadenia použitého na extrakciu Nd pomocou tekutého horčička.

Neodym bol následne získaný odparením horčička z Mg-Nd zliatiny vo vákuu. Týmto spôsobom sa získal neodym o čistote 98 % a horčič o čistote 99 %. Podmienky, pri ktorých bol neodym získaný odparením horčička z Mg-Nd zliatiny však nie sú podrobnejšie popísané [6].



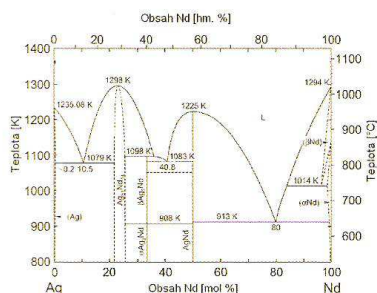
Obr. 6: a) Schéma aparatury pre extrakciu neodymu horčičkom, b) Rozhranie medzi horčičkom a Nd-Fe-B šrotom; c) a d) Detail extrakčného zariadenia použitého na extrakciu Nd pomocou tekutého horčička [5-7]

**3.1.2. Extrakcia pomocou striebra**

Takeda a kol. za zaoberali extrakciou neodymu z magnetového šrotu použitím rozlaveného striebra, z dôvodu jeho vysokej chemickej afinity k neodymu, ako je to zobrazené rovnovážnym binárnym diagramom na obr. 7. Aj keď je tento proces vzhľadom na použitie striebra ako extrakčného činidla ekonomicky náročný, výhodou, podobne ako pri extrakcii horčičkom,

je separácia a opätovné použitie striebra v ďalších procesoch extrakcie, ako je to schematicky znázornené na obr. 8a.

Celý proces extrakcie neodymu pozostával z troch krokov: z extrakcie neodymu použitím roztaveného striebra, zo separácie vzniknutej Ag-Nd roztavenej zliatiny od Fe-B zliatiny a získavania neodymu z Ag-Nd zliatiny vo forme  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  [8].

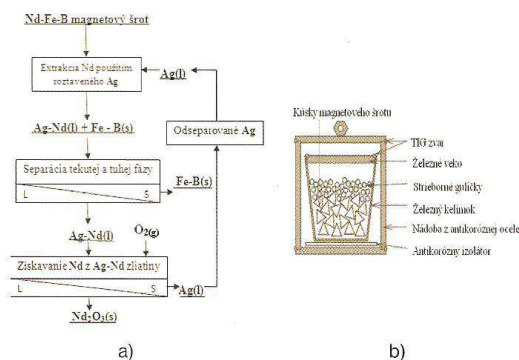


Obr. 7: Rovnovážny binárny diagram systému Ag-Nd [8]

Na obr. 8b je znázornená schéma aparatury použitej v tejto štúdií. Podvrvené kusky šrotu (s obsahom 31 hm. % Nd) spolu s guľičkami striebra (99 %-ná čistota) boli vložené do železného téglika, ktorý bol následne uzavretý železným vekom. Veko bolo ku kelímku privarené TIG zvarom (Tungsten Inert Gas-wolfrámovou elektródou v ochrannom plyne).

Uzavretá nádoba z antikorozynej ocele, do ktorej bol vložený železný téglik, bola potom ohriata v elektrickej peci, v ktorej bola teplota udržiavaná v rozmedzí 1273 až 1573 K (1000 °C až 1300 °C). Pri týchto podmienkach došlo k reakcii medzi šrotom, tvoreným Nd-Fe-B zliatinou a tekutým striebrom, za vzniku Ag-Nd zliatiny.

Táto zliatina bola po ochladení vo vode vložená do téglika z oxidu hlinitého a následne tavená pri teplote 1409 až 1445 K (1136 až 1172 °C) za prístupu vzduchu, čím došlo k oxidácii neodymu a vzniku  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . Roztavené tekuté striebro bolo mechanicky oddelené od vzniknutého  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  [8].



Obr. 8: a) Schéma extrakcie neodymu za použitia tekutého striebra, b) Schéma aparatury použité na extrakciu [8]

### 3.2. EXTRAKCIA ND Z POUŽITÝCH ND-FE-B MAGNETOV POMOCOU TROSKOVÝCH SYSTÉMOV

#### 3.2.1 Troskové systémy na báze $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ a $\text{CaO-CaF}_2$

Yang a kol. získavali prvky vzácnych zemin z neodymových magnetov z vyradených pevných diskov pomocou roztavenej trosky ( $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  a  $\text{CaO-CaF}_2$ ). Pevné disky boli šródrované, po demagnetizácii drvené a triedené, čím sa získal Nd-Fe-B šrot, ktorý bol podrobený analýze a následne bol použitý pre extrakčný experiment.

Samotný experiment extrakcie prvkov vzácnych zemin zo šrotu do roztavenej trosky pozostával z tavenia v komorovej peci. Vzorky šrotu boli spolu s oxidmi zmiešané vo vhodnom pomere a umiestnené do pracovného téglika. Pre experiment sa použil grafitový téglik a téglik vyrobený z oxidu hlinitého. Takto pripravená vzorka sa ohriala v peci s inertnou atmosférou na teplotu 1500 °C, po dobu 3 hodín. Po uplynutí doby tavenia bola vzorka ochladená na teplotu 700 °C rýchlosťou približne 10 °C za minútu, potom bola pec vypnutá a nasledovalo voľné ochladzovanie, až na teplotu okolia.

Téglik sa následne vybral z pece, troska a kov sa oddelili a podrobili prvkovej analýze metódou XRF (röntgenová fluorescenčná analýza), fázovej analýze využitím röntgenovej difrakčnej analýzy a štúdium morfológie bolo realizované SEM analýzou (rastrovacím elektrónovým mikroskopom) [9].

V experimente sa sledovali tri hlavné parametre: zloženie trosky, pomer troskového systému a šrotu a typ šrotu (jemnozrnný, hrubozrnný). Pre extrakciu boli testované dva troskové systémy  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (40 hm. % CaO, 40 hm. %  $\text{SiO}_2$  a 20 hm. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) a  $\text{CaO-CaF}_2$  (35 hm. % CaO a 65 hm. %  $\text{CaF}_2$ ). Termodynamicky sú CaO a  $\text{CaF}_2$  pri podmienkach zvolených v tomto experimente stabilnejšie ako oxidy a fluoridy prvkov vzácnych zemin. Na základe zvolených experimentálnych podmienok sa predpokladalo, že prvky vzácnych zemin sa budú oxidovať a prejdú do trosky, čím dôjde k separácii železa od trosky [9].

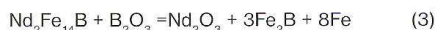
Experimenty extrakcie prvkov vzácnych zemin z Nd-Fe-B šrotu poukázali na to, že obidva troskové systémy sú vhodné pre takmer 100 % extrakciu PVZ (Nd, Pr, a Tb) do trosky. Tým sa získali dva produkty: troska, v ktorej sú nakoncentrované PVZ, a železný ingot. Pre hrubozrnný šrot bola výťažnosť železa do kovej fázy 99 % a pre jemnozrnný šrot 95 až 96 %. Pre dobrú separáciu kovov je nevyhnutné udržiavanie vhodného pomeru Nd-Fe-B šrotu a trosky. Získaná troska s nakoncentrovanými PVZ sa ďalej môže podrobiť kyslému lúhovaniu a následnému získavaniu PVZ vo forme fluoridov, resp. oxidov. Získaná zliatina na báze železa sa môže použiť pre výrobu ocele v hutníckych prevádzkach [9].

#### 3.2.1. Extrakcia pomocou skelnej trosky na báze $\text{B}_2\text{O}_3$

Saito a kol. vo svojej práci navrhli spôsob extrakcie neodymu z odpadových Nd-Fe-B zliatin metódou roztavenej skelnej trosky. Experiment sa realizoval tak, že kusky zliatiny Nd-Fe-B vo forme ingotov sa vložili do BN kelímku spolu s kúskami  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Následne sa zliatina pomaly predohriala tesne nad

teplotu tavenia troskového systému 723 K (450 °C), a potom ochladila na teplotu okolia v peci, ktorá bola naplnená argónom, čím došlo k obaleniu Nd-Fe-B zliatiny oxidom boritým (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Ďalej bola zliatina tavená pri teplote 1650 K (1377 °C) a potom ochladená na teplotu okolia v argónovej atmosfére.

Reakcia medzi zliatinou Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B a oxidom boritým (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) prebiehala podľa rovnice (3):



Výsledky poukázali na to, že Nd-Fe-B zliatina po extrakčnom experimente bola tvorená fázami α-Fe a Fe<sub>2</sub>B a obsahovala menej ako 0,01 hm. % neodymu. Troska, ktorá vznikla po extrakčnom experimente obsahovala 25,8 hm. % neodymu vo forme Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [10].

### 3.3. EXTRAKCIA ND Z POUŽITÝCH ND-FE-B MAGNETOV CHLORÁCIOU

#### 3.3.1. Selektívna chlorácia pomocou NH<sub>4</sub>Cl

Keďže prvky vzácnych zemin tvoria plynné chloridy, je možné ziskávať prvky vzácnych zemin z Nd-Fe-B šrotu aj chloračnou metódou [11].

Itoh a kol. získavali prvky vzácnych zemin z magnetového šrotu selektívnou chloráciou. Na realizáciu experimentu použili komerčne dostupné spekané Nd-Fe-B magnety, ktoré podrobili mletiu na jemný prášok v planetárnom guľovom mlyne. Tento prášok o hmotnosti 1g potom zmiešali s 1g NH<sub>4</sub>Cl a takto pripravenú zmes vložili do trubicového Pyrex reaktora.

Experimenty v tejto štúdii boli realizované v rozmedzí teplôt 523 až 623 K (250 až 350 °C) po dobu 3 až 12 hodín v prúde N<sub>2</sub> (50 ml.min<sup>-1</sup>). Po ukončení experimentov bol získaný prášok podrobený lúhovaniu v destilovanej vode za účelom vylúhovania chloridov vzácnych zemin.

Výsledky experimentov poukázali, že Nd z fázy Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B selektívne zreagoval za vzniku fázy NdCl<sub>3</sub> s výťažnosťou 90 % pri teplote 573 K (300 °C) po dobu 3 hodín za použitia dvojnásobného množstva NH<sub>4</sub>Cl. Princíp selektívnej chlorácie spočíval v rozdieloch štandardnej entalpie medzi RCl<sub>3</sub> (NdCl<sub>3</sub>, DyCl<sub>3</sub>) a FeCl<sub>2</sub>. Železo bolo chlôvané s prvkami vzácnych zemin (Nd, Dy) za vzniku FeCl<sub>2</sub>, ktorý sa správal ako chloračný reagent a ďalej reagoval s prvkami vzácnych zemin za vzniku RCl<sub>3</sub> (NdCl<sub>3</sub>, DyCl<sub>3</sub>) [12]. Správanie sa bóru v procese selektívnej chlorácie nie je v tejto štúdii bližšie popísané. Podmienky a výsledky experimentov sú uvedené v tab. 3.

Tab. 3: Podmienky a výťažnosti PVZ selektívnou chloráciou [12]

Podmienky selektívnej chlorácie		Výťažnosť PVZ [%]
Teplota [K]	Doba [hod]	
573	3	87
573	12	86
623	3	66

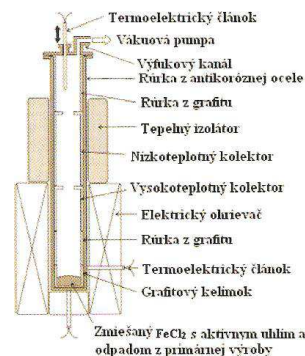
623*	3	90
523	3	73

\* Použitá dvojnásobná množstvo NH<sub>4</sub>Cl

#### 3.3.1. Chlorácia pomocou FeCl<sub>2</sub>

Uda a kol. získavali prvky vzácnych zemin z odpadu, ktorý vzniká pri primárnej výrobe Nd-Fe-B magnetov. Tento odpad obsahuje väčšie množstvo kyslíka, preto je komplikované ho opätovne použiť pre výrobu neodymových magnetov. Odpad z primárnej výroby Nd-Fe-B magnetov, použitý v tomto experimente, bol zložený zo 61,2 hm. % Fe, 24,1 hm. % Nd, 4,5 hm. % Dy a 1 hm. % B [45].

Na tento experiment bola použitá špeciálne zostavená aparatura, ktorá je schematicky znázornená na obr. 9. Táto použitá chloračná metóda spracovania sa líši oproti predchádzajúcej metóde tým, že sa využíva len FeCl<sub>2</sub> ako chloračné činidlo, proces beží pri vyšších teplotách a na oddelenie chloridu neodymitého sa následne nevyužíva hydrometalurgia, ale vákuová destilácia s následnou pyrohydrolyzou.



Obr. 9: Schéma použitej aparatury pre extrakciu neodymu z trosky vznikajúcej pri výrobe Nd-Fe-B magnetov chloráciou [45]

Pred začiatkom experimentu bola atmosféra vo vnútri rúrky z antikorošnej ocele naplnená vysokočistým inertným plynom argónom. Potom bol grafitový kelímok v ktorom bolo vložených a zmiešaných 15 g prášku FeCl<sub>2</sub> (čistota 99,9 %), 1 % aktívneho uhlia (čistota 98 %). 5 g odpadu z primárnej výroby bolo umiestnených do spodnej časti extrakčnej aparatury. Aktívne uhlie bolo použité ako dezoxidáčný reagent. Následne bol grafitový kelímok so vsádzkou ohriaty na teplotu 1073 K (800 °C) a táto teplota bola udržiavaná po dobu 12 hodín. Grafitový kelímok bol potom ohriaty na teplotu 1273 K (1000 °C), čím sa začal proces vákuovej destilácie po dobu 3 hodín. Proces prebiehal podľa reakcie (4):



Výsledky poukázali na to, že týmto spôsobom bolo extrahovaných 96 % neodymu a 94 % dysprózia z odpadu z primárnej výroby Nd-Fe-B magnetov do chloridovej fázy zahriatím s

FeCl<sub>2</sub> a aktívnym uhlím pri teplote 1073 K (800 °C) po dobu 12 hodín. Získané chloridy prvkov vzácnych zemin (NdCl<sub>3</sub> a DyCl<sub>3</sub>) boli následne pyrohydrolyzou konvertované na oxidy prvkov vzácnych zemin (Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ohrevom v peci na teplotu 1273 K (1000 °C) pôsobením prúdu vlhkého vzduchu po dobu 24 hodín [45].

#### 4. ZÁVER

Nd-Fe-B magnety predstavujú v niektorých typoch zariadení nenahradielnú komoditu, pričom sa vo všeobecnosti využívajú ich vysoká hodnota koerčívnej sily (schopnosť permanentného magnetu odolávať demagnetizácii externým a tiež vlastným magnetickým poľom) vzhľadom k ich malým rozmerom, čo nie je možné dosiahnuť napr. pri SmCo, AlNiCo alebo feritových magnetoch. Efektívna recyklácia Nd-Fe-B magnetov v praxi zatiaľ chýba a recyklačné procesy sa študujú iba v laboratórnom meradle.

Pyrometalurgické metódy umožňujú v jednom prípade získavanie neodýmu v kovovom stave, a to extrakciou horčíkom; pri extrakcii striebrom je možné získať neodým len vo forme oxidu Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ďalšími výhodami je napríklad eliminácia produkcie odpadových vôd v prípade použitia horčíka a striebra a opätovné použitie extrakčných činidiel.

Negatívom ostatných pyrometalurgických metód (extrakcia troskovými systémami a B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) je prevod neodýmu do trosky vo forme oxidov a následná potreba druhého stupňa spracovania medziproductov opäť prostredníctvom hydrometalurgie. S tým je zároveň spojená aj vyššia spotreba energie, produkcia tuhých odpadov (troska) a exhalátov.

Chloračné metódy poskytujú relatívne vysoké výťažnosti Nd, avšak v procese je potrebné pracovať s agresívnymi chloridmi a následne chlorid neodýmitý oddeľovať zo zmesi hydrometalurgicky alebo ho konvertovať na oxidy opäť pyrometalurgickým spôsobom.

Získavanie neodýmu z vyradených Nd-Fe-B magnetov sa do blízkej budúcnosti môže stať výzvou (aj pre Slovenskú republiku), na základe ktorej sa v priemyselných podmienkach pri optimálnych parametroch môže tento kov opätovne získavať pri nižších nákladoch a pri environmentálne priateľnejších podmienkach ako pri výrobe z primárnych surovín.

V súčasnosti sa výskum v oblasti získavania neodýmu z použitých Nd-Fe-B magnetov realizuje aj na Katedre neželezných kovov a spracovania odpadov Hutníckej fakulty Technickej univerzity v Košiciach. Doterajšie výsledky sú pozitívne a poukazujú na schodnosť viacerých metód. Na druhej strane je potrebné ďalej sledovať a optimalizovať podmienky získavania prvkov vzácnych zemin a zároveň hľadať nové perspektívne spôsoby recyklácie odpadov s obsahom neodýmu.

#### PodĎakovanie:

Táto práca vznikla v rámci riešenia grantu VEGA MŠ SR 1/0293/14 a za jeho finančnej podpory. Tento príspevok vznikol vďaka podpore v rámci operačného programu Výskum a vývoj pre projekt: Univerzitný vedecký park TECH-

NICOM pre inovačné aplikácie s podporou znalostných technológií, kód ITMS: 26220220182, spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

#### Zoznam použitej literatúry:

- [1] *Critical raw materials for the EU; Report of the Ad-hoc Working group on defining critical raw materials*, [online]. [cit. 2014-10-30]. Dostupné na internete: <[http://ec.europa.eu/enterprise/policies/raw-materials/files/docs/report-b\\_en.pdf](http://ec.europa.eu/enterprise/policies/raw-materials/files/docs/report-b_en.pdf)>
- [2] *Alternative drive train configurations* [online]. [cit. 2014-10-30]. Dostupné na internete: <<http://www.wind-energy-the-facts.org/alternative-drive-train-configurations.html>>
- [3] *KaJ Magnetics: How Neodymium Magnets are Made*; [online]. [cit. 2014-10-30] Dostupné na internete: <<http://www.kjmagnetics.com/blog.asp?p=how-neodymium-magnets-are-made>>
- [4] *Binnemans, K.: Recycling of rare earths: a critical review; Journal of cleaner production xxx (2013) 1-22*
- [5] *Okabe a kol.: Direct extraction and Recovery of neodymium metal from Magnet Scrap; Materials Transactions, Vol.44, No. 4 (2003) pp.798 to 801*
- [6] *Takeda, O.: Phase equilibria of the system Fe-Mg-Nd at 1076 K, and Nd extraction from magnet scraps using molten silver; Journal of Alloys and Compounds 392 (2005) 206-213*
- [7] *DailyTech; Rare Earth recycling*, [online]. [cit. 2014-10-30]. Dostupné na internete: <<http://www.dailytech.com/DOE+Lab+Cooks+Up+Rare+Earth+Recycling+With+Molten+Metals/article29036.htm>>
- [8] *Takeda, O. a kol.: Phase equilibrium of the system Ag-Fe-Nd, and Nd extraction from magnet scrap using molten silver; Journal of Alloys and Compounds 379 (2004) 305-313*
- [9] *Yang, Y. a kol.: Recovery of rare earth elements from EOL permanent magnets with slag extraction; 3rd International Slag Valorisation Symposium, Leuven, 19-20/03/2013*
- [10] *Saito, T. a kol.: The extraction of Nd from waste Nd-Fe-B alloys by the glass slag method; Journal of Alloys and Compounds 353 (2003) 189-193*
- [11] *Binnemans, K.: Recycling of rare earths: a critical review; Journal of cleaner production xxx (2013) 1-22*
- [12] *Itoh, M. a kol.: Novel rare earth recovery process on Nd-Fe-B magnet scrap by elective chlorination using NH<sub>4</sub>Cl; Journal of Alloys and Compounds 477 (2009) 484-487*
- [13] *Uda, T.: Recovery of Rare Earths from Magnet Sludge by FeCl<sub>2</sub>; Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, Sendai 980-8577, Japan*