

УДК 546.65

*Д.В. Севастьянов¹, М.С. Дориомедов¹, И.В. Сутубалов¹, Г.С. Кулагина¹***НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ
В ОБЛАСТИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-1-4-4

По результатам анализа научно-технической литературы выявлены основные направления развития производственных технологий в области редкоземельных металлов. Данные направления включают в себя извлечение редкоземельных металлов из отходов производства и отработанных изделий (флуоресцентных ламп, постоянных магнитов, Ni-MH батарей), а также получение высокочистых редкоземельных элементов. Представлены особенности применяемых технологий и перспективы дальнейшего развития технологических решений в этой области.

Ключевые слова: редкоземельные металлы, тенденции, производственные технологии.

*D.V. Sevastyanov¹, M.S. Doriomedov¹, I.V. Sutubalov¹, G.S. Kulagina¹***DIRECTIONS FOR THE DEVELOPMENT
OF MANUFACTURING TECHNOLOGIES
IN THE FIELD OF RARE EARTH METALS**

Based on the analysis of scientific and technical literature, the main trends in the development of manufacturing technologies in the field of rare-earth metals were revealed. These trends include recovery of rare earths from end-of-life products (fluorescent lamps, permanent magnets, Ni-MH batteries) and industrial waste as well as production of high-purity rare earth metals. The special features of the applied technologies and the further development of technological solutions in this area were presented.

Keywords: rare earth metals, trends, manufacturing technologies.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

Прогресс в редкоземельной индустрии за последние 5–7 лет связан главным образом с ценовым бумом на редкоземельные металлы (РЗМ), который был создан Китаем в 2010 г. в результате ограничения квот на экспорт РЗМ, и затронул почти все области производства, в которых они находят применение. С учетом факта китайской монополии в области поставки РЗМ, многие страны осознали, что в геополитических вопросах и вопросах национальной безопасности необходимо делать ставку на собственные стратегические ресурсы, поэтому активизировали разработку и реализацию национальных программ по развитию отрасли.

В настоящее время вопрос производства РЗМ является крайне важным, в том числе с точки зрения развития современных технологий [1, 2]. Особенно этот вопрос актуален для стран, не имеющих собственных месторождений РЗМ. Для обеспечения надежной поставки редкоземельных металлов многие страны мира развивают инновационные технологии добычи, переработки и извлечения РЗМ.

Данная работа посвящена анализу имеющейся научно-технической литературы по современным технологиям в области редкоземельных металлов. Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 7. «Интерметаллидные материалы» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

Материалы и методы

Авторами на основании изученной научно-технической литературы выявлены наиболее перспективные направления развития производственных технологий в области РЗМ. Выявление перспективных технологий проводили с помощью мониторинга открытых информационных источников (сеть Интернет) и специализированных баз данных (SciFinder, Questel Orbit). Поиск с использованием баз данных SciFinder и Questel Orbit проводили начиная с 2011 г. с использованием ключевых слов rare earth metal, rare earth AND application и т. п.

Результаты

По результатам анализа научно-технической литературы выявлены следующие направления развития производственных технологий в области РЗМ.

Извлечение РЗМ из отходов производства и отработанных изделий

В этой области можно выделить три основных направления:

- переработка люминесцентных ламп;
- переработка постоянных магнитов;
- переработка никель-металлогидридных аккумуляторных батарей [3, 4].

Переработка люминесцентных ламп

Люминесцентные лампы представляют собой газоразрядные источники света, состоящие из стеклянной трубки, заполненной инертным газом и парами ртути и покрытой изнутри тонким слоем порошка трехцветного люминофора, активированного редкоземельными элементами (Y, Eu, Ce, Tb). В среднем компактная люминесцентная лампа состоит из стекла (~88% по массе), металлов (5% по массе), пластика (4% по массе), порошка люминофора (3% по массе) и ртути (0,005% по массе) [3]. Трехцветные люминофоры характеризуются следующим составом: 55% люминофоров красного свечения, 35% люминофоров зеленого свечения, 15% люминофоров синего свечения [5].

В люминесцентных лампах чаще всего применяют пять редкоземельных люминофоров: люминофор красного свечения $Y_2O_3:Eu^{3+}$ (фосфатная и алюминатная системы), люминофоры зеленого свечения $LaPO_4:Ce^{3+}$, Tb^{3+} (фосфатная система), $GdMgB_5O_{10}:Ce^{3+}$, Tb^{3+} (боратная система), $CeMgAl_{11}O_{19}:Tb^{3+}$ (алюминатная система), а также люминофор синего свечения $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ (алюминатная система). Из люминофоров синего свечения также применяется хлорапатит $(Ba,Sr,Ca)_5(PO_4)_3Cl:Eu^{2+}$ (фосфатная система) [6].

Содержание оксидов РЗМ в некоторых трехцветных люминофорах приведено в табл. 1.

Таблица 1

Содержание оксидов РЗМ в некоторых трехцветных люминофорах [5]

Люминофор	Содержание оксидов РЗМ, % (по массе)			
	Y_2O_3	Eu_2O_3	CeO_2	Tb_4O_7
$Y_2O_3:Eu^{3+}$	85,3–93,0	6,8–7,6	–	–
$CeMgAl_{11}O_{19}:Tb^{3+}$	–	–	11,5–15,0	6,2–7,4
$BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$	–	2,0–2,2	–	–

- Существуют три опции, связанные с переработкой люминесцентных ламп [4, 6]:
- непосредственное использование выделенной смеси люминофоров в новой люминесцентной лампе того же типа (недостатки – потеря свойств люминофоров с течением времени вследствие воздействия УФ излучения, сложность очистки от ртути и частиц стекла);
 - разделение смеси люминофоров на отдельные составляющие (недостатки – сложность получения отдельных люминофоров высокой чистоты, процесс разделения может повлиять на размер частиц люминофоров, потеря свойств люминофоров с течением времени вследствие воздействия УФ излучения);
 - извлечение оксидов РЗМ из отработанных ламп.

Опция извлечения оксидов РЗМ из отработанных ламп является наиболее интересной, поскольку она позволяет получать РЗМ высокой чистоты и применять их в других областях. При этом используются традиционные гидрометаллургические процессы, которые применяются при извлечении РЗМ из минерального сырья.

Для извлечения оксидов РЗМ из отработанных люминесцентных ламп их дробят, выделяют редкоземельный люминофор, проводят кислотное выщелачивание люминофора, после чего осуществляют экстракцию и разделение с использованием соответствующих методов. Типовая схема извлечения представлена на рис. 1 [5].

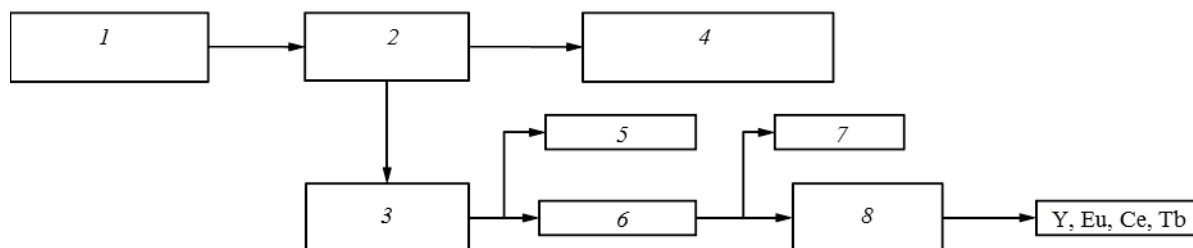


Рис. 1. Типовая схема извлечения РЗМ из отработанных люминесцентных ламп:

1 – отработанная люминесцентная лампа; 2 – демонтаж и разделение на компоненты; 3 – выделенный трехцветный редкоземельный люминофор (включает частицы стекла, стеклянную пыль, а также незначительное количество ртути); 4 – другие материалы (стекло, Hg, Al и т. п.); 5 – щелочное плавление; 6 – кислотное выщелачивание; 7 – экстракция; 8 – химическое осаждение [5]

Демонтаж осуществляется следующим образом. С обоих концов лампы отрезают алюминиевые крышки, которые далее могут быть измельчены с целью извлечения металла. Затем порошок люминофора, содержащий ртуть, выдувают из стеклянной трубки сжатым воздухом и собирают. Ртуть может быть извлечена из смеси посредством активированного угля [5]. Применяют два вида дробления лампы: сухое (в закрытом реакторе) и мокрое (в этаноле или ацетоне). Кислотному выщелачиванию легче всего подвергается люминофор $Y_2O_3:Eu^{3+}$. Процесс осуществляют при помощи разбавленной соляной или азотной кислоты при повышенных температурах. Поскольку люминофор $Y_2O_3:Eu^{3+}$ является наиболее ценным в смеси, некоторые процессы сконцентрированы только на переработке указанного люминофора. Люминофоры $LaPO_4:Ce^{3+}$, Tb^{3+} и $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ гораздо сложнее переводятся в раствор; в результате процесс проводят с использованием горячей концентрированной серной кислоты или в расплаве неорганических солей (например, Na_2CO_3). Следует отметить, что в расплаве растворяются также мелкие частицы стекла, что приводит к появлению нежелательной примеси диоксида кремния. После растворения люминофоров раствор пропускают через колонку, заполненную хелатообразующей смолой, с целью удаления ртути (ионы ртути связываются в хелатный комплекс).

Следует отметить, что хотя сбор отработанных люминесцентных ламп осуществляется во многих странах мира в течение многих лет, извлечение РЗМ в промышленных масштабах началось только 5–8 лет назад. До этого переработка люминесцентных ламп заключалась в регенерации стекла, а также в извлечении ртути. Технологический процесс извлечения РЗМ из люминофоров люминесцентных ламп разработан фирмой Rhodia (в настоящее время – Solvay (Бельгия); фирма Solvay приобрела Rhodia в 2011 г.). Для этого используются две технологические площадки, расположенные в г. Сен-Фонс и г. Ла-Рошель (Франция). Процесс включает три стадии. На первой стадии на обеих площадках фракцию люминофоров перерабатывают в концентрат РЗМ, содержащий La, Ce, Eu, Gd, Tb и Y. При этом происходит также регенерация фосфатов в виде P_2O_5 . На второй стадии концентрат РЗМ разделяют на площадке г. Ла-Рошель на индивидуальные оксиды РЗМ. Наконец, на третьей стадии на площадке г. Ла-Рошель из очищенных оксидов получают люминофоры для новых ламп – главным образом, $Y_2O_3:Eu^{3+}$ и $LaPO_4:Ce^{3+}, Tb^{3+}$ [6, 7].

Важно отметить, что в настоящее время люминесцентные лампы постепенно заменяются светодиодными, которые также включают редкоземельные элементы, но в меньших количествах. Имеющийся на рынке объем люминесцентных ламп можно будет применять в качестве источника РЗМ еще как минимум 20–30 лет.

Переработка постоянных магнитов

Извлечение РЗМ может осуществляться из трех источников: отходы производства постоянных магнитов, магниты небольшого размера, крупногабаритные магниты (магниты, которые применяются в электромобилях, ветрогенераторах).

В качестве источника РЗМ могут служить магниты на основе сплавов систем Nd–Fe–B (обладают наилучшими магнитными свойствами) и Sm–Co ($SmCo_5$, Sm_2Co_{17}) [8, 9]. При этом доля магнитов системы Nd–Fe–B составляет более 70%.

Существуют различные технологии переработки магнитов. Самым простым способом является прямая переработка магнитов (низкое энергопотребление, не используются какие-либо реагенты, не генерируются отходы). Однако данный способ применим только к крупногабаритным магнитам, которые легко демонтируются с отработанного крупногабаритного изделия, а их доля невелика. Наибольшее количество составляют малогабаритные магниты, которые используются в электронике (ноутбуках, плеерах, телефонах, жестких дисках и т. п.).

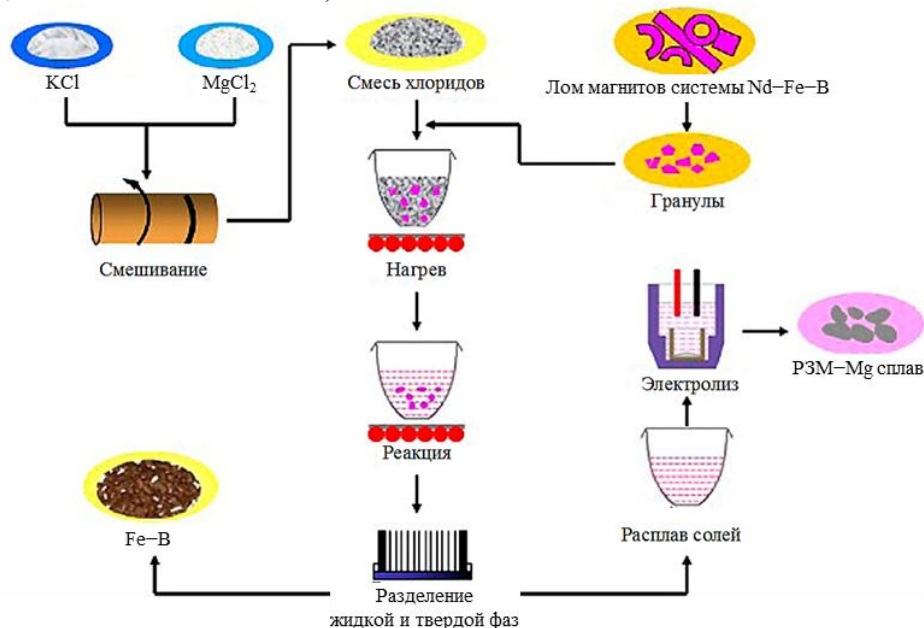


Рис. 2. Схема переработки магнитов системы Nd–Fe–B [11]

Среди других подходов можно отметить использование гидрометаллургических и пирометаллургических методов, электролиза, а также газофазного извлечения при помощи хлора. В качестве примера на рис. 2 приведена схема переработки магнитов системы Nd–Fe–В, основанная на селективном извлечении РЗМ из лома магнитов системы Nd–Fe–В расплавленными хлоридами [10, 11].

Наибольшая доля производимых в настоящее время магнитов системы Nd–Fe–В используется в жестких дисках компьютеров. С учетом того факта, что средний срок эксплуатации жестких дисков составляет 5 лет и что за последние 5 лет в мировом масштабе реализуется в среднем 500–600 миллионов жестких дисков в год, наиболее важным источником РЗМ являются отработавшие свой ресурс магниты жестких дисков [4].

Переработка никель-металлогидридных батарей

Никель-металлогидридные (Ni-MH) батареи представляют собой аккумуляторные батареи, в которых в качестве положительного электрода используется оксидно-никелевый электрод (пористая никелевая пластина с оксид-гидроксидом никеля NiOOH), а в качестве отрицательного электрода – металлогидридный электрод (пористая никелевая пластина со сплавом, поглощающим водород). Наиболее распространенным сплавом долгое время являлся сплав типа LaNi₅, в котором никель частично замещен на кобальт. Поскольку исходным компонентом для данного сплава является чистый лантан, стоимость конечного изделия (т. е. аккумуляторной батареи) была достаточно высокой. В целях экономии большинство производителей в настоящее время используют не лантан, а миш-металл, представляющий собой сплав легких РЗМ (церия, лантана, неодима и празеодима). Состав миш-металла варьируется в зависимости от месторождения РЗМ, а также от метода переработки руды. При этом, чем выше содержание церия и неодима в миш-металле, тем выше давление диссоциации гидроксида. Далее приведен один из типовых составов миш-металла (%) [10]:

Ce	La	Nd	Pr
50–55	18–28	12–18	4–6

Основная область применения Ni-MH аккумуляторов – гибридные автомобили (57% от общего количества выпускаемых в мире Ni-MH аккумуляторов). Так, каждый гибридный автомобиль марки Toyota Prius содержит ~2,5 кг миш-металла [4]. Ожидается, что литий-ионные батареи, которые не содержат РЗМ и отличаются наибольшей удельной энергией среди всех аккумуляторных батарей, будут в течение следующих 10–20 лет заменять Ni-MH батареи в электромобилях.

В настоящее время Ni-MH батареи доминируют на рынке вследствие высокой надежности, безопасности, а также благодаря оптимальному соотношению «затраты–эффективность». По прогнозам в 2020 г. в Японии масса отработанных Ni-MH аккумуляторных батарей, используемых в гибридных автомобилях, будет составлять 14000 т (3350 т – РЗМ, 9500 т – Ni, 1150 т – Co) [10]. В среднем отработанные Ni-MH батареи содержат 36–42% никеля, 3–4% кобальта и 8–10% миш-металла [3].

Для извлечения РЗМ из отработанных Ni-MH батарей используются следующие подходы [10]:

- гидрометаллургические методы;
- электролиз расплава солей.

Гидрометаллургические методы извлечения никеля, кобальта и РЗМ из отработанных Ni-MH батарей с одновременной очисткой от примесей (Fe, Al, Cu, Mn, Cd и т. п.) разработаны несколькими научными группами. На первом этапе осуществляют

кислотное выщелачивание с использованием серной или соляной кислоты (например, выщелачивание 2М H₂SO₄ или 3М HCl при температуре 95°C). При этом после выщелачивания РЗМ отделяют от других металлов при помощи осаждения и экстракции. При использовании серной кислоты осаждение проводят посредством добавления щелочи с выпадением сульфатов. Сущность метода заключается в том, что с увеличением температуры растворимость сульфатов РЗМ уменьшается, в то время как растворимость NiSO₄, CoSO₄, MnSO₄, FeSO₄ и Fe₂(SO₄)₃ достаточно высока при комнатной температуре и, в общем случае, возрастает с ростом температуры до 100°C. Установлено, что при pH=1,6 осаждаются свыше 94% РЗМ (La, Ce, Pr, Nd). В качестве экстрагента после кислотного выщелачивания (HCl, H₂SO₄) применяют ди-(2-этилгексил) фосфорную кислоту (Д2ЭГФК) [10].

Извлечение РЗМ из отработанных Ni-MH батарей посредством электролиза расплава солей гораздо менее распространено. Один из немногих примеров описан в работе [10]. На первом этапе из сплава выделяют РЗМ посредством анодного растворения в расплаве солей. На втором этапе ионы РЗМ концентрируются около анода посредством электромиграции. Наконец, на последнем этапе РЗМ извлекают при помощи электроосаждения.

Фирма Rhodia (в настоящее время – Solvay, Бельгия) совместно с фирмой Umicore разработала технологический процесс извлечения РЗМ из отработанных Ni-MH аккумуляторных батарей (также могут перерабатываться литий-ионные батареи). Данный процесс базируется на запатентованной компанией Umicore технологии ультравысокотемпературного плавления. Установка по переработке батарей мощностью 7000 т в год (500 т РЗМ в пересчете на оксиды) запущена в сентябре 2011 г. в г. Хобокен (Бельгия) [4, 11–13].

Важно отметить, что развитие производственных технологий по данному направлению обусловлено тем, что многие страны не имеют собственных месторождений, содержащих руды РЗМ, а с учетом широкого применения РЗМ в высокотехнологичных изделиях с высокой добавленной стоимостью, задача извлечения РЗМ из отходов производства и отработанных изделий приобретает все большую актуальность.

С точки зрения стоимости, указанные направления развития производственных технологий в сумме составляют более 80% рынка РЗМ (32% – люминесцентные лампы, 38% – магниты, 13% – сплавы для батарей). Из других изделий и материалов, перспективных с точки зрения извлечения РЗМ, следует отметить люминофоры электронно-лучевых трубок (телевизоры, компьютерные мониторы), катализаторы, полировочные смеси, оптические стекла [4].

Прогноз по извлечению РЗМ из люминесцентных ламп, постоянных магнитов и никель-металлогидридных батарей в 2020 г. представлен в табл. 2 [4].

Таблица 2

Прогноз по извлечению редкоземельных металлов в 2020 г.

Тип конечного изделия	Общее количество РЗМ в конечных изделиях, тыс. т	Расчетный средний срок эксплуатации конечного изделия, лет	Количество РЗМ в отработанных изделиях, т	Количество РЗМ, извлеченное из конечных изделий, т	
				пессимистический сценарий	оптимистический сценарий
Магниты	300	15	20000	3300	6600
Люминесцентные лампы	25	6	4167	1333	2333
Никель-металлогидридные батареи	50	10	5000	1000	1750
Всего	375	–	29167	5633	10683

Получение высокочистых редкоземельных элементов

Получение высокочистых РЗМ является актуальной задачей, поскольку на основе металлов синтезируют множество соединений и сплавов РЗМ высокой чистоты для различных применений. Вследствие высокой реакционной способности РЗМ, на стадии получения этих элементов в металлическом виде они интенсивно загрязняются различными примесями. Редкоземельные металлы, получаемые как электролитическим, так и металлотермическим методами, по степени чистоты соответствуют квалификации «технический». Высокое содержание примесей (>1% по массе) изменяет физико-химические свойства РЗМ – особенно их пластичность и коррозионную стойкость. Наибольшее влияние на свойства РЗМ оказывают неметаллические примеси, растворимость которых при невысоких температурах мала. Такие примеси, как кислород, фтор, хлор и углерод, присутствуют в РЗМ в виде включений оксидов, карбидов, галогенидов и оксигалогенидов, объемные концентрации которых весьма велики.

Современные методы очистки редкоземельных металлов включают:

- вакуумную дистилляцию/сублимацию;
- вакуумную плавку;
- электролиз в твердом состоянии (электроперенос);
- зонную плавку;
- плазменно-дуговую плавку;
- электролитическое рафинирование;
- экстракцию расплавленными солями [11].

В экстракции расплавленными солями в качестве экстрагента применяют фторид РЗМ [11]. Метод позволяет эффективно извлекать из РЗМ примеси кислорода в малых концентрациях.

Вакуумная дистилляция/сублимация

Данный метод является одним из наиболее эффективных способов очистки РЗМ. Он позволяет проводить достаточно глубокую очистку РЗМ от примесей, у которых давление пара либо существенно выше (щелочные и щелочноземельные металлы – в частности, Ca, Mg, Na, Li), либо ниже (в частности, Nb, Ta, W), чем у РЗМ. Метод не может быть использован для очистки РЗМ от примесей таких элементов, как Fe, Ti, Cr, Mn, поскольку они имеют давление пара, близкое к давлению пара большинства РЗМ [14].

Дистилляцию РЗМ проводят в вакуумных печах с резистивным или индукционным нагревом. Пары конденсируются либо на водоохлаждаемой поверхности, либо на нагретой. В последнем случае чистота металлов несколько выше, особенно по содержанию легколетучих элементов. Однако в этом случае существенный эффект очистки РЗМ от примесей будет достигаться только тогда, когда парциальное давление кислорода, азота, углерода и их соединений будет $<10^{-6}$ Па, т. е. загрязнение нагретого конденсата будет сведено к минимуму [14].

Метод дистилляции используют для очистки большинства РЗМ до уровня 99,95%. Этот метод эффективен для очистки металлов иттриевой подгруппы и самого иттрия, при этом плавка ведется в вакууме при давлении $\leq 0,0013$ Па. При плавке диспрозия, гольмия и эрбия поддерживают следующие температуры: в тигле 1600–1700°C, в конденсаторе 900–1000°C. Для более тугоплавких металлов (иттрия, тербия, лютеция) соответствующие температуры составляют 2000–2200 и 1300–1400°C [14].

За последние 5 лет вышли работы, посвященные очистке празеодима [15], неодима [16], лантана [17] и других металлов [11] методом вакуумной дистилляции. Так, в работе [15] сообщается об очистке празеодима вакуумной дистилляцией до уровня 99,995% или более под вакуумом при давлении $\sim 2,0 \cdot 10^{-4}$ Па.

Вакуумная плавка

Данный метод используется главным образом для очистки труднолетучих редкоземельных металлов (Y, Sc, La, Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Lu). Образец нагревают до плавления (вакуумная дуговая плавка, электронно-лучевая плавка) при температуре 1450–1900°C и давлении $<1,33 \cdot 10^{-4}$ Па. В результате удаляются более легколетучие в сравнении с очищаемым металлом примеси (щелочные металлы, щелочноземельные металлы) [11].

Электролиз в твердом состоянии (электроперенос)

Данный метод основан на миграции примесных ионов в металлической решетке рафинируемого металла под действием постоянного тока, в результате чего примеси концентрируются в одном конце образца (на аноде) [11].

Метод электропереноса используют для очистки тугоплавких РЗМ. Наиболее полно он изучен на иттрии, гадолинии и лютеции. Установлено, что метод применим для очистки от примесей внедрения (кислорода, азота, углерода), в то время как металлические примеси удаляются с меньшей эффективностью. Процесс электропереноса ведут в условиях глубокого вакуума (10^{-7} Па). В частности, очистку иттрия проводят при температуре 1175°C и плотности тока 1240 А/см². Длительность процесса составляет не менее 120 ч. При этом содержание кислорода снижается с 0,33 до 0,034%, а азота – с 0,051 до 0,009% [14].

Хотя с помощью электропереноса возможно получение РЗМ высокой степени чистоты (>99,99%), метод требует наличия дорогостоящего оборудования и характеризуется очень малой производительностью и значительной длительностью. Поэтому указанный метод используют для получения РЗМ в специальных целях, когда цена не является лимитирующим фактором [14].

Зонная плавка

Процесс зонной плавки РЗМ ведут в высоковакуумных печах (10^{-8} Па) в водоохлаждаемых лодочках со скоростью движения зоны 150–280 мм/ч. Максимальное число проходов зоны составляет 60. Для тех металлов, у которых велико давление пара при температуре плавления, процесс осуществляют в атмосфере высокочистого инертного газа. При зонной плавке лантана, гадолиния и тербия примеси водорода, кислорода и азота перераспределяются по всей длине слитка. Другие примеси (металлические) концентрируются главным образом в конце слитка [14].

Плазменно-дуговая плавка

В этом методе для очистки металла от примесей углерода, азота и кислорода используется ультравысокотемпературная плазма (2000–5000°C). В качестве источника плазмы выступает смесь водорода и аргона. За последние 5 лет появилось множество работ, посвященных очистке РЗМ указанным методом [18–20]. В качестве примера далее приведено описание запатентованного в 2014 г. процесса получения высокочистого гадолиния с использованием плазменно-дуговой плавки [18]. Процесс заключается в следующем. На первом этапе образец гадолиния чистотой >99,7% вводят в вакуумную электродуговую печь, после чего печь вакуумируют ($<133,3 \cdot 10^{-5}$ Па) и заполняют аргоном чистотой >99,999% в качестве источника плазмы. После плавления образца в печь вводят водород чистотой >99,999% так, чтобы объемное отношение водорода к аргону составляло менее 1:10, после чего зажигают дугу и медленно перемещают электрод над образцом на расстоянии 2–4 мм. Образец несколько раз переворачивают с целью обеспечения равномерного плавления, затем печь снова заполняют высокочистым аргоном (>99,999%) и образец опять переворачивают несколько раз. Данный процесс обеспечивает эффективное удаление примеси кислорода.

Электролитическое рафинирование

Электролитическое рафинирование проводится в расплавах солей. В качестве анода выступает очищаемый РЗМ или сплав, а в качестве катода – другой РЗМ или вольфрам. Очищаемый металл сплавляется с солями и осаждается на катоде. В частности, при электролитическом рафинировании гадолиния в качестве электролита применяют LiCl (77,6% по массе) – LiF (11,2% массе) – GdF₃ (11,2% массе). Процесс проводят при температуре 700°C, ток электролиза составляет 600 мА [11].

Методом электролитического рафинирования можно получать порошки металлов необходимой дисперсности и высокой степени чистоты не только по металлическим, но и газовым примесям. Процессом можно эффективно управлять, выбирая состав электролита, изменяя значения катодной и анодной плотностей тока, а также при помощи комплексообразования [14].

В работе [21] рассмотрено электролитическое рафинирование в солевых расплавах в сравнении с другими методами очистки РЗМ: вакуумной дистилляцией/сублимацией, вакуумной плавкой, зонной плавкой и электропереносом в твердом состоянии. Установлено, что достижению максимального уровня чистоты РЗМ способствует комбинация электролитического рафинирования в солевых расплавах с электропереносом.

Заключения

С учетом вышеизложенного, не вызывает сомнения актуальность разработки перспективных производственных технологий извлечения РЗМ из отработавших свой ресурс изделий, используемых в различных отраслях промышленности. Принимая во внимание быстрое истощение природных минеральных ресурсов, данные технологии в ближайшем будущем будут приобретать все большее значение. Одной из важнейших задач в этой сфере является направленный сбор и переработка конечной продукции, содержащей РЗМ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №S. С. 7–17.
2. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Вершков А.В. Редкие металлы и редкоземельные элементы – материалы современных и будущих высоких технологий // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. №S2. С. 3–10.
3. Jha M.K., Kumari A., Panda R. et al. Review on hydrometallurgical recovery of rare earth metals // *Hydrometallurgy*. 2016. Vol. 165. P. 2–26.
4. Binnemans K., Jones P.T., Blanpain B. et al. Recycling of rare earths: A critical review // *Journal of Cleaner Production*. 2013. Vol. 51. P. 1–22.
5. Wu Y., Yin X., Zhang Q. et al. The recycling of rare earths from waste tricolor phosphors in fluorescent lamps: A review of processes and technologies // *Resources, Conservation and Recycling*. 2014. Vol. 88. P. 21–31.
6. Binnemans K., Jones P.T. Perspectives for the recovery of rare earths from end-of-life fluorescent lamps // *Journal of Rare Earths*. 2014. Vol. 32. No. 3. P. 195–200.
7. Method for recovering rare-earth elements from a solid mixture containing a halophosphate and a compound of one or more rare earth elements: pat. US8501124B2; publ. 06.08.13.
8. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Резчикова И.И., Валева Р.А. и др. Сравнение температурной стабильности магнитов на основе SmCo и PrDy–FeCo–B // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №S2. С. 42–46. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-S2-42-46.

9. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Пискорский В.П., Валеев Р.А. и др. Фазовый состав спеченных материалов системы Nd–Dy–Fe–Co–B // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. №55. С. 95–100. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s5-95-100.
10. Tanaka M., Oki T., Koyama K. et al. Recycling of rare earths from scrap // *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. 2013. Vol. 43. P. 159–211.
11. Zhang Z., Jia Q., Liao W. Progress in the separation processes for rare earth resources // *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. 2015. Vol. 48. P. 287–376.
12. Takeda O., Okabe T.H. Current status on resource and recycling technology of rare earths // *Metallurgical and Materials Transactions: E*. 2014. Vol. 1A. No. 2. P. 160–173.
13. Ferron C.J., Henry P. A review of the recycling of rare earth metals // *Canadian Metallurgical Quarterly*. 2015. Vol. 54. No. 4. P. 388–394.
14. Колобов Г.А., Карпенко А.В. Рафинирование легких редких, редкоземельных и радиоактивных металлов // *Вопросы атомной науки и техники*. 2016. №1 (101). С. 3–9.
15. Zhang Z., Wang Z., Chen D. et al. Purification of praseodymium to 4N5+ purity // *Vacuum*. 2014. Vol. 102. P. 67–71.
16. Pang S., Chen D., Li Z. et al. Theory and technology of vacuum distillation method for preparing high-purity metal neodymium // *Journal of the Chinese Rare Earth Society*. 2013. Vol. 1. P. 14–19.
17. Cheng W., Li Z., Chen D. et al. Preparation of high purity lanthanum by combined method of lithium-thermal reduction and vacuum distillation // *Chinese Journal of Rare Metals*. 2011. Vol. 35. P. 781–785.
18. Novel method for utilizing hydrogen plasma electric arc melting technology to prepare high-purity rare earth gadolinium elementary substance: pat. CN10340650B; publ. 12.11.14.
19. Li G., Guo H., Li L. et al. Purification of terbium by means of argon and hydrogen plasma arc melting // *Journal of Alloys and Compounds*. 2016. Vol. 659. P. 1–7.
20. Li G., Li L., Yang C. et al. Removal of gaseous impurities from terbium by hydrogen plasma arc melting // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2015. Vol. 40. No. 25. P. 7943–7948.
21. Маслов В.П., Поляков Е.Г., Полякова Л.П., Стангрит П.Т. Электролитическое нанесение покрытий и электрорафинирование редких металлов в солевых расплавах // *Цветные металлы*. 2000. №10. С. 66–70.