

## ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ВТОРИЧНЫХ РЕСУРСОВ

В процессе любой добывающей и производственной деятельности образуются отходы, которые нарушают равновесные процессы экологических систем и негативно влияют на состояние окружающей среды, что, в свою очередь, приводит к снижению степени извлечения ценных компонентов исходного сырья.

Отходы принято подразделять на отходы производства и отходы потребления (лом). Отходы потребления мы в контексте промышленности не рассматриваем, так как этим занимается отдельная отрасль. Под отходами производства понимают остатки сырья и материалов, образовавшиеся при производстве продукции и утратившие (полностью или частично) исходные потребительские свойства. Еще Д. И. Менделеев говорил, что «в химии нет отходов и отбросов, а есть сырье, не нашедшее своего хозяина». Поэтому говоря об отходах производства, их можно разделить на две группы: вторичные ресурсы, т. е. те отходы, повторное использование которых технически возможно и экономически целесообразно, и отвалы — отходы, дальнейшая переработка которых существующими методами экономически нецелесообразна. При этом надо понимать, что с развитием технологий отвалы отходы будут переходить в разряд вторичных ресурсов.

Само по себе использование вторичного сырья позволяет решить ряд важнейших проблем, таких как сохранение невозобновимых природных ресурсов, улучшение экологической обстановки, повышение ресурсной, в том числе энергетической, эффективности производства.

В настоящее время доля цветных, редких и благородных металлов, получаемых из вторичного сырья, составляет порядка 30 % от их общего производства.

Вторичная металлургия потенциально представляет собой капиталосберегающую подотрасль промышленности, например, при производстве таких металлов, как Al, Cu, Pb, Zn и Mg, экономия электроэнергии по сравнению с необходимой для выплавки того же количества металлов из первичного сырья может составлять несколько десятков миллиардов киловатт-часов.

При переработке вторичного сырья коэффициент его комплексного использования должен быть достаточно высоким, так как задача вторичной металлургии состоит в одних случаях в разделении металлов, а в других — в подшишковке к соответствующим лому и отходам чистых металлов для получения качественных сплавов. В подобных процессах желательное применение

методов, которые сочетаются с основной технологией, т. е. без введения новых типов оборудования и без расходования дополнительных реагентов.

В ряде случаев извлечение металла из вторичного сырья проще, чем из первичного, поскольку его содержание в отходах значительно выше. Следовательно, затраты на производство вторичного металла могут быть уменьшены, что при рациональном подходе приведет к снижению себестоимости продукции и увеличению выпуска РЗЭ. При выборе способа переработки вторичного сырья следует учитывать, что его состав в большинстве случаев существенно отличается от первичного. Наличие в нем синтетических материалов, отсутствующих в природе, может существенно изменить состав как в качественном, так и в количественном отношении. Несмотря на принципиальную разницу между первичной и вторичной металлургией РЗЭ, есть и общие черты. Основная — сложный состав сырья, поступающего в переработку.

Сочетание металлов в первичном сырье подчиняется определенным закономерностям. Например, медные руды, как правило, содержат золото и серебро, окисленные никелевые руды — кобальт, сульфидные медно-никелевые — кобальт, селен и металлы платиновой группы. Во вторичном сырье состав непредсказуем. Поэтому автоматически использовать технологические приемы и методы, отработанные в течение многих лет в первичной металлургии, для переработки вторичного сырья не всегда оказывается целесообразным. При переработке вторичного сырья необходимо провести:

- анализ источников образования вторичного сырья и отходов;
- классификацию вторичного сырья, поступающего на переработку;
- выбор оптимальных технологических схем обогащения и переработки.

То есть рассматривать процесс надо, учитывая физико-химические, технологические, экономические и экологические аспекты использования известных процессов применительно к обогащению и переработке вторичных сырьевых ресурсов, а также технологические схемы переработки наиболее характерных видов вторичного сырья.

Источниками вторичных сырьевых ресурсов, содержащих редкие и благородные металлы, являются металлургическая, химическая, электротехническая, радиотехническая, электронная промышленность, машино- и станкостроение, а также предприятия военно-промышленного комплекса.

Вторичное сырье, образующееся на различных стадиях технологической схемы, существенно отличается по составу (рис. 118). Так, хвосты 2 идут на захоронение или используются в виде строительных материалов. Отходы 1 — пыли, шламы, кеки и съемы, растворы, образующиеся в процессе производства, бракованные металлы, сплавы, соли — в основном содержат металл и компоненты, которые присутствуют в исходном сырье или введены с реагентами в процессе обогащения и переработки. Более сложными по составу будут отходы 2 — стружка, опилки, высечка, обрезь, проволока, шлифпорошки, травильные растворы, а также отходы 3 — стружка, опилки, бракованные узлы машин, приборов и механизмов, поскольку в их состав могут входить искусственные материалы, отсутствующие в природе (например, полимеры).

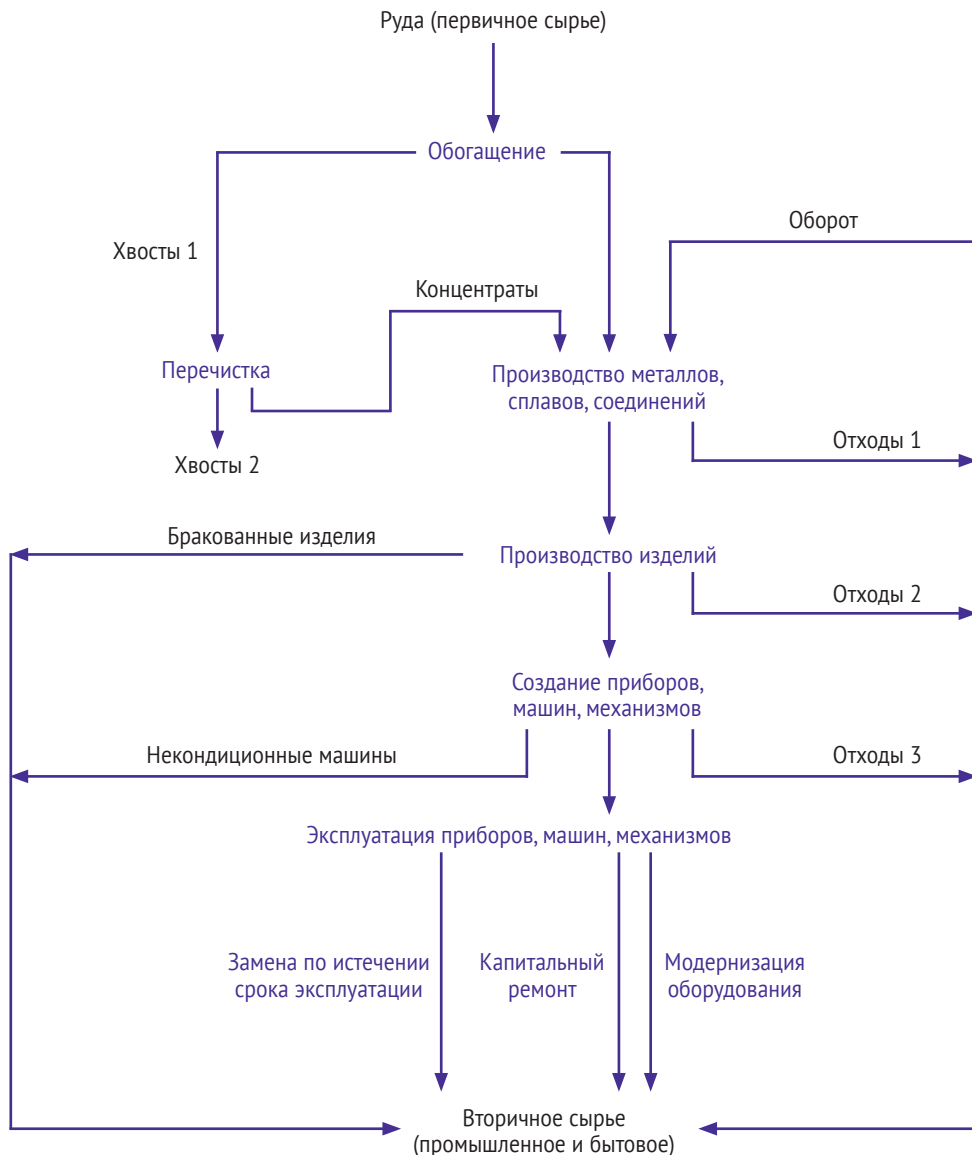


Рис. 118. Схема образования вторичного сырья, содержащего РЗЭ, в металлургической промышленности

Такие отходы в большом количестве содержат железо, никель, хром (конструкционные материалы), свинец, олово, цинк (припой), медь и алюминий (провода). Переработка отходов 3 вызывает наибольшие трудности, так как требует создания новых, специальных технологий для их обогащения и извлечения ценных компонентов. При этом для переработки многокомпонентного вторичного сырья разрабатывается, как правило, несколько альтернативных схем.

Для правильной организации схемы обращения вторичного сырья необходимо знать его состав.

Деление идет как по физическому, так и по химическому составу. По физическим признакам отходы делятся на четыре класса: А — лом и кусковые отходы, Б — стружка, проволока; В — порошкообразные и пастообразные; Г — прочие отходы. По химическому составу вторичное сырье делится на группы и марки. Группы характеризуют состав вторичного сырья, при этом чем больше номер, тем ниже содержание основного компонента. Марки указывают на состав конкретного вида сырья (состав сплава, %).

Кроме классов, групп и марок существует сорт отхода, который определяется уровнем «засоренности», например, черными металлами; так 1-й сорт может быть подвергнут обработке непосредственно без специальной подготовки и обогащения, в то время как 2-й и 3-й — требуют предварительной подготовки.

Основные этапы переработки вторичного сырья определяются его видом, такая переработка включает в себя:

- контроль радиоактивности, взрывоопасности и токсичности сырья;
- классификацию и выбор способов обогащения и обезвреживания отходов;
- разработку экологически чистой, оптимальной схемы извлечения ценных компонентов из вторичного сырья.

Для обогащения твердых отходов используют гравитационные, магнитные и флотационные методы. Первые наиболее эффективны для разделения материалов, обладающих различной плотностью. Пневматический метод использует обогащение в потоке воздуха за счет различия в плотностях обогащаемого материала и примесей. Гидродинамический гравитационный метод — это обогащение в потоке жидкости за счет разности плотностей обогащаемого материала, примесей и рабочей жидкости.

Электрохимические методы обогащения основаны на различной способности проводников и диэлектриков приобретать под действием электрического поля заряды, различные по величине и знаку. Электрохимические методы могут использоваться для отделения пыли, классификации по крупности, обогащения первичного или вторичного сырья, а также получения мономинерального продукта. Метод электромагнитной сепарации основан на различии магнитных свойств компонентов вторичного сырья, где на поверхности сепаратора под действием магнитного поля оседают намагнитившиеся частицы (чем сильнее поле, тем больше вероятность, что помимо ферромагнетиков на стенках осядут и парамагнетики), при том, что диамагнетики на стенках сепаратора не оседают.

В основу метода флотации положено изменение физико-химических свойств поверхности обогащаемых частиц и примесей при взаимодействии с флотореагентом. При этом метод основан на гидрофильных или гидрофобных свойствах разделяемых частиц. Для обогащения вторичного сырья и отходов обычно используют методы пенной флотации, флотогравитационный метод, а также электрофлотацию.

Учитывая большое разнообразие видов вторичного сырья, содержащего РЗЭ, рассмотрим только некоторые из них.

Не будем останавливаться на повторной переработке чистых металлов, а начнем сразу с переработки сплавов. Сплав РЗЭ перерабатывают теми же методами (окисление, хлорирование, электролиз, гидрометаллургия), что и отходы чистых металлов. Однако их переработка осложнена высоким содержанием других металлов и взаимным влиянием компонентов сплавов на технологические процессы.

Окислительные методы в основном используются для переработки молибденовых и вольфрамовых сплавов, а также кусковых отходов твердых сплавов. К кусковым отходам твердых сплавов относятся брак производства, неиспользованные части пластинок инструмента, их осколки и т. п. При этом масштабы переработки кусковых отходов увеличиваются с развитием выпуска неперетачиваемого твердосплавного инструмента.

Наиболее распространенным способом переработки кусковых отходов твердых сплавов представляется сплавление с  $\text{NaNO}_3$ . Сплавление проводят в температурном диапазоне  $800\text{--}900^\circ\text{C}$ , плав измельчают и выщелачивают водой. Раствор от осадка отделяется фильтрацией и далее перерабатывается по обычной для азотистых соединений схеме.

К недостаткам такого способа переработки можно отнести значительный расход реагентов, большое количество циркулирующих растворов, выделение агрессивных газов и обширную номенклатуру применяемого оборудования.

#### **Применение фосфогипса для извлечения редкоземельных элементов.**

По предварительной оценке отходы фосфогипса в России содержат в своем составе порядка 1 млн т редкоземельных металлов. Редкоземельный концентрат, выделенный из отходов фосфогипса, отличается повышенным содержанием среднетяжелой группы РЗЭ: иттрия, диспрозия, самария, европия, гадолиния, тербия<sup>1</sup>. В скором времени должны получить развитие процессы по извлечению из фосфогипса редкоземельных элементов, так как постепенно стоимость редкоземельных элементов возрастает, а данные элементы могут содержаться в фосфогипсе. Однако извлекать редкоземельные элементы необходимо на этапе производства фосфорной кислоты<sup>2</sup>. Из фосфогипса возможно извлечение РЗЭ. Однако приемы, предложенные в способе извлечения РЗЭ из фосфогипса переработки апатита, не дают заявленных результатов при извлечении РЗЭ из фосфогипса переработки фосфорита. Различие в минералогическом составе

<sup>1</sup> *Абрамов А. М., Галиев Р. С., Соболев Ю. Б.* Организация производства РЗМ при комплексной переработке фосфогипса. Актуальные вопросы // Актуальные вопросы добычи, производства и применения редкоземельных элементов в России : материалы Всероссийской конференции по редкоземельным материалам «РЗМ-2013», 19–21 ноября 2013 г.: тезисы докладов / под ред. Б. М. Кербея. Томск: Изд-во СТИ НИЯУ МИФИ, 2013. С. 55–59.

<sup>2</sup> *Binnemans K.* Towards zero-waste valorisation of rare-earth-containing industrial process residues: A critical review / В. К. Binnemans, Р. Т. Jones, В. Blanpain, Т. Van Gerven, Y. Pontikes // *Journal of Cleaner Production*. 2015. № 99. С. 17–38.

фосфоритов и апатитов сказывается и на химическом и фазовом составе фосфогипса<sup>3</sup>.

Приведем пять методов извлечения редкоземельных элементов из фосфогипса<sup>4</sup>.

1. Комбинация механического измельчения, ультразвукового воздействия и процесса извлечения из пульпы с помощью ионизированной смолы.
2. Биохимический способ.
3. Выщелачивание раствором серной кислоты.
4. Фильтрация суспензии растворенного в азотной кислоте фосфомела.
5. Выщелачивание фосфогипса раствором серной кислоты с переводом фосфора и РЗЭ в раствор и получением осадка гипса.

Также фосфогипс предлагается использовать в сельском и лесном хозяйстве для мелиорации солонцов в смеси с известью, для мелиорации кислых почв и в качестве удобрительных мелиорантов.

Сам по себе фосфогипс — это довольно обременительный отход, в целом по стране сегодня в отвалах скопились миллионы тонн этого потенциального сырья.

Группой компаний «Скайград» разрабатывается комплексная безотходная промышленная технология переработки отвалов фосфогипса с выделением из него группового концентрата РЗЭ. Исследования проводятся на территории Московской области в Воскресенском районе.

Результатом работы стала технология извлечения РЗЭ и создание опытного производства (г. Королев). После извлечения РЗЭ фосфогипс передается на опытно-промышленную линию производства искусственного гипсового камня.

Разумеется, говорить о полной переработке РЗЭ еще рано, тем не менее мы практически прошли полный жизненный цикл РЗЭ и продуктов на их основе от добычи руды и извлечения редких земель, через стадии выделения и разделения элементов, до получения продуктов и, пока частичного, рециклинга редкоземов.

### Извлечение РЗЭ из электронного лома

Редкоземельные металлы являются очень важными компонентами, присутствующими в различных потребительских товарах, таких как постоянные магниты, электромобили, смартфоны и т. д. Добыча РЗЭ достаточно дорога ввиду их низкого содержания в породах и необходимости разделения. В этой

<sup>3</sup> *Найманбаев М. А.* Извлечение РЗЭ из фосфогипса от переработки фосфоритов Каратау / М. А. Найманбаев, Н. Г. Лохова, Ж. А. Балтабекова, А. Ж. Дукембаева // Актуальные вопросы добычи, производства и применения редкоземельных элементов в России : материалы Всероссийской конференции по редкоземельным материалам «РЗМ-2013», 19–21 ноября 2013 г.: тез. докл. / под ред. Б. М. Кербеля. Томск: Изд-во СТИ НИЯУ МИФИ, 2013. С. 60–64.

<sup>4</sup> *Rychkov V. N.* Recovery of rare earth elements from phosphogypsum / V. N. Rychkov, E. V. Kirillov, S. V. Kirillov, V. S. Semenishchev, G. M. Bunkov, M. S. Botalov, D. V. Smyshlyayev, A. S. Malyshev // Journal of Cleaner Production. 2018. № 196. С. 674–681.

связи встает вопрос: редкоземельные элементы дорого добывать, возможно, дешевле перерабатывать редкоземельные элементы, которые были переработаны в материалы? Несмотря на возможность повторного использования, продукты, содержащие редкоземельные элементы, используются только один раз и выбрасываются. Переработка редкоземельных элементов обеспечит производителей стабильными поставками редкоземельных металлов, сократив при этом отходы и значительную нагрузку на окружающую среду, которую они создают.

Электронные отходы являются основным источником редкоземельных элементов. Недавние достижения в технологии переработки сделали возможным извлечение редкоземельных элементов из этих материалов. Например, в Японии действует несколько заводов по переработке; по предварительной оценке порядка 300 т редкоземельных металлов хранится в неиспользуемой электронике. Также во Франции ведутся работы по строительству двух заводов, которые смогут производить до 200 т редкоземельных металлов в год из бывших в употреблении люминесцентных ламп, батареек и магнитов.

Для того чтобы говорить о вторичной переработке, следует знать, где именно сегодня используются те или иные РЗЭ, которые возможно извлекать в промышленных масштабах. Приведем примеры для наиболее востребованных элементов.

1. Сплавы скандия используются в производстве аэрокосмических компонентов и радиоактивных обогревателей на нефтеперерабатывающих заводах.

2. Иттрий применяется в производстве объективов фотоаппаратов и преломляющих линз телескопов.

3. Прометий используется для изготовления автомобильных аккумуляторов.

4. Самарий используется в производстве лазеров захвата нейтронов и управляющих стержней в ядерных реакторах.

5. Другие области применения редкоземельных элементов включают в себя производство жестких дисков, магнитов, рентгеновских аппаратов, металлгалогенных ламп, светодиодных ламп, в волоконно-оптических технологиях и т. д.

Электронные отходы остаются значительным источником загрязнения окружающей среды редкоземельными элементами. Это связано с тем, что электронные отходы содержат высокие концентрации редкоземельных элементов, которые часто утилизируются небезопасными способами и наносят вред окружающей среде.

Разработка эффективной и экономичной стратегии извлечения РЗЭ зависит от различных факторов, включая цены на сырье, размер, доступность и разработанность месторождений, затраты на утилизацию и потенциальные опасности.

Методы извлечения редкоземельных элементов из отходов электроники в большинстве развитых стран основаны на первичном измельчении электронного лома в порошок, из которого и извлекаются основные компоненты — редкоземельные элементы и драгметаллы. При этом используют



или пирометаллургические методы, или методы жидкостно-жидкостной экстракции.

Пирометаллургические методы разделения электронных отходов — с помощью нагревательных элементов, до очень высоких температур. К недостаткам этого метода можно отнести большой расход энергии.

Жидкостно-жидкостная экстракция — широко используемый сегодня метод. В этом методе отходы растворяют в сильной кислоте, а затем извлекают редкоземельные элементы с использованием ряда растворителей. Технология очень похожа на ту, что используется при извлечении РЗЭ из руд.

Если же говорить о наиболее ценном на сегодня РЗЭ — неодиме, то его повторное извлечение в основном должно быть связано со сплавами, формирующими так называемые неодимовые магниты, широко применяемые в медицинской технике (томографы) и электронике.

При производстве магнитов из сплава NdFeB до 40 % материала идет в отходы. Для изготовления изделий (магнитов) используют механическую обработку заготовки, при этом большая ее часть вследствие высокой хрупкости сплава переходит в отходы, содержащие до 30 % неодима. Отходы, образующиеся при изготовлении NdFeB-магнитов, представлены скрапом (кусковые отходы, стружка, порошки), шлифотходами и шламами.

При переработке отходов сплава NdFeB и изделий из него ставится задача эффективного извлечения самого ценного компонента сплава — неодима, для чего, в первую очередь, должна быть решена проблема отделения железистой составляющей сплава. Разделение неодима и железа выполняют разными методами, например, пирометаллургическими. Так, с этой целью предложено вести плавку РЗЭ-содержащего шлама в углеродистом тигле при температуре 1550°С. При этом металлическое железо образует сплав, а РЗЭ остаются в форме оксидного шлага, легко отделяемого от металла. Потери РЗЭ со сплавом незначительны.

Для извлечения РЗЭ из лома и других отходов возможно применять и другие методы.

### Другие вторичные ресурсы РЗЭ

Редкоземельные элементы (РЗЭ) служат материально-технической основой для множества передовых технологий в различных отраслях хозяйства. Их уникальные свойства важны для достижения высоких прочностных, тепловых, энергетических и оптических параметров многих инновационных разработок (рис. 119).

Эффективной и полноценной альтернативы РЗЭ сегодня не найдено. Редкие земли остаются по-прежнему достаточно дорогими и редкими ресурсами. Собственные крупные месторождения редких земель имеют лишь немногие страны. Около 63 % редкоземельных руд добыто в 2019 г. в КНР, примерно по 10–12 % в США, Бирме и Австралии, 2 % в России и ~5 % в остальных странах. Страны, не имеющие внутренних источников сырья, вынуждены



экспортировать редкоземельную продукцию или изучать проекты по получению РЗЭ путем рециклинга. Спрос на РЗЭ постоянно растет (на 4–7 % в год) в зависимости от сферы использования и в настоящее время превышает 200 тыс. т в пересчете на оксиды. При этом, несмотря на то что в последнее десятилетие разрабатывался ряд проектов по производству редких земель, по отдельным металлам группы имеется дефицит обеспечения.

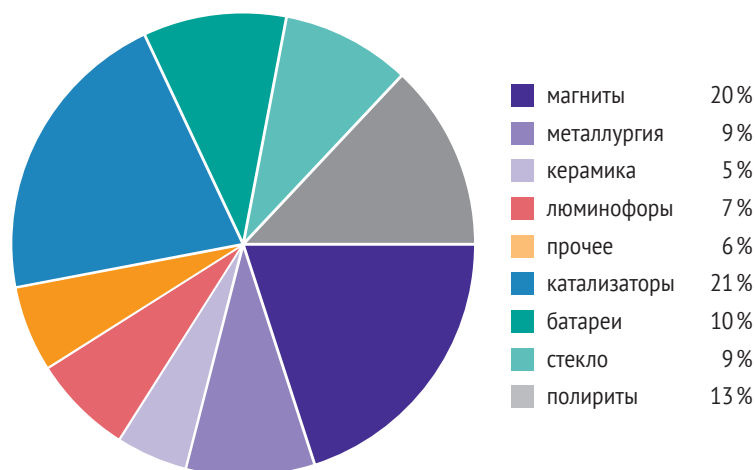


Рис. 119. Области использования РЗЭ

К дисбалансу спроса и предложения РЗЭ приводит бурный рост производства электроники, гибридных двигателей, силовых энергоустановок, что формирует непокрытый приоритетный спрос на церий, неодим, самарий, иттрий. Все это создает трудности с обеспечением редкоземельной продукцией потребителей и делает задачу поиска новых, в том числе техногенных, источников РЗЭ весьма важной.

В этом плане весьма перспективным направлением является разработка схем рециклинга РЗЭ как непосредственно из отходов производства редких металлов и прочих отраслей промышленности, так и из товаров конечного использования, отслуживших свой срок. Такое направление рециклинга представляется весьма целесообразным исходя из объемов РЗЭ, переходящих в отходы именно в товарах конечного использования. По результатам анализа глобального жизненного цикла лантана, церия, празеодима, неодима, самария, европия, гадолиния, тербия, диспрозия и иттрия, вместе с конечными товарами переходит в отходы около 35 % общего произведенного за год количества РЗЭ. При этом, по оценкам специалистов, даже в США, где РЗЭ считаются стратегическими материалами, подвергается переработке не более 25 % бытовой электроники, ~30 % компьютеров, ~17 % телевизоров, ~10 % сотовых телефонов. Из этих утилизируемых изделий возвращается к полезному использованию не более 1 % РЗЭ.

Утилизация отслуживших изделий, так называемых EOL товаров, наибольшее распространение получила в Японии, ЕС и Китае — в странах, где существуют развитые производства продукции высоких переделов на базе РЗЭ (табл. 25). Из литературных источников следует, что при переработке EOL товаров лидирует утилизация РЗЭ из NdFeB-магнитов из электронных устройств, люминесцентных ламп, никель-металлогидридных (NiMH) аккумуляторов и некоторых прочих РЗ-содержащих изделий.

Таблица 25. Основные компании, занимающиеся рециклингом РЗЭ

Компания (разработчик)	Утилизируемые РЗЭ-изделия	Основные извлекаемые РЗЭ
Hitachi (Япония)	Магниты из воздушных кондиционеров, жестких дисков, компрессоров	Nd, Pr, Dy
Zhang (Китай)	РЗЭ из лома неодимовых магнитов	
Honda, Toyota (Япония)	Батареи из гибридных автомобилей	Nd, La
Umicore (Бельгия), Rhodia (Франция)	Никель-металлогидридные батареи	
Technische Universität, Bergakademie Freiberg (ФРГ)	Шлак пирометаллургической переработки использованных никель-металлогидридных батарей	
OSRAM (ФРГ)	Отработанные люминесцентные лампы	Ce, La, Y, Gd, Tb, Eu
Kosaka Smelting (Япония)	Отходы электроники	Nd, Dy
Veolia (Франция)	Люминесцентные лампы, аккумуляторы, компьютеры	Ce, La, Y, Nd, Gd, Tb, Eu

Первые разработки в области рециклинга РЗЭ были выполнены специалистами фирмы Hitachi в рамках правительственной программы поиска альтернативных источников редких земель. Hitachi разработала технологии демонтажа жестких дисков и компрессоров кондиционеров для последующего извлечения из них NdFeB-магнитов. Для отделения магнитов от прочих частей HDD помещаются во вращающийся барабан, в котором от множественных ударов и вибраций диски распадаются, и работники могут вручную выбрать магниты. Данная технология позволила ускорить процесс демонтажа дисков, без использования при этом токсичных химических веществ.

Для компрессоров Hitachi впервые использовала аппарат для резки корпуса, чтобы затем вручную отделить NdFeB-магниты от ротора. Роторы при этом извлекаются с помощью механизмов, а собранные магниты, в свою очередь, подвергаются размагничиванию. Применение данных разработок позволило Hitachi покрыть около 10% корпоративных потребностей в РЗЭ.

### Переработка РЗЭ-магнитов

К настоящему времени разработан целый ряд различных типов технологий для вторичного использования РЗЭ-магнитов. Как видно из таблицы 26, все существующие способы рециклирования РЗЭ-магнитов имеют свои плюсы и минусы. Наиболее выгоден способ повторного использования магнитов в существующей форме, однако его можно использовать только для крупных и легкоизвлекаемых магнитов в ветровых турбинах, генераторах и гибридных двигателях автомашин.

Таблица 26. Основные технологии рециклинга РЗЭ-магнитов

Технология	Преимущества	Недостатки
Прямое повторное использование в существующей форме	Наиболее экономичная и экологичная	Применима только для больших удобно извлекаемых магнитов
Переработка сплавов после декарпитации в водородной среде	Менее энергоемкая, чем пиро- и гидрометаллургические схемы. Безотходная. Удобна для переработки HDD	Неприменима для переработки отходов, в которых смешаны магниты разных типов или окисленные магниты
Гидрометаллургическая	Применима для всех типов магнитов, в том числе для окисленных сплавов	Многостадийная. Множество реагентов и жидких отходов
Пирометаллургическая	Применима для всех типов магнитов. Позволяет получать лигатуру из РЗЭ и извлекать их в форме металлов. Меньше стадий, чем в гидрометаллургической схеме	Весьма энергоемкая. Неприменима для окисленных магнитов. Генерирует большое количество твердых отходов
Газофазовая экстракция	Применима для всех типов магнитов, в том числе для окисленных сплавов	Токсична, использует большое количество хлора. Высокие температуры и длительное время

Изделия, отслужившие свой срок полезного использования, относятся к так называемому классу EOL — End Of Life.

В то же время наибольшее количество РЗЭ-магнитов присутствует в разнообразных электронных товарах, мобильных телефонах и жестких дисках компьютеров. По оценкам специалистов, в 600 млн штук HDD, производимых в мире за год, содержится от 6 до 12 тыс. т NdFeB-магнитов, в их составе до ~30% неодима, а также до ~10% диспрозия. С учетом того, что степень извлечения РЗЭ при рециклировании магнитов названными методами, по сообщениям

разработчиков, составляет 80–95 %, подобный объем вторичных ресурсов редких земель представляет серьезный коммерческий интерес.

К сожалению, большое количество отработанных HDD, попадая с прочим электронным ломом на переработку, подвергается измельчению, отчего хрупкие магниты дробятся в пудру. Впоследствии эта магнитная пудра прилипает к ферромагнитным компонентам лома, и ее весьма трудно отделить для последующего извлечения РЗЭ. Для этого приходится использовать приемы магнитной и электростатической сепарации отходов. Затем лом переплавляют с целью извлечения ценных компонентов, помимо редких земель, которые переходят в металлургические шлаки. Поэтому шлаки также необходимо включать в схемы рециклинга РЗЭ для обработки мелкой магнитной фракции при утилизации HDD.

Более применима технология декрипитации в водородной среде, которая позволяет получать размагниченный NdFeB-порошок, а затем с эффективностью 95 % отделять его от никелевого покрытия дисков. Этот порошок может быть в дальнейшем использован напрямую для изготовления новых магнитов разных типов. Следует также подчеркнуть, что серьезной проблемой рециклинга магнитов из отслужившей электроники является их большое разнообразие по составу, а также малая масса магнитов во многих современных устройствах.

По-своему решаются проблемы утилизации HDD с извлечением редких земель в рамках проекта iNEMI согласно стратегии Министерства энергетики США. Специалисты Окриджской национальной лаборатории по атомной энергии упростили способ извлечения магнитов, используя расположение последних в жестких дисках. Отсекая левый угол накопителя, элементы нагревают до 380° С для потери магнитами свойств и затем отделяют их. Извлеченное вторсырье измельчают до микронной пудры, а затем извлекают магнитную фракцию из общей смеси и формируют из нее новые магниты. Одна подобная технологическая линия позволяет перерабатывать свыше 7 тыс. HDD в день.

Возможный будущий лидер в области рециклинга РЗЭ — канадская компания Geomega Resources — прогнозирует рост объема рынка по переработке редкоземельных магнитов до 1,8 млрд дол. к 2030 г. По сведениям компании, ежегодно в мире производится 160 тыс. т NdFeB-магнитов, используемых в электро- и гибридных двигателях и ветровых турбинах. Так, в среднем в одном электродвигателе содержится до 3 кг NdFeB-магнитов, а в 3-мегаваттной турбине — до 2 т. В отходы переходят 15–30 % магнитов, что позволяет получать поток NdFeB до 21 тыс. т в год.

Специалистам Geomega Resources удалось разработать эффективную низкозатратную технологию ISR для переработки NdFeB-магнитов: при капитальных затратах на фабрику 2,6 млн дол. и прямых операционных расходах 3 дол./кг оксидов РЗЭ технологический процесс ISR позволяет получать до 4,5 т/сут продукта рециклирования магнитов, содержащего до 30 % неодима, празеодима, диспрозия, тербия.

### Переработка флуоресцентных ламп

Другое важное направление извлечения редких земель из EOL товаров — переработка флуоресцентных ламп. По оценкам бельгийских аналитиков, в отслуживших лампах содержится свыше 20 000 т редких земель. При этом утилизация РЗЭ из ламп несколько проще, чем из магнитов. Основные способы рециклирования РЗЭ из флуоресцентных ламп приведены в таблице 27.

Таблица 27. Основные технологии рециклинга РЗЭ из флуоресцентных ламп

Технология	Преимущества	Недостатки
Прямое повторное использование	Наиболее простой способ. Не используются химические процессы	Применима только для отдельных ламп, в которых можно использовать различные люминофоры. Люминофоры разрушаются в течение срока эксплуатации лампы
Разделение люминофоров на индивидуальные компоненты	Относительна простая. Не требуется большое количество химикатов	Трудно получить чистую фракцию люминофора. В процессе сепарации могут измениться частицы люминофоров. Люминофоры разрушаются в течение срока эксплуатации ламп
Извлечение РЗЭ компонентов	Применима для всех типов люминофоров, обеспечивает получение очень чистых оксидов РЗЭ	Многоступенчатый процесс. Используется много химикатов. Прodуцирует образование большого количества жидких отходов

Наиболее часто в люминесцентных лампах используются пять видов люминофоров: красный (YOX) на основе иттрия и европия; три зеленых люминофора (LAP, СВТ, САТ), содержащих лантан, церий, гадолиний, тербий, а также синий (BAM) на базе европия. Кроме того, утилизируемые лампы содержат пары ртути, которые делают их опасными отходами и требуют специальных мер при переработке. По окончании срока службы стеклянные и металлические части ламп подвергают рециркуляции. Относительно просто утилизируют лампы с линейно-трубчатой формой: их обрезают концы трубок и выдувают люминофор из колб. Однако лампы других форм перерабатывать непросто. Как и прочие отходы, их измельчают, а затем просеивают. Полностью удалить прозрачные стекла из порошка люминофора не удастся, отчего снижается ценность утилизируемых люминофоров, которые составляют всего ~3% массы флуоресцентной лампы. С учетом того, что люминофоры имеют сложный химический состав, в большинстве стран РЗЭ из них не извлекают. Коммерческие проекты восстановления редких земель из отработанных флуоресцентных ламп реализуются в настоящее время фирмами Solvay и OSRAM.

Первая компания из люминофоров производит редкоземельный концентрат, содержащий La, Ce, Eu, Gd, Tb и Y, который затем разделяется на отдельные оксиды РЗЭ. На последующем этапе из них изготавливают новые люминофоры (в основном красные и зеленые) для флуоресцентных ламп. При этом химическая компания Solvay имеет планы по извлечению 90 % РЗЭ, содержащихся во флуоресцентных лампах, а это значит возвращение в коммерческий оборот ~188 т редких земель при переработке 3,3 тыс. т отходов.

Специалисты фирмы OSRAM разработали процесс для восстановления РЗЭ из люминофоров, разлагаемых селективным выщелачиванием, с последующим осаждением оксалатов редких земель и получением из них РЗ-оксидов.

Следует подчеркнуть, что в связи с развитием технологий люминесцентные лампы постепенно вытесняются светодиодными, содержащими в сотни раз меньше РЗЭ. Тем не менее утилизировать люминесцентные лампы с целью извлечения РЗЭ по оценкам специалистов можно будет еще около 30 лет.

### Переработка никель-металлогидридных аккумуляторов

Еще одно направление утилизации EOL товаров с целью извлечения редких земель — переработка никель-металлогидридных аккумуляторов. Основные способы извлечения РЗЭ из них приведены в таблице 28.

Таблица 28. Основные технологии извлечения РЗЭ из NiMH-батарей

Технология	Преимущества	Недостатки
Гидрометаллургическая	Низкие затраты. Рециклинг возможен из различных типов отходов	Множество ручных операций. Большое количество химикатов
Пирометаллургическая	Хорошо развитая технология. Отдельные операции переработки шлаков аналогичны операциям по переработке первичных руд. Возможность получения дополнительной энергии от утилизации органических компонентов	Высокие затраты. Необходимость последующей экстракции РЗЭ из шлаков. Необходимость разделения РЗЭ после получения группового сплава

Отработанные NiMH аккумуляторы содержат 36–42% Ni, 3–4% Co и 8–10% мишметалла — а это около 2,5 кг РЗЭ для батарей гибридного автомобиля. Ранее редкие земли бесполезно терялись при утилизации подобных аккумуляторов, так как их перерабатывали исключительно как дешевый источник никеля. В последние годы разработаны процессы гидрометаллургической переработки NiMH-батарей с извлечением кобальта, никеля и редких земель, причем уровень восстановления РЗЭ из хлоридных растворов достигает 97,8%. Компаниями Umicore и Rhodia разработан процесс извлечения редкоземельных

элементов из NiMH-аккумуляторов, основанный на выплавке при ультравысокой температуре. Фабрика в г. Хобокен (Бельгия) рассчитана на утилизацию по данной технологии 250 млн мобильных телефонов и 150 тыс. двигателей и возврат в коммерческий оборот до 80% РЗЭ, содержащихся в NiMH-батареях. Корейские инженеры предложили свой оригинальный способ извлечения РЗЭ из отработанных NiMH-батарей (рис. 120). Несмотря на то что подавляющее число европейских, американских и азиатских фирм используют пирометаллургические технологии для переработки гибридных батарей, корейским разработчикам удалось реализовать технологию извлечения La, Ce и Nd путем гидрометаллургии, с помощью простой мокрой химической валоризации. Стадии процесса включают в себя разрядку и измельчение отработанных батарей, кислотное выщелачивание с последующим селективным осаждением РЗЭ-солей и выделением оксидов редких земель. Выделяемый осадок содержит по массе 17,2% Ce, 13,1% La и 5,4% Nd. Данный процесс, по мнению создателей, достаточно простой, универсальный, менее токсичный.

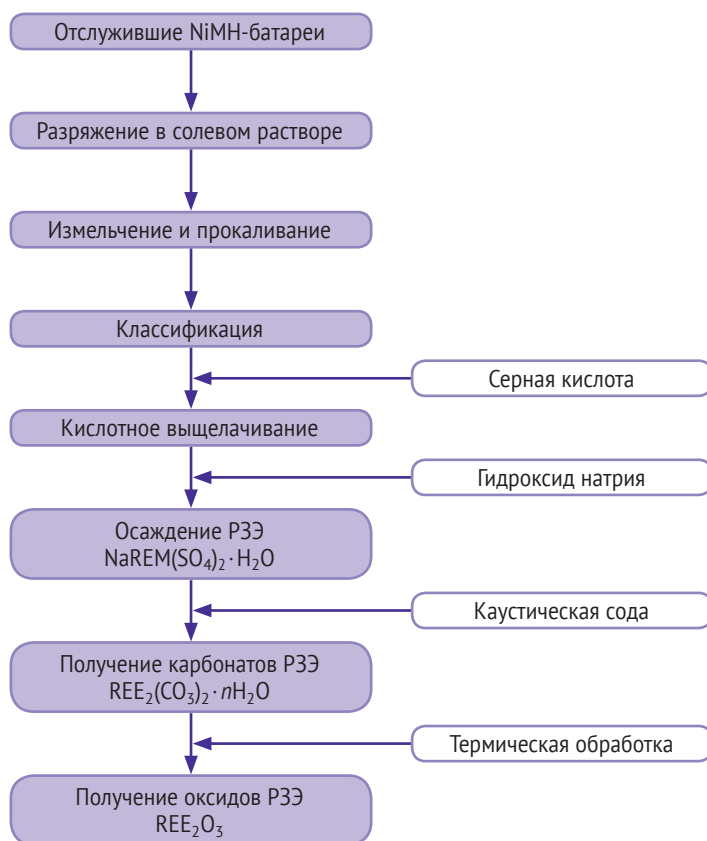


Рис. 120. Схема гидрометаллургического процесса извлечения РЗЭ из отработанных NiMH-батарей



Японские компании Honda и Japan Metals & Chemicals (JMC) также заняты переработкой NiMH-батарей для извлечения редких земель с помощью электролиза в расплаве солей. Причем извлеченные металлы поставляются производителям аккумуляторов для изготовления соответствующих компонентов.

Как видно из описания процессов переработки непроемственных отходов, реализация технологий рециклирования РЗЭ из них имеет ряд трудностей. Первая состоит в необходимости обеспечения чистоты материалов, отправляемых на переработку, для исключения примесей, затрудняющих извлечение редких металлов. Вторая проблема — это токсичность применяемых химико-металлургических схем утилизации потребительских и производственных РЗЭ-содержащих отходов, а также сведение к минимуму ущерба от них окружающей природной среде. И третья — масштабная рассеянность РЗЭ в товарах и прочих изделиях ввиду их малого содержания на потребительскую единицу, что существенно затрудняет их извлечение.

### Утилизация производственных отходов

Другое важнейшее направление рециклинга РЗЭ — утилизация производственных отходов. Перспективы развития извлечения РЗЭ из отходов производства в России можно связывать с утилизацией фосфогипсовых отходов переработки хибинского апатитового концентрата. Именно с учетом редких земель, извлекаемых из фосфогипса, можно прогнозировать масштабное развитие их рециклинга в нашей стране на 2–3 десятилетия вперед (рис. 121).

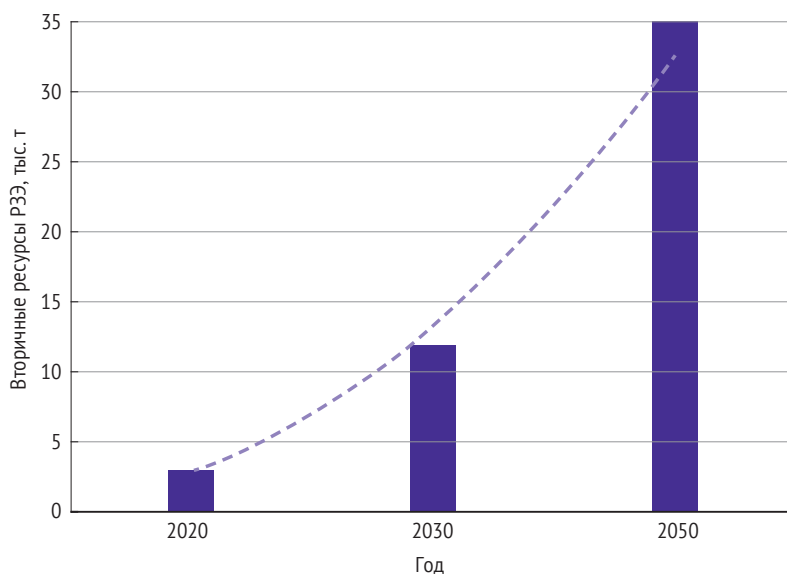


Рис. 121. Прогноз динамики вовлечения вторичных ресурсов в производство редкоземельных металлов в РФ

Хибинский апатит является лучшим в мире сырьем для производства фосфорных удобрений. При этом в его составе содержатся 0,41,0% (мас.) РЗЭ, которые переходят в фосфогипсовые отходы добычи апатита. Именно минеральные ресурсы хибинского апатита составляют почти 40% отечественных балансовых запасов иттрия и прочих редких земель. До середины 1980-х гг. они извлекались в процессе переработки апатитовых концентратов на предприятиях Минсредмаша СССР, позднее, в 1990-е гг., их извлечение было остановлено. Сегодня апатитовый концентрат в объеме 8–9 млн т в год выпускает ПАО «Фосагро». Его перерабатывают двумя методами (рис. 122).

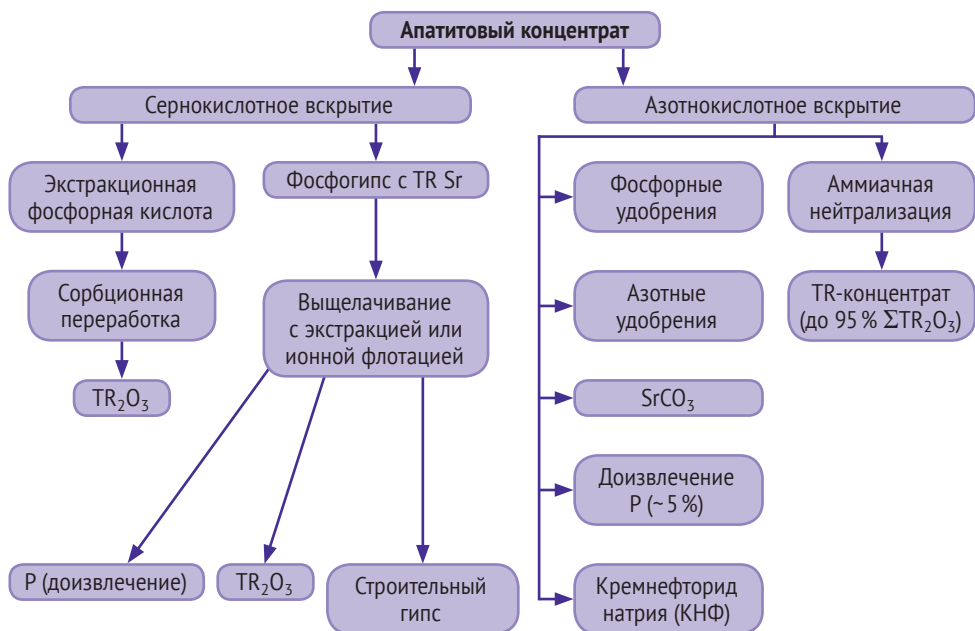


Рис. 122. Способы переработки апатитового концентрата с получением РЗЭ

Азотнокислотным способом перерабатывают около 15% апатита, а остальные 85% — сернокислотным, по которому ~50–60% редких земель переходит в фосфогипс. За долгие годы работы предприятий в отвалах накоплено более ~250 млн т лежалого фосфогипса, которые ежегодно пополняются еще ~11 млн т свежего. С учетом процентного содержания РЗЭ в минеральных фракциях образовавшихся техногенных месторождений сосредоточены миллионы тонн редких земель. Пионерная технология промышленного извлечения РЗЭ из фосфогипса создана Группой компаний «Скайград» (Россия). Для испытаний использовался фосфогипс Воскресенского и Волховского химкомбинатов. При скромных первичных инвестициях специалистами компании была разработана трехкаскадная экстракционная технология с 200 ступенями, которая позволяет извлекать до 3,5 кг оксидов РЗЭ из 1 т фосфогипса

и получать от 500 до 2000 т группового редкоземельного концентрата (ГЗРК) в год. Такой концентрат содержит 17 редкоземельных металлов с общей массовой долей до 99,5 %, при этом уровень их извлечения в товарные продукты при дальнейшей переработке концентрата достигает 78,3 %. Себестоимость получаемого концентрата находится на уровне 13–14 дол. США за 1 кг. Существующая многоступенчатая схема позволяет разделять и получать все редкие земли, включая Y и Sc. На следующих этапах работы ГК «Скайград» планирует инвестировать средства в создание собственного производства Sm–Co-магнитов.

В заключение можно отметить, что, вероятно, в ближайшие годы доминирование Китая на мировом рынке РЗЭ сохранится, как и сырьевая уязвимость стран, развивающих прогрессивные технологии в энергетике, электронике, оптике и т. д. Поиски источников редкоземельного сырья будут сосредоточены в том числе в области рециклинга РЗЭ как из отслуживших свой срок товаров и изделий, так и из производственных отходов, несмотря на рассеянность и относительно невысокое содержание целевых металлов. При этом, по-видимому, в близкой перспективе акцент будет сделан на развитие технологий переработки использованных электронных устройств и энергоустановок, а также на технологии переработки отходов горнодобывающей промышленности. Подобные технологические проекты будут реализованы не только в странах АТР или ЕС, но и, вероятно, в России.