PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

307 112

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

C01F 17/00	(2006.01)
C22B 3/08	(2006.01)
C22B 3/38	(2006.01)
C22B 59/00	(2006.01)
B01D 11/04	(2006.01)
H01F 1/057	(2006.01)

(19) ČESKÁ REPUBLIKA

ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2016-736**
(22) Přihlášeno: **25.11.2016**
(40) Zveřejněno: **17.01.2018**
(Věstník č. 3/2018)
(47) Uděleno: **06.12.2017**
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: **17.01.2018**
(Věstník č. 3/2018)

(56) Relevantní dokumenty:

US 5238489 A; US 4041125 A; US 3378352 A.

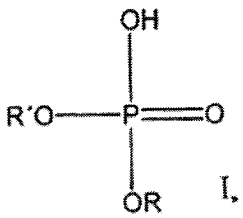
(73) Majitel patentu:
Ústav chemických procesů AV ČR, v. v. i., Praha 6 - Suchdol, CZ

(72) Původce:
Ing. Václav Gruber, CSc., Praha 6, CZ

(74) Zástupce:
RNDr. Kateřina Hartvichová, INVENTIA s.r.o., Na Bělidle 3, 150 00 Praha 5

(54) Název vynálezu:
Způsob získávání lanthanoidů z odpadních NIB magnetů

(57) Anotace:
Předkládané řešení poskytuje způsob získávání lanthanoidů z odpadních NIB magnetů, při němž se odpadní NIB magnety vylouží v kyselině sírové, s výhodou v koncentraci v rozmezí 30 až 250 g H_2SO_4/l, vzniklý výluh se pak extrahuje roztokem činidla obecného vzorce I v organickém rozpouštědle, kde R je lineární nebo větvená alkylová skupina obsahující 4 až 12 atomů uhlíku, a R´ je atom vodíku nebo lineární nebo větvená alkylová skupina obsahující 4 až 12 atomů uhlíku; a z extraktu se následně izolují lanthanoidy, zejména dysprosium, terbium, gadolinium, praseodym a neodym. Uvedený postup, zejména krok loužení v kyselině sírové, zajišťuje možnost loužení lanthanoidů a překonává problémy způsobené přítomností velikého nadbytku železa.



I.

CZ 307112 B6

Způsob získávání lanthanoidů z odpadních NIB magnetů

Oblast techniky

Předkládaný vynález se týká recyklační technologie pro získávání lanthanoidů z odpadních NIB (neodym–železo–bor; Neodymium–Iron–Boron) magnetů.

Dosavadní stav techniky

Tzv. NIB magnety (Neodymium – Iron – Boron) základního složení $Nd_2Fe_{14}B$ jsou v současnosti stále častěji využívány v různých oborech. Magnety tohoto typu jsou zejména využívány jako součásti elektromotorů, magnetických separátorů, reproduktorů, zádržných zařízení a dalších zařízení.

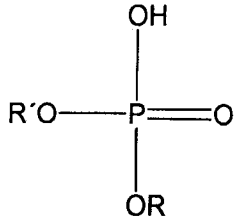
Oproti původně deklarovanému složení $Nd_2Fe_{14}B$ dochází v NIB magnetech k četným změnám chemického složení. Podle druhu využití jednotlivých magnetů se přidávají nebo nahrazují jednotlivé základní prvky ve struktuře magnetu prvky jinými. Tak např. pro zvýšení korozní odolnosti magnetuje část železa nahrazována kobaltem, případně je povrch magnetu chráněn mechanicky např. niklem nebo některými plasty. Pro zvýšení odolnosti magnetu proti ztrátě magnetických vlastností teplem (zvýšení Curieho teploty) je někdy část neodymu ve struktuře magnetu nahrazena praseodymem, pro zvýšení odolnosti vůči přemagnetování vířivými proudy je zase neodym částečně nahrazován dysprosiem.

V důsledku těchto úprav chemického složení se při shromáždění NIB magnetů jako druhotné suroviny získá směs natolik proměnlivého složení, že její přímé mechanické recyklování není možné. Dosud popsané metody odstranění slinovacích přísad vypálením, pomletím magnetů v ochranné atmosféře, jejich znovuslinutím a opětovným zmagnetováním nevedou k přípravě nových magnetů téže kvality.

Předkládaný vynález si tedy klade za úkol vytvořit metodu kompletního hydrometalurgického přepracování odpadních NIB magnetů, při nichž jsou cenné lanthanoidy recyklovány a získávány ve formě čistých komodit, např. ve formě oxidů.

Podstata vynálezu

Předkládaný vynález poskytuje způsob získávání lanthanoidů z odpadních NIB magnetů, jehož podstata spočívá v tom, že se odpadní NIB magnety nejprve vylouží v kyselině sírové při poměru 1500 až 1700 g kyseliny sírové na 1 kg odpadních NIB magnetů, s výhodou v koncentraci v rozmezí 30 až 250 g H_2SO_4/l, vzniklý výluh se pak extrahuje roztokem činidla obecného vzorce I v organickém rozpouštědle:



(I),

kde R je lineární nebo větvená alkylová skupina obsahující 4 až 12 atomů uhlíku,

a R' je atom vodíku nebo lineární nebo větvená alkylová skupina obsahující 4 až 12 atomů uhlíku;

a z extraktu se následně izolují lanthanoidy, zejména dysprosium, terbium, gadolinium, praseodym a neodym, tak, že se nejprve extrahuje dysprosium, dále pak terbium a gadolinium, a po nich neodym a praseodym.

Výluh z odpadní NIB magnetů se s výhodou před extrakcí zfiltruje.

Roztok činidla obecného vzorce I je s výhodou v organickém rozpouštědle nemísitelném s vodou, kterým jsou například C6 až C14 alifatické a/nebo aromatické uhlovodíky. Zejména výhodnými rozpouštědly jsou oktan, dekan, dodekan nebo xylen.

Krok extrakce a kontakt s extrakčním činidlem se s výhodou realizuje v protiproudém vícestupňovém extrakčním zařízení.

Koncentrace extrakčního činidla v extrakčním roztoku je 5 až 50 % w/w.

Extrakčním činidlem obecného vzorce I je s výhodou kyselina bis–(2–ethylhexyl)fosforečná.

Principem extrakce je extrakční rovnice:

Ln^{3+} (aq) + 3 HL (org) = $3H^{+}$ (aq) + LnL_3 (org),

kde Ln je lanthanoid, HL je extrakční činidlo obecného vzorce I. Iont trojmocného lanthanoidu je tak převeden do organické fáze a současně se generují tři ionty H^{+}, které způsobují okyselení vodné fáze. Čím je roztok kyselejší, tím méně dochází k přestupu lanthanoidů do organické fáze. Z lanthanoidů obvykle přítomných v NIB magnetech se nejprve extrahuje dysprosium, dále pak terbium a gadolinium, a po nich neodym a praseodym. Ostatní balastní prvky jako nikl, kobalt, hliník se neextrahují.

Významnou složkou NIB magnetů je železo. To se v trojmocné formě za podmínek extrakce extrahuje do organické fáze velmi ochotně. V rámci předkládaného vynálezu bylo zjištěno, že přítomnost trojmocného železa ve směsi by způsobila významné znečištění produktu. Při jiných známých technologiích izolace lanthanoidů z jiných odpadních materiálů bývá běžným krokem snižování vznikající kyselosti vodné fáze neutralizací, často roztokem čpavku. V případě recyklace NIB magnetů, kdy směs obsahuje velké množství železa, není možno tento krok použít. Přidáním alkalického činidla do směsi by vznikla sraženina hydroxidu železnatého, který se prakticky okamžitě vzdušným kyslíkem převede na hydroxid železitý, ten se rozpouští na síran železitý, který se prakticky kvantitativně extrahuje do organické fáze. Kromě toho se sraženina hydroxidu nabalí na kapičky organické fáze a zablokuje přestup hmoty mezi fázemi, a to vede k zahlcení extrakčního aparátu. Těmto nežádoucím jevům se ve způsobu podle vynálezu zabrání tím, že během celého extrakčního procesu je veškeré přítomné železo udržováno výhradně ve dvojmocné formě. Zároveň je nutné zamezit i přítomnosti jakýchkoliv jiných látek v roztoku v oxidované formě a nepřipustit byť jen lokální zalkalizování v systému, aby se předešlo vzdušné oxidaci. Toho je dosaženo rozpouštěním, resp. loužením, odpadních NIB magnetů v kyselině sírové.

Při rozpouštění, resp. loužení, odpadních NIB magnetů v kyselině sírové veškeré železo přítomné v surovině vzhledem k vývoji vodíku během reakce přechází pouze na síran železnatý, přičemž kvantitativní převod železa do roztoku ve dvojmocné formě navíc zaručuje i borhydrid, který se během reakce uvolňuje a svými silně redukčními vlastnostmi zabraňuje jakémukoliv vzniku trojmocného železa.

Kyselina sírová je v kroku loužení použita s výhodou ve stechiometrickém množství, tedy v takovém množství, aby se rozpustily všechny komponenty magnetu, tj. železo na síran železnatý, lanthanoidy na příslušné sírany, a bor zreaguje na plynný borhydrid. Stechiometrické množství odpovídá zhruba 1600 g kyseliny sírové na 1 kg NIB magnetů, v závislosti na přesném složení magnetů. Je možno použít rozmezí 1500 až 1700 g kyseliny sírové na 1 kg NIB magnetů. Použití stechiometrického množství kyseliny zajistí získání neutrálního výluhu, který je pro další extrakci nejvhodnější.

Izolace lanthanoidů z organické fáze se provede známými způsoby, například extrakcí vodným roztokem minerální kyseliny, např. kyseliny sírové, do vodné fáze. S výhodou se pak lanthanoidy převedou do formy oxidů např. srážením z vodné fáze po izolaci kyselinou šťavelovou a tepelným rozkladem oxalátů.

Příklady uskutečnění vynálezu

Příklad 1

50 gramů odpadních NIB magnetů bylo rozpuštěno v 80 g konc. (96 hmotn. %) kyseliny sírové zředěné vodou na objem 0,5 litru. Po ukončení reakce byl roztok zfiltrován a dále zředěn vodou na objem 1 litru. Všechny roztoky byly uchovávány bez přístupu vzduchu.

1000 ml 1,33M roztoku kyseliny bis–(2–ethylhexyl)fosforečné v dodekanu bylo kontaktováno s 1000 ml výluhu z 50 g odpadních NIB magnetů v právě potřebném (stechiometrickém) množství kyseliny sírové, připraveným jak uvedeno výše.

Složení výluhu, extraktu a rafinátu je uvedeno v Tabulce 1.

Tabulka 1

	Pr g/l	Nd g/l	Dy g/l	Fe g/l
Nástřik	2,65	10,12	0,27	34,3
Rafinát (vod. fáze)	0,95	2,99	0,002	34,0
Extrakt (org. fáze)	1,71	7,70	0,27	0,4

Příklad 2

50 gramů odpadních NIB magnetů bylo rozpuštěno v 80 g konc. (96 hmotn. %) kyseliny sírové zředěné vodou na objem 0,5 litru. Po ukončení reakce byl roztok zfiltrován a dále zředěn vodou na objem 1 litru. Všechny roztoky byly uchovávány bez přístupu vzduchu.

1000 ml výluhu z 50g odpadních NIB magnetů v právě potřebném množství kyseliny sírové, připraveného jak uvedeno výše, bylo kontaktováno s třemi 1000 ml podíly 1,33M roztoku kyseliny bis–(2–etylhexyl)fosforečné v dodekanu. Složení rafinátů po 1., 2. a 3. extrakci ilustruje Tabulka 2.

Tabulka 2

	Pr g/l	Nd g/l	Dy g/l	Fe g/l
Nástřik	3,04	12,12	0,41	33,6
1.rafinát	1,05	3,17	0,006	33,3
2.rafinát	0,39	1,04	-	33,2
3.rafinát	0,15	0,39	-	33,2

Příklad 3

1500 gramů odpadních NIB magnetů bylo rozpuštěno v 2400 g konc. (96 hmotn. %) kyseliny sírové zředěné vodou na objem 15 litrů. Po ukončení reakce byl roztok zfiltrován a dále zředěn vodou na objem 50 litrů. Všechny roztoky byly uchovávány bez přístupu vzduchu.

Tento roztok byl následně kontaktován v protiproudém extrakčním zařízení VPE 50 se 40% roztokem extrahentu, kyseliny bis–(2–ethylhexyl)fosforečné v dodekanu. Hmotnostní bilance jednotlivých prvků ve vstupním roztoku (nástřiku) F a v rafinátu R (vodné fázi po extrakci) je uvedena v tabulce 3.

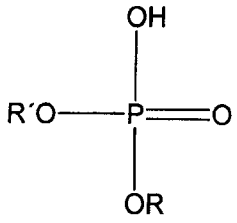
Organický extrakt byl následně kontaktován s 5 litry 4 M kyseliny sírové v regeneračním míchaném reaktoru po dobu 30 minut. Organickou fázi lze po oddělení fází znovu použít jako regenerované extrakční činidlo. Vodnou fázi tvoří zbylá stripovací kyselina sírová a krystaly síranů lantanoidů, které z velké části vypadly jako tuhá fáze. Volnou kyselinu sírovou (cca 3 l) lze použít k dalšímu rozpouštění NIB magnetů. Pevná fáze byla rozpuštěna v dostatečném množství vody a zfiltrována. Hmotnostní bilance jednotlivých prvků ve zbylé stripovací kyselině sírové H a v rozpuštěných krystalech síranů lantanoidů E je rovněž uvedena v tabulce 3. Roztok E byl následně sražen roztokem kyseliny šťavelové, sraženina zfiltrována, promyta vodou, vysušena a vypálena při 700 °C na finální produkt, směs oxidů lantanoidů.

Tabulka 3

	Pr g	Nd g	Dy g	Fe g	Objem l
F	107,6	299,9	12,45	894,9	47
R	4,3	9,7	0,01	883,3	51
H	8,6	22,2	4,86	0,11	3
E	86,6	268,1	8,29	0,09	12

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob získávání lanthanoidů z odpadních NIB magnetů, **vyznačený tím**, že se odpadní NIB magnety vylouží v kyselině sírové při poměru 1500 až 1700 g kyseliny sírové na 1 kg odpadních NIB magnetů, s výhodou v koncentraci v rozmezí 30 až 250 g H_2SO_4/l, vzniklý výluh se pak extrahuje roztokem činidla obecného vzorce I v organickém rozpouštědle:



(I),

kde R je lineární nebo větvená alkylová skupina obsahující 4 až 12 atomů uhlíku,

a R' je atom vodíku nebo lineární nebo větvená alkylová skupina obsahující 4 až 12 atomů uhlíku;

a z extraktu se následně izolují lanthanoidy tak, že se nejprve extrahuje dysprosium, dále pak terbium a gadolinium, a po nich neodym a praseodym.

2. Způsob podle nároku 1, **vyznačený tím**, že výluh z odpadní NIB magnetů se před extrakcí zfiltruje.

3. Způsob podle nároku 1 nebo 2, **vyznačený tím**, že roztok činidla obecného vzorce I je v organickém rozpouštědle, kterým jsou C6 až C14 alifatické a/nebo aromatické uhlovodíky, výhodou je rozpouštědlo vybráno ze skupiny zahrnující oktan, dekan, dodekan, xylen a jejich směsi.

4. Způsob podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, **vyznačený tím**, že krok extrakce a kontakt s extrakčním činidlem se realizuje v protiproudém vícestupňovém extrakčním zařízení.

5. Způsob podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, **vyznačený tím**, že extrakčním činidlem obecného vzorce I je kyselina bis–(2–ethylhexyl)fosforečná.

6. Způsob podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, **vyznačený tím**, že izolace lanthanoidů z organické fáze se provede extrakcí vodným roztokem minerální kyseliny do vodné fáze.

7. Způsob podle nároku 6, **vyznačený tím**, že po izolaci z vodné fáze se lanthanoidy převedou do formy oxidů srážením kyselinou šťavelovou a tepelným rozkladem oxalátů.

Konec dokumentu