

Research Paper

Study on solvent extraction of REEs from a NdFeB permanent magnet scrap

Somayeh Khani¹, Hossein Salehi², Hamed Tavakoli³, *Mohammad Reza Aboutalebi⁴

1- Postdoc Researcher, School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran.

2- M.Sc. School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran.

3- PhD candidate, School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran.

4- Professor, School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran.

Citation: Khani S, Salehi H, Tavakoli H, Aboutalebi M.R. Study on solvent extraction of REEs from a NdFeB permanent magnet scrap. Metallurgical Engineering 2019; 22(1): 32-41 <http://dx.doi.org/10.22076/me.2019.94709.1211>

 <http://dx.doi.org/10.22076/me.2019.94709.1211>

ABSTRACT

In this study recovery of rare earth elements from a NdFeB magnet was investigated. The magnet was firstly demagnetized at 450°C followed by grinding and leaching in 2 M sulfuric acid, wherein the rare earth elements were precipitated as their sodium double sulfate. However, iron and boron as the main impurities remained in the solution. The REEs double sulfate was subsequently treated with oxalic acid to obtain REEs oxalate followed by calcination of the rare-earth oxalates at 950°C for 2 hours to produce rare-earth oxides. After leaching the REEs oxide in 0.5 M hydrochloric acid, solvent extraction was carried out using D2EHPA as the extractant. Results showed that selective extraction of Dy is possible at pH<0.5, while the extraction of all four elements could be achieved efficiently in higher pH values. It was observed that the heavier elements were extracted with higher efficiency compared to the light elements for all pH values examined. Under the evaluated conditions, the extraction of Nd, Pr, and Dy at pH=3 was almost completed.

Keywords: Rare earth elements, NdFeB magnet, Solvent extraction, D2EHPA, Precipitation.

Received: 3 October 2018 | Accepted: 21 May 2019

■ ■

* *Corresponding Author:*

Mohammad Reza Aboutalebi, PhD

Address: School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran.

Tel: +98 (21) 73228816

E-mail: mrezab@iust.ac.ir

بررسی فرآیند استخراج حلالی عناصر خاکی نادر از آهنربای دائمی مستعمل NdFeB

سمیه خانی^۱، حسین صالحی^۲، حامد توکلی^۳، *محمد رضا ابوطالبی^۴

- ۱- محقق پسادکتری، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران.
- ۲- کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران.
- ۳- دانشجوی دکتری، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران.
- ۴- استاد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران.

چکیده

در پژوهش حاضر، امکان بازیابی و جداسازی عناصر خاکی نادر موجود در آهنرباهای مستعمل NdFeB مورد بررسی قرار گرفت. در این راستا پس از مغناطیس‌زدایی و خردایش آهنربا، فروشویی آهنربا در اسید سولفوریک ۲ مولار انجام شد. رسوب دهی عناصر خاکی نادر از طریق تولید سولفات مضاعف عناصر خاکی نادر انجام گرفته که پس از جدا کردن رسوب حاصله، آهن و بور به عنوان ناخالصی‌های اصلی در محلول باقی ماند. سپس رسوب سدیم دوسولفات عناصر خاکی نادر با محلول اسید اگزالیک واکنش داده شده و اگزالات آن‌ها تولید شد. از تشویه اگزالات عناصر خاکی نادر بدست آمده در دمای ۹۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲ ساعت، اکسید ناخالص عناصر خاکی نادر تولید گردید. در نهایت با فروشویی این ماده در اسید کلریدریک ۰/۵ مولار، محلولی حاوی عناصر نئودیمیوم Nd، پرازئودیمیوم Pr، دیسپروزیوم Dy و لانتانیوم La بدست آمد که بررسی استخراج عناصر مذکور از محلول به روش استخراج حلالی و بصورت جذب شده در فاز آلی با استفاده از استخراج کننده D2EHPA مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به نتایج بدست آمده، امکان استخراج انتخابی دیسپروزیوم در pH کمتر از ۰/۵ وجود دارد، در حالیکه در pH بالاتر استخراج هر چهار عنصر با بازده بالا انجام می‌شود. عناصر سنگین‌تر با راندمان بالاتری استخراج می‌شوند و با کاهش جرم اتمی، راندمان استخراج کاهش می‌یابد. در شرایط مورد بررسی آزمایش، استخراج حلالی عناصر Dy، Pr و Nd در pH=۳ تقریباً بطور کامل انجام گردید.

واژه‌های کلیدی: عناصر خاکی نادر، آهنربای NdFeB، استخراج حلالی، D2EHPA، رسوب‌دهی.

دریافت: ۱۳۹۷/۷/۱۱ | پذیرش: ۱۳۹۸/۲/۳۱

۱. مقدمه

است. این آهنرباها از سال ۱۹۸۴ معرفی شده و بسیار مورد توجه قرار گرفتند. به علت نسبت عملکرد مطلوب به اندازه آن‌ها، این آهنرباها امروزه در سطح گسترده‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرند؛ از وسایل کوچک مانند لپ‌تاپ‌ها، گوشی‌های تلفن هوشمند و دستگاه‌های پخش موسیقی گرفته تا کاربردهایی در مقیاس بزرگ و صنعتی مانند ماشین‌های الکتریکی و هیبریدی، توربین‌های بادی، یخچال‌ها و دستگاه‌های MRI (۸). این تنوع در کاربرد به حضور عناصر افزودنی مانند Dy، Tb، Pr، Nb، Co و Al نسبت داده می‌شود چراکه افزودن این عناصر به بهبود خواص فیزیکی و مغناطیسی این آهنرباها کمک کرده و نیاز کاربردهای مختلف را برآورده می‌سازد (۹).

روش‌های مختلفی شامل روش‌های پیرومتالورژی، هیدرومتالورژی و یا ترکیبی از آن‌ها برای بازیابی عناصر خاکی

از آغاز دهه ۱۹۹۰ عمده عرضه جهانی (بیش از ۹۰ درصد) عناصر خاکی نادر از کشور چین صورت می‌گرفت. هرچند در سال‌های اخیر، افزایش تقاضای داخلی در این کشور عرضه این عناصر به سایر کشورها را محدود کرده است. براساس برآوردهای انجام شده در سال ۲۰۱۱، عناصر Nd، Dy و Tb در میان شش عنصری قرار دارند که در سال‌های آتی دنیا با بحران در عرضه آن‌ها مواجه خواهد شد (۱-۳). این چالش‌ها سبب شد تا محققان به دنبال راه حل جایگزینی برای تأمین این عناصر مهم و استراتژیک باشند. به همین دلیل تحقیقات متنوعی برای بازیابی این عناصر از منابع ثانویه صورت گرفته است (۴-۷). یکی از منابع ثانویه حاوی عناصر خاکی نادر، آهنرباهای دائمی مستعمل نئودیمیوم-آهن-بور (Nd-Fe-B)

* نویسنده مسئول:

دکتر محمد رضا ابوطالبی

نشانی: تهران، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد،

تلفن: ۷۳۲۲۸۸۱۶ (۲۱) ۹۸+

پست الکترونیکی: mrezab@iust.ac.ir

نادر از آهنربای NdFeB وجود دارد (۱۰، ۱۱). البته در این میان روش‌های مبتنی بر فرآیندهای هیدرومتالورژی به دلیل قابلیت کاربرد آن برای انواع آهنرباها با ترکیب‌های مختلف و همچنین برای هر دو نوع آلیاژهای اکسیدی و غیراکسیدی و نیز مصرف کمتر انرژی مورد توجه بیشتری بوده‌اند. هرچند عمده این تکنیک‌ها تاکنون برای بازیابی آهنرباهای برگشتی از خط تولید و دور ریز پیش از مصرف انجام گرفته است و از آنجا که این قطعات نسبتاً تمیز و یکدست هستند، نسبت به بازیابی آهنرباهای مستعمل با پیچیدگی کمتری روبرو بوده‌اند (۱۰).
 فروشویی پودر آهنربا در دمای اتاق با اسید سولفوریک در سال ۱۹۹۳ توسط لایمنو پالم (۱۲) توسعه یافت. در این روش همه اجزاء موجود در آهنربا حل شده و نئودیمیوم و سایر عناصر خاکی نادر را می‌توان به صورت نمک دو سولفات رسوب داده و سپس به NdF_3 و یا Nd_2O_3 تبدیل نمود. هرچند فروشویی این آهنرباها در اسید سولفوریک پتانسیل خوبی برای بازیابی مؤثر فلزات خاکی نادر نشان داده است، انحلال آن‌ها توسط اسید کلریدریک به علت قابلیت بازیابی بالا و جنبه‌های مثبت اقتصادی، از موارد جذاب و مفید این روش به شمار می‌رود. چنانچه در تحقیقی با استفاده از اسید کلریدریک آهنربا به طور کامل حل و سپس عناصر خاکی نادر با افزودن اگزالیک اسید و یا فلوراید هیدروژن از محلول لیچینگ رسوب داده شد و تشکیل اکسید و یا فلوراید عناصر خاکی نادر را دادند (۱۳). باندارا و همکارانش (۱۴) نیز با فروشویی آهنربای مستعمل موتور الکتریکی توسط اسید کلریدریک بازیابی عناصر خاکی نادر را از محلول بدست آمده با اسید اگزالیک گزارش کرده‌اند که طی آن عناصر Nd، Pr و Dy به صورت اگزالات جدا گردید. مطالعات انجام شده در زمینه استخراج حلالی و سیستم استخراج کننده‌ها برای جدایش عناصر خاکی نادر بسیار وسیع است. تعدادی از استخراج کننده‌ها مانند D2EHPA، HEHEHP، TBP، Cyanex 921، Cyanex 301، Cyanex 272 و PC88A برای استخراج عناصر Pr و Nd از محلول‌های سنتز شده و فروشویی مورد استفاده قرار گرفته‌اند (۱۴-۱۷). استخراج کننده‌های organophosphorus نسبت به دیگر استخراج کننده‌ها بازده و انتخاب پذیری بالاتری حین استخراج فلزات نادر از محلول‌های آبی نشان می‌دهند (۱۸، ۱۹). استخراج کننده‌ای مانند D2EHPA به طور گسترده برای استخراج یون‌های فلزی مختلفی مورد استفاده قرار گرفته است و سبب استخراج این عناصر با بازدهی بالاتر و مؤثرتر از محلول‌های آبی مختلف شده است. این استخراج کننده همچنین در مقایسه با سایر استخراج کننده‌های organophosphorus دارای تأثیر بالاتر است و به عنوان یکی از بهترین و مناسب‌ترین استخراج کننده‌ها در فرآیندهای استخراج حلالی این فلزات معرفی شده است (۲۰). بنابر تحقیقات انجام شده، استخراج عناصر خاکی نادر از محلول‌های پایه اسید سولفوریک و اسید کلریدریک نتایج بهتری نسبت به محلول‌های پایه اسید نیتریک نشان می‌دهند (۱۸، ۲۱). طی تحقیقی

نادر از آهنربای NdFeB وجود دارد (۱۰، ۱۱). البته در این میان روش‌های مبتنی بر فرآیندهای هیدرومتالورژی به دلیل قابلیت کاربرد آن برای انواع آهنرباها با ترکیب‌های مختلف و همچنین برای هر دو نوع آلیاژهای اکسیدی و غیراکسیدی و نیز مصرف کمتر انرژی مورد توجه بیشتری بوده‌اند. هرچند عمده این تکنیک‌ها تاکنون برای بازیابی آهنرباهای برگشتی از خط تولید و دور ریز پیش از مصرف انجام گرفته است و از آنجا که این قطعات نسبتاً تمیز و یکدست هستند، نسبت به بازیابی آهنرباهای مستعمل با پیچیدگی کمتری روبرو بوده‌اند (۱۰).
 فروشویی پودر آهنربا در دمای اتاق با اسید سولفوریک در سال ۱۹۹۳ توسط لایمنو پالم (۱۲) توسعه یافت. در این روش همه اجزاء موجود در آهنربا حل شده و نئودیمیوم و سایر عناصر خاکی نادر را می‌توان به صورت نمک دو سولفات رسوب داده و سپس به NdF_3 و یا Nd_2O_3 تبدیل نمود. هرچند فروشویی این آهنرباها در اسید سولفوریک پتانسیل خوبی برای بازیابی مؤثر فلزات خاکی نادر نشان داده است، انحلال آن‌ها توسط اسید کلریدریک به علت قابلیت بازیابی بالا و جنبه‌های مثبت اقتصادی، از موارد جذاب و مفید این روش به شمار می‌رود. چنانچه در تحقیقی با استفاده از اسید کلریدریک آهنربا به طور کامل حل و سپس عناصر خاکی نادر با افزودن اگزالیک اسید و یا فلوراید هیدروژن از محلول لیچینگ رسوب داده شد و تشکیل اکسید و یا فلوراید عناصر خاکی نادر را دادند (۱۳). باندارا و همکارانش (۱۴) نیز با فروشویی آهنربای مستعمل موتور الکتریکی توسط اسید کلریدریک بازیابی عناصر خاکی نادر را از محلول بدست آمده با اسید اگزالیک گزارش کرده‌اند که طی آن عناصر Nd، Pr و Dy به صورت اگزالات جدا گردید. مطالعات انجام شده در زمینه استخراج حلالی و سیستم استخراج کننده‌ها برای جدایش عناصر خاکی نادر بسیار وسیع است. تعدادی از استخراج کننده‌ها مانند D2EHPA، HEHEHP، TBP، Cyanex 921، Cyanex 301، Cyanex 272 و PC88A برای استخراج عناصر Pr و Nd از محلول‌های سنتز شده و فروشویی مورد استفاده قرار گرفته‌اند (۱۴-۱۷). استخراج کننده‌های organophosphorus نسبت به دیگر استخراج کننده‌ها بازده و انتخاب پذیری بالاتری حین استخراج فلزات نادر از محلول‌های آبی نشان می‌دهند (۱۸، ۱۹). استخراج کننده‌ای مانند D2EHPA به طور گسترده برای استخراج یون‌های فلزی مختلفی مورد استفاده قرار گرفته است و سبب استخراج این عناصر با بازدهی بالاتر و مؤثرتر از محلول‌های آبی مختلف شده است. این استخراج کننده همچنین در مقایسه با سایر استخراج کننده‌های organophosphorus دارای تأثیر بالاتر است و به عنوان یکی از بهترین و مناسب‌ترین استخراج کننده‌ها در فرآیندهای استخراج حلالی این فلزات معرفی شده است (۲۰). بنابر تحقیقات انجام شده، استخراج عناصر خاکی نادر از محلول‌های پایه اسید سولفوریک و اسید کلریدریک نتایج بهتری نسبت به محلول‌های پایه اسید نیتریک نشان می‌دهند (۱۸، ۲۱). طی تحقیقی

محققان دیگری در زمینه استخراج عناصر خاکی نادر از آهنرباهای مستعمل، از سه استخراج کننده D2EHPA، PC88A و Cyanex272 استفاده نموده و نتایج بدست آمده را مقایسه کردند. آن‌ها گزارش داده‌اند که قابلیت استخراج عناصر توسط D2EHPA بیشتر از PC88A و آن نیز بیشتر از Cyanex272 است. هرچند فاکتور جدایش بین عناصر بدین صورت تغییر خواهد کرد: $D2EHPA < PC88A < Cyanex272$. بنابراین اگرچه Cyanex272 بیشترین فاکتور جدایش بین Pr و Nd را دارد اما درصد استخراج کلی کمتری توسط آن بدست می‌آید (۱۹). در همین راستا لیوو همکارانش (۲۲) مخلوطی از Cyanex272 و 336Alamine را استفاده کردند و توانستند درصد استخراج هر دو فلز را افزایش دهند. اگرچه مقدار فاکتور جدایش آن‌ها افزایش قابل ملاحظه‌ای را نشان نداد. همانطور که ذکر شد، بر اساس تحقیقات انجام شده روش‌های متعددی برای فروشویی آهنرباهای NdFeB و بازیابی عناصر خاکی نادر از محلول حاصل از فروشویی آن‌ها پیشنهاد شده است، اما چالش اصلی در این مورد مقدار بالای آهن در این آهنرباست. هرچند در انتخاب روش مناسب، مسائلی چون مصرف انرژی و قابلیت بازیابی اسیدها نیز از دیگر مواردی است که باید مورد توجه قرار گیرد. در تحقیق حاضر بازیابی عناصر خاکی نادر از آهنربای NdFeB به روش رسوب گذاری و استخراج حلالی مورد بررسی قرار می‌گیرد. در این پژوهش سعی بر این است که عناصر خاکی نادر در مراحل ابتدایی توسط رسوب‌دهی انتخابی از محلول فروشویی آهنربا جدا شده و آهن و بور به عنوان ناخالصی‌های اصلی در محلول باقی بماند. سپس با تولید اگزالات عناصر خاکی نادر از سدیم دو سولفات آن‌ها، اکسید ناخالص این عناصر از تشویه اگزالات تولید می‌گردد. با فروشویی اکسید تولید شده در محلول اسید کلریدریک، جداسازی عناصر خاکی نادر از محلول بدست آمده به روش استخراج حلالی و به صورت جذب شده در فاز آلی مورد بررسی قرار می‌گیرد.

۲. مواد و روش تحقیق

ترکیب شیمیایی آهنربای مستعمل NdFeB مورد استفاده در تحقیق حاضر در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱. ترکیب شیمیایی آهنربای NdFeB استفاده شده در تحقیق حاضر

عنصر	Nd	Fe	Pr	Dy	La	B
درصد جرمی	11.2%	64.59%	2.07%	0.63%	0.85%	1.0%

آزمایش‌ها در شکل ۱ ارائه شده است که هر یک از این مراحل در ادامه شرح داده خواهد شد.

فروشویی

فروشویی پودر آهنربای NdFeB در محلول اسید سولفوریک ۲ مولار با نسبت جرمی S:L (محلول: ماده جامد) S:L=1:20 به مدت یک ساعت انجام شد. در این شرایط آهنربا تقریباً بصورت کامل در اسید حل شد. مقادیر ناچیز رسوب‌های معلق باقی (کمتر از ۱٪ وزنی پودر حل شده) مانده نیز با استفاده از کاغذ صافی جدا گردید. لازم به ذکر است که به منظور جلوگیری از پاشش اسید و رفلکس محلول از درون ظرف، افزودن پودر آهنربا به اسید به آرامی انجام گردید.

رسوب‌دهی سدیم دوسولفات عناصر خاکی نادر

پس از انحلال پودر آهنربا، به منظور جداسازی ناخالصی‌های (عمدتاً آهن) موجود در محلول حاصل از فروشویی، به آن هیدروکسید سدیم افزوده شد تا طی واکنش با عناصر خاکی نادر موجود در محلول، رسوب سدیم دو سولفات عناصر خاکی نادر تولید شود.

تولید اگزالات عناصر خاکی نادر

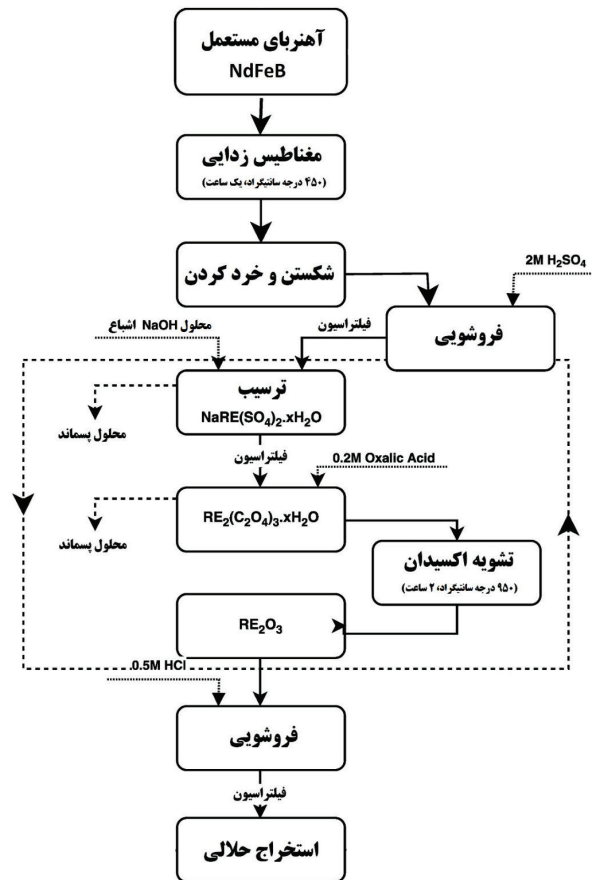
به منظور تهیه اگزالات عناصر خاکی نادر، سدیم دو سولفات عناصر خاکی نادر بدست آمده با محلول اسید اگزالیکی با نسبت ۱/۲ برابر استوکیومتری در دمای محیط و در مدت زمان ۴ ساعت مخلوط شد. ترکیب حاصل پس از جداسازی و شستشو با آب مقطر، در خشک‌کن به مدت یک ساعت در دمای ۱۰۰ °C خشک گردید.

تولید اکسید عناصر خاکی نادر

به منظور تشکیل اکسید عناصر خاکی نادر از اگزالات آن‌ها، تشویه اگزالات عناصر خاکی نادر بدست آمده، در دمای ۹۵۰ °C و به مدت دو ساعت در هوا انجام شد. پیش از عملیات حرارتی به منظور تعیین دمای مناسب حرارت دهی، آنالیز حرارتی DTA و TG در حضور اکسیژن (هوا) بر روی نمک اگزالات انجام شد. این آنالیز تا دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد و با سرعت ۲۰ °C/min صورت گرفت.

استخراج حلالی

جهت خالص سازی اکسید مخلوط عناصر خاکی نادر بدست



شکل ۱. روند نمای مراحل انجام آزمایش‌ها.

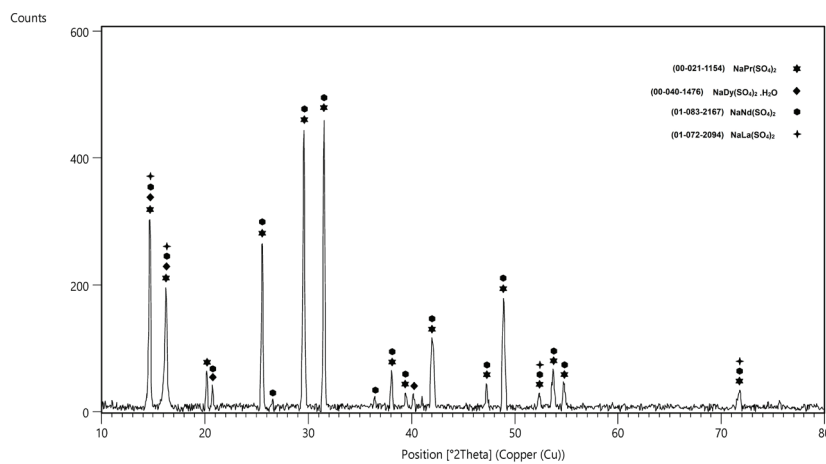
همانطور که مشاهده می‌شود، درصد بالایی از آهنربای NdFeB را آهن تشکیل داده است و عناصر Pr، Nd، Dy و La به عنوان دیگر عناصر خاکی موجود در این آهنربا هستند. پیش از انجام عملیات حل‌سازی، نمونه آهنربا تحت عملیات حرارتی مغناطیس زدایی در دمای ۴۵۰ °C به مدت یک ساعت قرار گرفت. پس از مغناطیس زدایی، خردایش اولیه آهنربا در هاون فلزی انجام شد و سپس توسط آسیای سیاره‌ای پودر آهنربا با اندازه دانه کمتر از ۱۰۰ میکرومتر بدست آمد. ارزیابی و آنالیز عنصری پودر اولیه آهنربا توسط آنالیز XRF (PHILIPS PW1480) و آنالیز فازی محصولات در هر مرحله توسط آنالیز تفرق اشعه ایکس (Bouvestnik DRON-8, Russia, Cu K α , 40kV, XRD) انجام گرفت. همچنین جهت انجام آنالیز یون‌های فلزی در محلول، از دستگاه ICP-MS ساخت شرکت Varian مدل VISTA-PRO استفاده شد. روند نمای انجام

جدول ۲. پارامترهای عملیاتی آزمایش‌های استخراج حلالی از محلول فروشویی اکسید تولید شده

پارامتر	pH	O/A	v/v% D2EHPA	Time (min)	Temperature (°C)
مقدار یا محدوده	0-3	1	30%	20	25

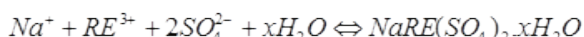
جدول ۳. آنالیز شیمیایی محلول فروشویی آهنربای NdFeB و راندمان فروشویی هر یک از عناصر

عنصر	Nd	Fe	Pr	Dy	La
غلظت (ppm)	5548	31219	1147	306	417
راندمان فروشویی	99.1%	96.7%	89.0%	97.1%	98.1%



شکل ۲. الگوی پراش اشعه ایکس رسوب سدیم دوسولفات عناصر خاکی نادر موجود در آهنربای NdFeB.

نادر تشکیل می‌شود. طی این واکنش، درصد بالایی از عناصر خاکی نادر به صورت رسوب درآمده و عمده ناخالصی‌ها، از جمله بور و آهن در محلول باقی می‌مانند (۲۴).
واکنش ۱.



محلول اشباع سدیم هیدروکسید تا pH=1.2 به آرامی به محلول فروشویی آهنربا اضافه شد و پس از ثابت شدن pH بهم زدن محلول به مدت ۱۵ دقیقه ادامه یافت. لازم به ذکر است که با افزایش pH احتمال تشکیل رسوب هیدروکسید آهن و آلوده شدن سدیم دو سولفات تولید شده افزایش می‌یابد. ترکیب سفید مایل به صورتی سدیم دو سولفات عناصر خاکی نادر موجود در محلول بصورت رسوب ته نشین گردید که پس از جدا سازی با کاغذ صافی با آب مقطر شستشو داده شد و سپس در خشک‌کن در دمای ۱۰۰ °C به مدت یک ساعت خشک شد. الگوی XRD رسوب بدست آمده در شکل ۲ آورده شده است.

همانطور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، محصول بدست آمده حاوی ترکیبی از $NaPr(SO_4)_2$ ، $NaNd(SO_4)_2$ ، $NaLa(SO_4)_2$ و $NaDy(SO_4)_2$ است که مطابق با ترکیب آهنربا، بخش عمده آن را $NaNd(SO_4)_2$ تشکیل می‌دهد.

آمده از تشویه رسوب اگزالات توسط فرآیند استخراج حلالی، ابتدا باید فروشویی آن انجام گردد. بدین منظور با توجه آزمایش‌های اولیه انجام شده و پژوهش‌های مرتبط (۲۳)، فروشویی اکسید تولید شده در محلول هیدروکلریک اسید ۰/۵ مولار انجام شد.

در فرآیند استخراج حلالی از استخراج کننده D2EHPA و رقیق کننده کروزن استفاده شد و در آن تأثیر تغییرات pH بر میزان استخراج عناصر خاکی نادر مورد بررسی قرار گرفت. پارامترهای عملیاتی این آزمایش‌ها در جدول ۲ ارائه شده است.

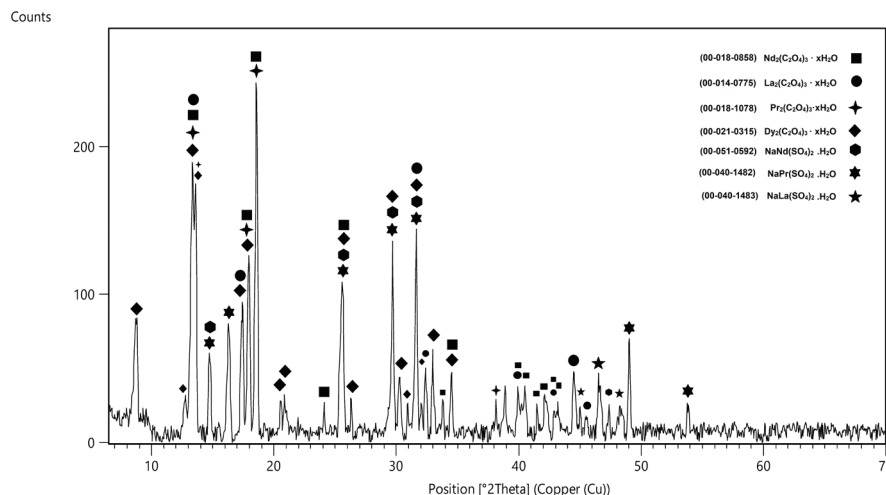
۳. نتایج و بحث

آنالیز شیمیایی محلول فروشویی آهنربای NdFeB و راندمان فروشویی هر یک از عناصر در جدول ۳ آورده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، پس از فروشویی، تقریباً تمامی محتوای عناصر خاکی نادر موجود در آهنربا در حلال حل شده است.

رسوب‌دهی سدیم دو سولفات عناصر خاکی نادر با افزودن محلول هیدروکسید سدیم به محلول فروشویی مطابق با واکنش ۱ رسوب سدیم دوسولفات عناصر خاکی

جدول ۴. راندمان ترسیب عناصر خاکی نادر موجود در آهنربا بصورت سدیم دوسولفات

عنصر	La	Dy	Pr	Fe	Nd
راندمان ترسیب (%)	99.5%	80.7%	100%	0.3%	99.4%



شکل ۳. الگوی پراش اشعه ایکس رسوب حاصل از واکنش سدیم دو سولفات عناصر خاکی نادر موجود در آهنربای NdFeB با محلول اگزالیک اسید.

عناصر خاکی نادر صورت گرفته است، اگزالات این عناصر معمولاً به صورت آبدار و حاوی ۵-۱۰ مولکول آب یافت می‌شوند (۲۵). نتایج تحقیقات نشان می‌دهد که تجزیه حرارتی عناصر خاکی طی یک مرحله انجام نمی‌گیرد. بسته به میزان آب موجود در ساختار و عنصر حذف آب از اگزالات این عناصر می‌تواند تا سه مرحله نیز اتفاق بیفتد. به عنوان مثال اگزالات دیسپروزیوم حاوی ۱۰ مولکول آب، در سه محدوده دمایی ۴۵-۱۴۰، ۱۴۰-۲۲۰ و ۲۹۵-۴۱۵ درجه سانتیگراد کاملاً دهیدراته می‌شود و با ادامه حرارت‌دهی، اگزالات دهیدراته در محدوده دمایی ۴۱۵-۷۴۵ درجه سانتیگراد به اکسید دیسپروزیوم تبدیل می‌شود (۲۶). در روندی مشابه، اگزالات نئودیمیوم حاوی ۱۰ مولکول آب، در محدوده‌های دمایی ۵۵-۲۵۰ و ۲۵۰-۴۴۵ درجه سانتیگراد کاملاً دهیدراته می‌شود و با ادامه حرارت‌دهی، اگزالات دهیدراته آن در محدوده دمایی ۴۴۵-۷۳۵ درجه سانتیگراد به اکسید دیسپروزیوم تبدیل می‌شود (۲۵). چنین روندی در مورد عناصر La و Pr نیز مشاهده شده است (۲۷).

شکل ۴ نتایج حاصل از آنالیز حرارتی افتراقی DTA و همچنین توزین حرارتی TG محصول حاوی اگزالات عناصر خاکی Nd، Pr، Dy و La بدست آمده از مرحله قبل را نشان می‌دهد. با توجه به شکل، دو پیک گرماگیر در دماهای ۱۵۵ و ۲۶۵ درجه سانتیگراد و شش پیک گرمازا در دماهای ۳۰۰، ۳۵۰، ۳۷۰، ۴۰۷، ۵۰۰ و ۵۲۰ و یک پیک گرماگیر در حدود ۵۶۰ درجه سانتیگراد مشاهده می‌شود.

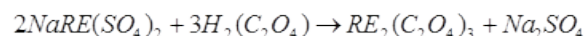
همانطور که بیان شد، به نظر می‌رسد دو پیک گرماگیر

در جدول ۴ راندمان ترسیب هر یک از عناصر بر اساس آنالیز شیمیایی محلول پسماند آورده شده است. با توجه به نتایج آنالیز، ۹۹/۴ درصد نئودیمیوم بصورت سدیم دوسولفات جدا شده و تنها ۰/۳ درصد از آهن محلول وارد رسوب شده است. در واقع حذف ناخالصی‌های عمده از جمله آهن و بور به خوبی در این مرحله انجام گرفته است.

تولید اگزالات عناصر خاکی نادر

چنانچه پیشتر بیان شد، به منظور تولید اگزالات عناصر خاکی نادر، ترکیب سدیم دوسولفات عناصر خاکی نادر موجود در آهنربای NdFeB مطابق با واکنش ۲ با محلول اسید اگزالیک مخلوط شد و ترکیب تولید شده پس از جداسازی و شستشو، در خشک‌کن خشک گردید.

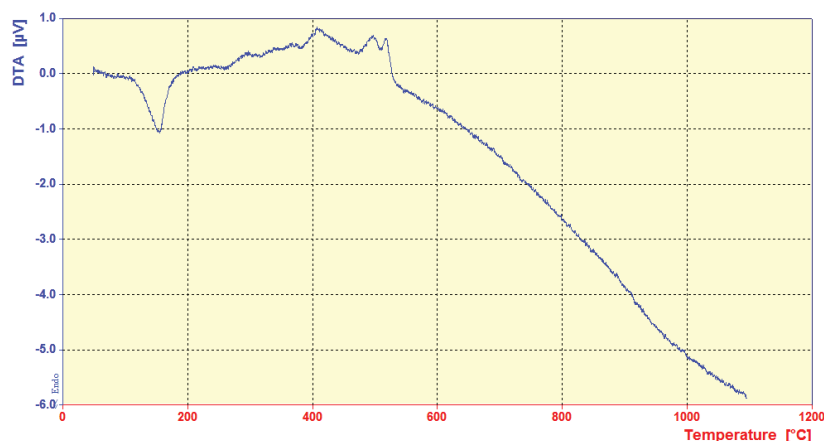
واکنش ۲



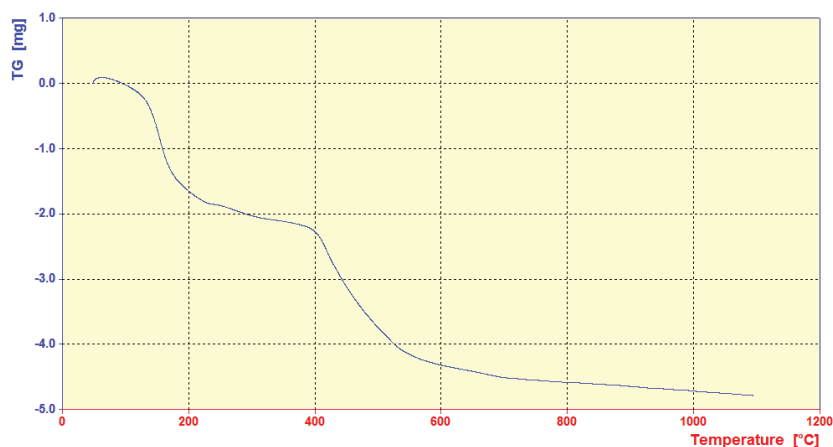
الگوی پراش اشعه ایکس رسوب بدست آمده در شکل ۳ آورده شده است. با توجه به شکل، تشکیل اگزالات عناصر خاکی نادر موجود در آهنربای NdFeB تأیید می‌شود. هرچند، حضور مقداری نمک سدیم دوسولفات نیز در ترکیب حاصل همچنان مشاهده می‌شود.

تولید اکسید عناصر خاکی نادر

با توجه به مطالعاتی که در زمینه تجزیه حرارتی اگزالات



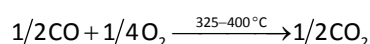
الف



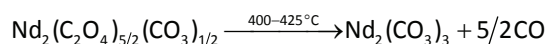
ب

شکل ۴. الف) آنالیز حرارتی افتراقی DTA و همچنین ب) توزین حرارتی TG محصول حاوی اگزالات عناصر خاکی Nd، Pr، Dy و La بدست آمده از مرحله قبل.

واکنش ۶.



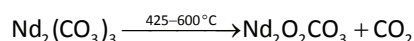
واکنش ۷.



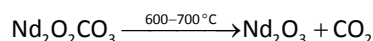
واکنش ۸.



واکنش ۹.



واکنش ۱۰.

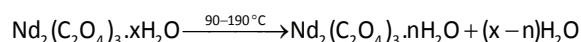


هر چند با توجه به اینکه در تحقیق حاضر محصول، مخلوطی از اگزالات این عناصر است نمی توان دمای دقیقی برای تجزیه هریک از آنها تعیین نمود.

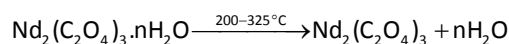
با توجه به آنالیز TG، کاهش وزن در محدوده های دمایی ۱۵۰، ۲۰۰، ۴۰۰، ۵۵۰ و ۷۰۰ درجه سلسیوس مشاهده

اول مربوط به حذف آب از اگزالات این عناصر بوده و پیک های گرمای بعدی مرتبط با تجزیه حرارتی اگزالات دهیدراته آنها است. مطابق با تحقیقاتی که بر روی تجزیه حرارتی اگزالات عناصر خاکی نادر در دو محیط خنثی و اکسیدی صورت گرفته است (۲۸)، محصول در هر دو نوع محیط یکسان است اما مسیر این تجزیه و واکنش های انجام شده متفاوت می باشد. همانطور که گزارش شده است، تجزیه حرارتی اگزالات این عناصر در محیط اکسیدی علاوه بر حذف آب، شامل چند واکنش گرمازا و یک واکنش گرماگیر است. این واکنش ها در مورد تجزیه حرارتی اگزالات نئودیمیوم به صورت معادلات ۱۰-۳ گزارش شده است (۲۸):

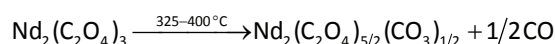
واکنش ۳.

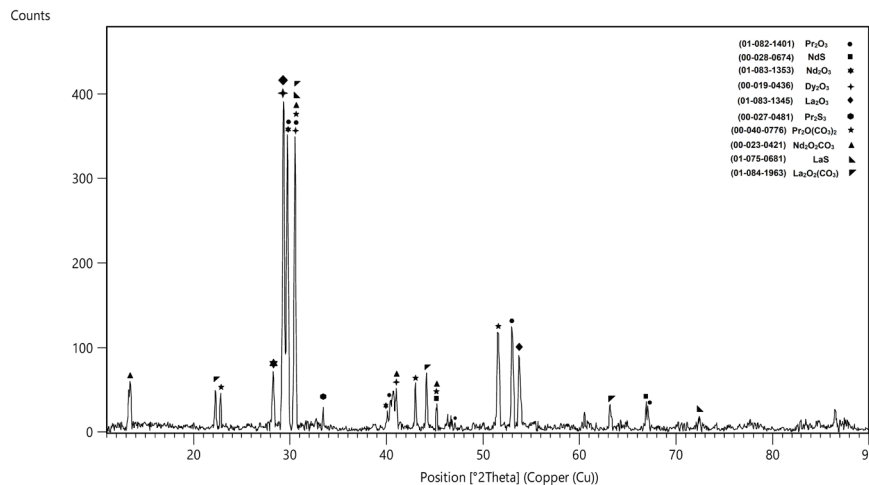


واکنش ۴.



واکنش ۵.





شکل ۵. الگوی پراش اشعه ایکس مخلوط اکسید عناصر خاکی نادر موجود در آهنربای NdFeB حاصل از تشویه اگزالات آن‌ها.

صافی جدا شد. در جدول ۶ آنالیز شیمیایی محلول فروشویی اکسید آورده شده است. نتایج حاکی از راندمان بالای فروشویی عناصر نئودیمیوم و پرازئودیمیوم است.

جدول ۶. آنالیز شیمیایی محلول فروشویی مخلوط اکسید عناصر خاکی نادر در ۰/۵ مولار HCl

La	Dy	Pr	Nd	عنصر
284.3	171	942	5069	غلظت (ppm)
41.0	61.2	91.2	95.1	راندمان فروشویی بر اساس بیلان جرمی (%)

جدول ۷ نتایج آزمایش‌های استخراج حلالی توسط فاز آلی حاوی ۳۰ درصد حجمی D2EHPA را نشان می‌دهد. این آزمایش‌ها با هدف بررسی تأثیر پارامتر pH محلول حاصل از فروشویی اکسید تولید شده بر بازده استخراج عناصر خاکی نادر و قابلیت جداسازی آن‌ها از یکدیگر انجام شد.

جدول ۷. بررسی تأثیر pH محلول حاصل از فروشویی اکسید تولید شده بر بازده استخراج عناصر خاکی نادر (30v/v% D2EHPA, O/A=1, T=25°C)

درصد استخراج %				pH	کد آزمایش
La	Dy	Pr	Nd		
0.5	70.3	5.0	8.1	0	A1
20.5	87.4	55.2	57.4	0.5	A2
52.1	97.4	89.5	90.1	1	A3
64.0	97.7	96.2	98.2	1.5	A4
66.2	98.5	97.1	98.6	2	A5
72.4	98.7	97.5	99.1	2.5	A6
75.1	99.7	99.4	99.3	3	A7

می‌شود. با توجه به اینکه این کاهش وزن تا حدود ۹۰۰ درجه سانتیگراد مشاهده می‌شود، با هدف تولید اکسید عناصر خاکی نادر موجود در ترکیب آهنربا، محصول حاوی اگزالات این عناصر تا دمای ۹۵۰ °C حرارت داده شده و به مدت دو ساعت در این دما نگه داشته شدند تا از تجزیه کامل اگزالات آن‌ها اطمینان حاصل گردد. انتظار می‌رود ترکیبات اگزالات عناصر خاکی طی این عملیات تشویه اکسیدان به اکسید عناصر خاکی تبدیل شوند.

شکل ۵ الگوی XRD محصول تولید شده پس از عملیات حرارتی را نشان می‌دهد. با توجه به شکل، حضور اکسید عناصر خاکی نادر در ترکیب مشاهده می‌شود. اگرچه به علت عدم تبدیل کامل سدیم دو سولفات به اگزالات در مرحله قبل، همچنان مقداری ناخالصی علاوه بر اکسید در الگوی پراش مشاهده می‌گردد. ترکیب شیمیایی اکسید تولید شده بر اساس بیلان جرمی عناصر خاکی نادر در فرآیندهای انجام شده، در جدول ۵ ارائه شده است. بر این اساس، بیشترین درصد جرمی اکسید را نئودیمیوم و سپس پرازئودیمیوم تشکیل می‌دهد.

جدول ۵. درصد وزنی عناصر خاکی نادر در اکسید تولید شده بر اساس بیلان جرمی

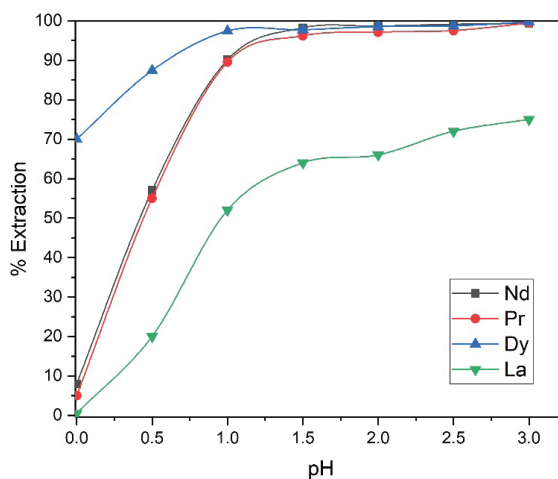
La	Dy	Pr	Nd	عنصر
1.5%	0.9%	4.95%	26.68%	درصد وزنی

استخراج حلالی

پس از تولید اکسید عناصر خاکی نادر، با توجه به ناخالص بودن اکسیدها، فرآیند استخراج حلالی جهت بازیابی این عناصر مورد استفاده قرار گرفت. پیش از انجام این فرآیند فروشویی مخلوط اکسید عناصر خاکی نادر در محلول هیدروکلریک اسید ۰/۵ مولار انجام گرفت و پسماند آن با استفاده از کاغذ

عناصر از یکدیگر، استخراج حلالی عناصر خاکی نادر از این محلول با استفاده از استخراج کننده D2EHPA بررسی شد. با توجه به ترکیب شیمیایی محلول حاصل از فروشویی اکسید تولید شده، نئودیمیوم، پرازئودیمیوم، لانتانیوم و دیسپروزیوم به عنوان چهار عنصر اصلی این محلول مطرح هستند. با توجه به نتایج بدست آمده از آزمایش‌های استخراج حلالی، امکان جدایش انتخابی دیسپروزیوم در pH های کمتر از ۰/۵ وجود دارد در حالیکه در pH های بالاتر، استخراج هر چهار عنصر به طور همزمان و با راندمان نزدیک به هماتفاق می‌افتد. مطابق با نتایج بدست آمده، با افزایش جرم اتمی عناصر خاکی نادر، بازده استخراج آن‌ها نیز افزایش می‌یابد. در شرایط اسیدی شدید بازده استخراج برای تمامی عناصر کاهش یافته و با افزایش pH، راندمان افزایش می‌یابد. بالاترین بازده استخراج برای عناصر در شرایط pH بیش از ۱/۵ اتفاق می‌افتد و سپس استخراج روند نسبتاً ثابتی پیدا می‌کند.

نتایج جدول فوق در قالب نمودار شکل ۶ ارائه شده است که با توجه به آن، دو عنصر Pr و Nd با راندمان‌های استخراج نسبتاً یکسانی وارد فاز آلی شده و رفتار مشابهی از خود نشان می‌دهند. در pH کمتر از ۱ راندمان استخراج برای تمامی عناصر کاهش می‌یابد که شیب این کاهش برای دیسپروزیوم کمتر است. در واقع با توجه به راندمان استخراج نسبتاً بالای Dy در شرایط اسیدی شدید و نیز درصد استخراج بسیار پایین La، Pr و Nd، قابلیت جدایش انتخابی Dy از محلول در این محدوده از pH وجود دارد. همانطور که مشاهده می‌شود، با افزایش pH تا مقدار ۱/۵ بازده استخراج برای تمامی عناصر افزایش یافته و برای Dy، Pr و Nd در pH بالاتر به میزان نسبتاً ثابتی می‌رسد. در واقع می‌توان گفت، عناصر سنگین‌تر با بازده بالاتری استخراج شده و با کاهش جرم اتمی، درصد استخراج با D2EHPA کاهش یافته است.



شکل ۶. مقایسه درصد استخراج عناصر Nd، Pr، Dy و La با تغییر pH (30v/v% D2EHPA, O/A=1, T=25°C)

۴. نتیجه‌گیری

در تحقیق حاضر بازیابی عنصر خاکی نادر از آهنربای NdFeB به عنوان یک منبع ثانویه مورد بررسی قرار گرفت. در همین راستا پس از مغناطیس‌زدایی و خردایش آهنربای NdFeB، با به‌کارگیری ترکیبی از فرآیندهای پیرو و هیدرومتالورژی، از طریق رسوب دهی ترکیب سدیم دوسولفات عناصر خاکی نادر، این عناصر با راندمان بالا از محلول جدا شدند و آهن و بور به عنوان ناخالصی‌های عمده آهنربا در محلول باقی ماندند. از واکنش سدیم دوسولفات عناصر خاکی نادر با محلول اگزالیک اسید، اگزالات عناصر خاکی نادر تولید شد. پس از تشویه ترکیب اگزالات تهیه شده، اکسید عناصر خاکی نادر تولید گردید و با فروشویی این ماده در اسید کلریدریک ۰/۵ مولار، محلولی حاوی عناصر خاکی نادر Nd، Pr، Dy و La بدست آمد. به منظور خالص سازی و جداسازی این

References

- [1] Alonso E, Sherman AM, Wallington TJ, Everson MP, Field FR, Roth R, et al. Evaluating Rare Earth Element Availability: A Case with Revolutionary Demand from Clean Technologies. *Environ Sci Technol*. 2012 Mar 20;46(6):3406-14.
- [2] Anderson CD, Anderson CG, Taylor PR. Survey of recycled rare earths metallurgical processing. *Can Metall Q*. 2013 Jul 18;52(3):249-56.
- [3] Chu, S. EA. *Critical Materials Strategy 2011*. Energy. 2011;191.
- [4] Schüler D, Buchert M, Liu R, Dittrich S, Merz C. Study on Rare Earths and Their Recycling. *Öko-Institut eV, Abschlussbericht*. Darmstadt. 2011; Available from: <http://www.oeko.de/oekodoc/1112/2011-003-en.pdf>
- [5] Jha MK, Kumari A, Panda R, Rajesh Kumar J, Yoo K, Lee JY. Review on hydrometallurgical recovery of rare earth metals. *Hydrometallurgy*. 2016 Oct;165:2-26.
- [6] Tan Q, Li J, Zeng X. Rare Earth Elements Recovery from Waste Fluorescent Lamps: A Review. *Crit Rev Environ Sci Technol*. 2015 Apr 3;45(7):749-76.
- [7] Ye S, Jing Y, Wang Y, Fei W. Recovery of rare earths from spent FCC catalysts by solvent extraction using saponified 2-ethylhexyl phosphoric acid-2-ethylhexyl ester (EHEHPA). *J Rare Earths*. 2017 Jul;35(7):716-22.
- [8] Abrahams ST, Xiao Y, Yang Y. Rare-earth elements recovery from post-consumer hard-disc drives. *Miner Process Extr Metall*. 2015;124(2):106-15.
- [9] Sagawa M, Hiraga K, Yamamoto H, Matsuura Y. Permanent magnet materials based on the rare earth-iron-boron tetragonal compounds. *IEEE Trans Magn*. 1984;20(5):1584-9.
- [10] Binnemans K, Jones PT, Blanpain B, Van Gerven T, Yang Y, Walton A, et al. Recycling of rare earths: a critical review. *J Clean Prod*. 2013 Jul;51:1-22.
- [11] Tanaka M, Oki T, Koyama K, Narita H, Oishi T. Recycling of Rare Earths from Scrap. In: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. 2013. p. 159-211.
- [12] Lyman JW, Palmer GR. Recycling of Rare Earths and Iron from NdFeB Magnet Scrap. *High Temp Mater Process*. 1993;11(1-4):175-88.
- [13] Ellis TW, Schmidt FA, Jones LL. Methods and Opportunities in The Recycling of Rare Earth Based Materials. *Metall Ceram Div*. 1994;1-8.
- [14] Bandara HMD, Field KD, Emmert MH. Rare earth recovery from end-of-life motors employing green chemistry design principles. *Green Chem*. 2015;(August 2016):753-9.
- [15] Panda N, Devi N, Mishra S. Solvent extraction of neodymium(III) from acidic nitrate medium using Cyanex 921 in kerosene. *J Rare Earths*. 2012 Aug;30(8):794-7.
- [16] Kao H-C, Yen P-S, Juang R-S. Solvent extraction of La(III) and Nd(III) from nitrate solutions with 2-ethylhexylphosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester. *Chem Eng J*. 2006 Jun;119(2-3):167-74.
- [17] Huang X, Li J, Long Z, Zhang Y, Xue X, Zhu Z. Synergistic extraction of rare earth by mixtures of 2-ethylhexyl phosphoric acid mono-2-ethylhexyl ester and di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid from sulfuric acid medium. *J Rare Earths*. 2008 Jun;26(3):410-3.
- [18] Yoon H-S, Kim C-J, Chung K-W, Kim S-D, Lee J-Y, Kumar JR. Solvent extraction, separation and recovery of dysprosium (Dy) and neodymium (Nd) from aqueous solutions: Waste recycling strategies for permanent magnet processing. *Hydrometallurgy*. 2016 Oct;165:27-43.
- [19] Banda R, Jeon H, Lee M. Solvent extraction separation of Pr and Nd from chloride solution containing La using Cyanex 272 and its mixture with other extractants. *Sep Purif Technol*. 2012 Sep;98:481-7.
- [20] Xie F, Zhang TA, Dreisinger D, Doyle F. A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions. *Miner Eng*. 2014 Feb;56:10-28.
- [21] Mohammadi M, Forsberg K, Kloos L, Martinez De La Cruz J, Rasmuson Å. Separation of ND(III), DY(III) and Y(III) by solvent extraction using D2EHPA and EHEHPA. *Hydrometallurgy*. 2015 Jul;156:215-24.
- [22] Liu Y, Jeon HS, Lee MS. Solvent extraction of Pr and Nd from chloride solution by the mixtures of Cyanex 272 and amine extractants. *Hydrometallurgy*. 2014 Dec;150:61-7.
- [23] Kitagawa J, Uemura R. Rare Earth Extraction from NdFeB Magnet Using a Closed-Loop Acid Process. *Sci Rep*. 2017 Dec 14;7(1):8039.
- [24] Abreu RD, Morais CA. Purification of rare earth elements from monazite sulphuric acid leach liquor and the production of high-purity ceric oxide. *Miner Eng*. 2010 May;23(6):536-40.
- [25] Wendlandt WW. Thermal Decomposition of Scandium, Yttrium, and Rare Earth Metal Oxalates. *Anal Chem*. 1958 Jan;30(1):58-61.
- [26] W. W. Wendlandt. Thermal decomposition curves of rare earth metal oxalates. *Anal Chem*. 1959;31(3):408-10.
- [27] Glasner A, Steinberg M. Thermal decomposition of the light rare earth oxalates. *J Inorg Nucl Chem*. 1961 Dec;22(1-2):39-48.
- [28] De Almeida L, Grandjean S, Vigier N, Patisson F. Insights into the thermal decomposition of lanthanide(III) and actinide(III) oxalates-from neodymium and cerium to plutonium. *Eur J Inorg Chem*. 2012;2012(31):4986-4999.