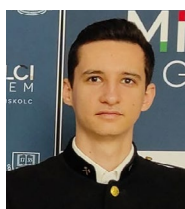


# Adattároló eszközök hulladékából történő tiszta ritkaföldfém-visszanyerés mágnesprekurzorok formájában hidrometallurgiai úton precipitációs és kelátképző kationcserés technikák kombinálásával

## Recovery of pure rare earth elements from waste data storage devices as magnet precursors via a hydrometallurgical route combining precipitation and chelating cation exchange techniques

FEHÉR GERGŐ<sup>1</sup>, ILLÉS ISTVÁN BALÁZS<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Laboratóriumvezető, <sup>2</sup>Op. Ex. Director Growwwer  
Metal Waste Solution Kft., Miskolc



A jelen tanulmány a hulladékká vált adattároló eszközökből származó mágnesek ritkaföldfém-tartalmának visszanyerését vizsgálja. A kiszertelt mágneseket demagnetizáltuk, majd pofás törőgépben, 2 mm-es rés méret alkalmazásával finom porrá aprítottuk. A kapott port sósavas lúgzásnak vetettük alá, azonban az így nyert kloridos ritkaföldfémoldat jelentős vas-, nikkel-, kobalt- és mangánszennyezést tartalmazott. A termodinamikai vizsgálatok alapján a fő szennyezők nagy tömegű leválasztását goethit és oxidatív precipitációval, míg a finomtisztítást ioncserés eljárással végeztük. A precipitáció során a szennyezők több mint 98%-át sikerült eltávolítani mintegy 3%-os ritkaföldfém-vesztés mellett. A neodímiumot, a prazeodímiumot és a diszpróziumot ezt követően kelátképző kationcserélő kromatográfiával egy tiszta oldatfrakcióba választottuk el. A ritkaföldfémeket oxalátos precipitációval csaptuk ki, majd a csapadékot 800 °C-on izzítva 99,9% tisztaságú, didímiumalapú keverénoxidot állítottunk elő. Noha a bemutatott eljárás rendkívül biztató eredményeket hozott, az elválasztás finomhangolása és a kihozatal optimalizálása további kutatást igényel.

**Kulcsszavak:** adattároló, ritkaföldfém, újrahasznosítás, hidrometallurgia

This study investigates the recovery of rare earth elements from magnets derived from end-of-life data storage devices. The dismantled magnets were demagnetized and subsequently crushed into a fine powder using a jaw crusher with a 2 mm gap setting. The resulting powder was subjected to hydrochloric acid leaching; however, the obtained chloride-based rare earth solution contained significant iron, nickel, cobalt, and manganese impurities. Based on thermodynamic evaluations, the bulk separation of the main impurities was carried out by oxidative precipitation, while fine purification was performed using an ion exchange process. During precipitation, over 98% of the impurities were successfully removed with a rare earth loss of approximately 3%. Neodymium, praseodymium, and dysprosium were then separated into a pure solution fraction using chelating cation exchange chromatography. The rare earth elements were precipitated via oxalate precipitation, and the precipitate was subsequently calcined at 800 °C to produce a 99.9% pure, didymium-based mixed oxide. Although the presented method yielded highly promising results, the fine-tuning of the separation process and the optimization of the overall yield require further research.

**Keywords:** data storage device, rare earth metal, recycling, hydrometallurgy

## 1. Bevezetés

A modern digitális gazdaság motorja az adat, amelynek exponenciálisan növekvő halmazát – a felhőalapú szolgáltatásoktól a mesterséges intelligenciáig – ma is túlnyomórészt a merevlemez-meghajtók, azaz a HDD-k tárolják. Noha a fogyasztói piacon az SSD-k hódítanak, az adatközpontok költséghatékonysági okokból továbbra is erre az elektromechanikus technológiára támaszkodnak. Ez a hatalmas adatigény azonban magával vonja a hardverek gyorsuló avulását is: a 3–5 éves frissítési ciklusok [1] miatt az elektronikai hulladék (*e-waste*) mennyisége rohamosan nő [2]. A kislejeztezett HDD-ket jelenleg gyakran adatbiztonsági okokból leselejtezik, ami óriási erőforráspazarlás, hiszen nagy koncentrációban tartalmaznak olyan kritikus nyersanyagokat, amelyek bányászata és kohászata környezetszennyező és geopolitikailag kockázatos [3]. Ilyen a Co, Ni és a lantanoidák, azaz a ritkaföldfémek. Ebben az összefüggésben válik stratégiai kérdéssé a neodímium (Nd) visszanyerése, amely a merevlemezek olvasófejét mozgató lengőtekerces motorok lelke. A neodímium-vas-bór ( $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ) mágnesek alkalmazása nem véletlen; ezek az ötvözetek rendelkeznek a jelenleg ismert legmagasabb mágneses energiasűrűséggel, ami lehetővé teszi a precíziós alkatrészek extrém miniaturizálását. A neodímium atomi szerkezetéből adódó magas mágneses kristályanizotrópia biztosítja, hogy a mágnesek rendkívüli remanenciával (maradandó mágnességgel) és koercitivitással rendelkezzenek, azaz ellenálljanak a külső zavaró tereknek, és stabil, erős mezőt tartsanak fenn [4]. Ez a fizikai stabilitás elengedhetetlen az író-olvasó fejek nanométeres pontosságú pozicionálásához. Mivel a zöldtechnológiák, például az elektromos autók és szélturbinák iránti kereslet is ezekre az anyagokra épül, a HDD-k hulladékából történő kinyerésük már nem csupán környezetvédelmi opció, hanem a fenntartható ipari körforgás és a nyersanyag-függetlenség alapfeltétele.

## 2. A ritkaföldfémek extraktív metallurgiája

### 2.1. Primer metallurgia

A ritkaföldfémek (REE) kohászata az egyik legösszetettebb metallurgiai folyamat a fémkinyerő iparban [5]. A neodímium példáján keresztül jól szemléltethető, miért jelent kihívást ezen elemek kinyerése és tisztítása. Noha a „ritkaföldfém” elnevezés azt sugallja, hogy ezek az elemek alig fordulnak elő, a valóságban a neodímium bőségesen jelen van: átlagos koncentrációja a földkéregben 27–33 ppm (mg/kg). Ezzel gyakoribb, mint az ólom vagy a réz bizonyos típusú ércei. A nehézséget nem az abszolút mennyiség, hanem a geológiai eloszlás jelenti. A neodímium ritkán

dúsul fel önálló, gazdaságosan kitermelhető telepekké; leggyakrabban más ásványok (például basztnezeit, monacit vagy xenotim) rácsába beépülve, elszórtan található meg. A kitermelés további gátja a jelentős környezeti kockázat. Az elsődleges ércek gyakran tartalmaznak radioaktív elemeket, például tóriumot és uránt, amelyek a dúsítás során veszélyes meddőként halmozódnak fel, rendkívül költségessé téve a hulladékkezelést. A legnagyobb kohászati kihívás a fémek kinyerése utáni szétválasztás. A ritkaföldfémek kitermelésre alkalmas ércei általában a lantanoidák teljes sorozatát tartalmazzák, mely elemek kémiai viselkedése – a belső 4f alhéj fokozatos feltöltődése [6] és az úgynevezett lantanoidakontrakció miatt – szinte azonos [7]. Az ionrádiuszok minimális különbsége miatt a hagyományos hidrometallurgiai (például a hidrolitikus precipitációs) eljárások nem alkalmasak az egyes elemek szelektív elválasztására. Ezért leggyakrabban úgynevezett *mischmetall* állítanak elő, ilyen a Ce-mischmetall is. Utóbbit az acélkohászatban, az űsmetallurgiai kezelések során rendkívül erős dezoxidáló és kéntelenítőszerként, valamint hatékony zárványmodifikátorként alkalmazzák. A mischmetall a fő komponense (Ce) mellett szinte az összes ritkaföldfémeket tartalmazza; előállítása általában kalciotermitikus redukcióval vagy kloridos sók tüzzel folyó oldatának elektrolízisével történik.

A nagy tisztaságú ritkaföldfémek előállítása a metallurgia egyik legösszetettebb részterülete. Az ércdúsítás során nyert koncentrátumok kémiai feltárása alapvetően két technológiai útvonalon valósítható meg: kénsavas vagy lúgos feltárással. A kénsavas eljárás során a dúsítmányt 200 °C-on, 97%-os töménységű kénsavval kezelik. A folyamat során keletkező szulfátos zagy vizes lúgzásakor a lantanoidák oldható szulfátok formájában az oldatfázisba kerülnek. Ezzel szemben az alkalikus feltárás 160 °C-on, 40–50%-os nátrium-hidroxid-oldattal történik; ebben az esetben a lantanoidák oldhatatlan hidroxidsapadékként maradnak vissza, miközben a kísérő szennyezők (például a szilikátok vagy foszfátok) beoldódnak és szelektíven eltávolíthatóvá válnak. A technológiai folyamat következő kritikus lépése a kísérő radioaktív elemek, elsősorban a tórium elkülönítése, amely gyakran szelektív oxalátos precipitációval történik a ritkaföldfém-oldatból. A szennyezőmentesített, vegyes lantanoidaoldat ezt követően kerül a finom elválasztási szakaszba, ahol az egyes elemek egyedi kinyerése valósul meg.

A legelterjedtebb eljárás az oldószeres extrakció [8]. A folyamat során a lantanoidákat tartalmazó vizes fázist egy szerves fázissal (alifás oldószerrel pl. Shellsol D70 és komplexképző extrahálószerrel, például P507 vagy Cyanex) érintkeztetik. Az extrahálószer molekulái valamelyest erősebben kötődnek a nehezebb lantanoidákhoz. Mivel az egyensúlyi állandók

közötti különbség csekély, a kívánt tisztaság eléréséhez több száz fokozatból álló extrakciós kaszkádokra van szükség, ahol a célkomponens lépésről lépésre dúsul fel. Ehhez kapcsolódóan érdemes megemlíteni, hogy a hidrometallurgiában nehéznek tartott Co-Ni elválasztása is kivitelezhető 11 egymást követő extrakciós lépésben pl. a Cyanex 272 reagenssel.

Amennyiben az oldószeres extrakcióval elérhetőnél is nagyobb tisztaság a cél, a legprecízebb elválasztási módszerként az ioncserés kromatográfiát alkalmazzák, amely szilárd polimer gyantát használ [9]. A folyamat során az oldatot nagyszámú, sorba kötött, jellemzően 1,5 méter magas és 15 cm átmérőjű kromatográfiás oszlopon vezetik keresztül rendkívül alacsony áramlási sebesség mellett [10]. A szelektivitást etilén-diamin-tetraecetsav komplexképző oldattal végzett eluálás biztosítja, amely a lantanoidák eltérő komplexstabilitását kihasználva fokozatosan választja le az egyes elemeket. Ez a technika lehetővé teszi az akár 99,99%-os (4N) tisztaságú ritkaföldfém-frakciók előállítását is. A tiszta vegyületekből a fémformát két fő úton állítják elő: i) olvadékelektrolízis, ii) metallo-termia. A könnyebb lantanoidák esetében alkalmazott eljárás kloridos olvadékrendszerekben vagy alkáli- és alkáliföldfém-fluorid olvadékban szolubilizált oxid-elektrolitok felhasználásával történik.

A metallo-termia összetett folyamat. La, Ce, Pr és Nd esetében vízmentes kloridjaikból indulnak ki, amelyeket 1100 °C-on magnezio-termikus redukciónak vetnek alá [11]. A keletkező  $MgCl_2$  mellékterméket – a titánkohászathoz hasonlóan [12] – vákuumdesztillációval távolítják el a kapott fémszivacsból [13]. A Gd, Lu, Sc, Sm, Eu és Yb kinyerése lantanotermiával valósítható meg 1100–1300 °C közötti tartományban. A speciális fizikai tulajdonságú Sm, Eu és Yb esetében a redukciót követően vákuummetallurgiai úton, szelektív illósítással (szublimációval/desztillációval) különítik el ezeket a fémeket a kohászati maradványoktól.

A korábban ismertett hidrometallurgiai szétválasztási eljárások hatékonyságát és gazdaságosságát azonban alapvetően a rendelkezésre álló kiindulási anyag minősége határozza meg. Ha összevetjük a primer és szekunder forrásokat, a koncentrációbeli különbségek rávilágítanak arra, miért tekinthetünk a HDD-kre stratégiai nyersanyagforrásként, ugyanakkor fontos különbséget tenni a teljes hulladékáram és a szeparált frakció között. A természetes ércekben (például basztneztben vagy monacitban) a ritkaföldfémek koncentrációja a közet teljes tömegére vetítve viszonylag alacsony: a neodímium jellemzően 1–5%, a prazeodímium pedig 0,5–1,5% közötti tartományban mozog [5]. Egy átlagos, teljes HDD-egység tömegére vetítve – a ház, a korongok, valamint a vezérlő áramköri lap jelenléte miatt – a neodímiumkoncentrációja

nagyjából 0,5–1%, a prazeodímiumé pedig 0,1–0,2% [14]. Noha ezek az adatok első ránézésre szerénynek tűnhetnek, már ebben az állapotban is elérik vagy meghaladják számos bányászott érc fémtartalmát. A valódi technológiai előny azonban a fizikai szeparáció után mutatkozik meg: a kinyert tiszta NdFeB mágneskoncentrátumban a neodímium koncentrációja már 25–30%, a prazeodímiumé pedig 3–5%, ami nagyságrendekkel tisztább és dúsabb kiindulási alapot szolgáltat a hidrometallurgiai feldolgozáshoz, mint bármilyen természetes lelőhely.

## 2.2. Ritkaföldfémek visszanyerése HDD-k hulladékából

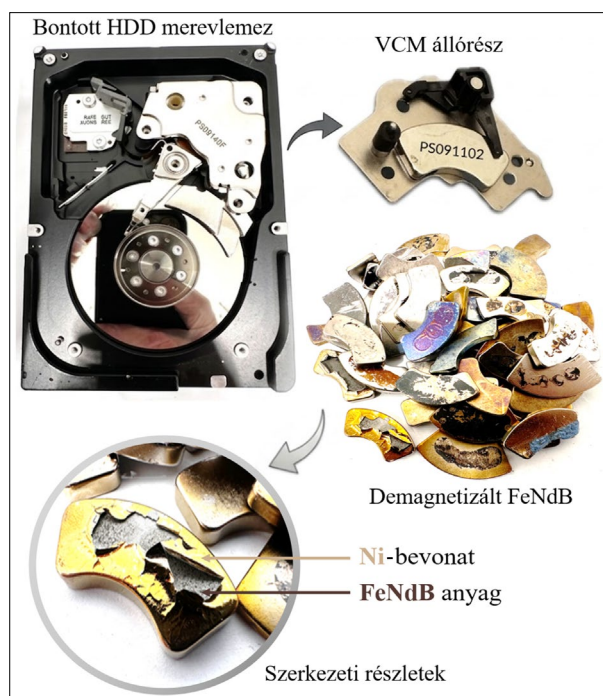
A kézi vagy gépi úton kisherelt mágneseket első lépésben demagnetizálják (ez jellemzően a Curie-pont feletti hőmérsékleten, 310–350 °C-on történik). Ezt követi az aprítás és az őrlés a megfelelő szemcseméret elérése érdekében. A fizikai-mechanikai előkészítő fázist a kohászati feldolgozás követi, amely leggyakrabban egy teljes oxidáló pörköléssel indul. Ennek során a porított anyagot 800–1000 °C-on, levegőatmoszférában hevítik, így a fémes állapotú Fe–Nd ötvözet  $Fe_2O_3$ -dá és  $Nd_2O_3$ -dá alakul. A módszer fő előnye, hogy míg a  $Fe_2O_3$  híg savakban szinte alig oldódik, addig az  $Nd_2O_3$  már gyengén savas oldattal (pH ~1–5) is könnyen oldatba vihető. Az eljárás komoly hátránya azonban a komplex oxidok (pl.  $FeNdO_4$ ) képződése [15]. Ezek a vegyületek ugyanis csak olyan erősen savas környezetben tárhatók fel, amely már a vas-oxidot is oldatba viszi, aminek következtében a neodímium-tartalom jelentős része elvész, vagy a későbbi elválasztás válik nehézkessé. A kioldást követően az oldat tisztítására és a ritkaföldfémek kinyerésére gyakran oxalátos precipitációt vagy timsóként történő kicsapást alkalmaznak. Az irodalomban vizsgálták a különféle sóoldadékokban végzett Nd-eltávolítást is, amelynek eredményeként vasszivacs és Nd-só termékek képződnek [3]. Egy másik lehetséges út a Fe–Nd mágnesek közvetlen kohósítása, amely során vasolvadék és egy ritkaföldfém-oxidokban dús salak keletkezik. Ezek az eljárások azonban meglehetősen energia- és vegyszerigényesek, így ipari méretű alkalmazásuk korlátozott, ami indokolja az új, alternatív irányok kutatását.

A cikk egy olyan új technológia fejlesztését célzó vizsgálatokat ismertet, amely lehetővé teszi a hulladékmágnesekből származó ritkaföldfémek ázsiai finomítóktól független, a mágnesgyártás számára közvetlenül hasznosítható visszanyerését.

## 3. A kísérleti eljárás leírása

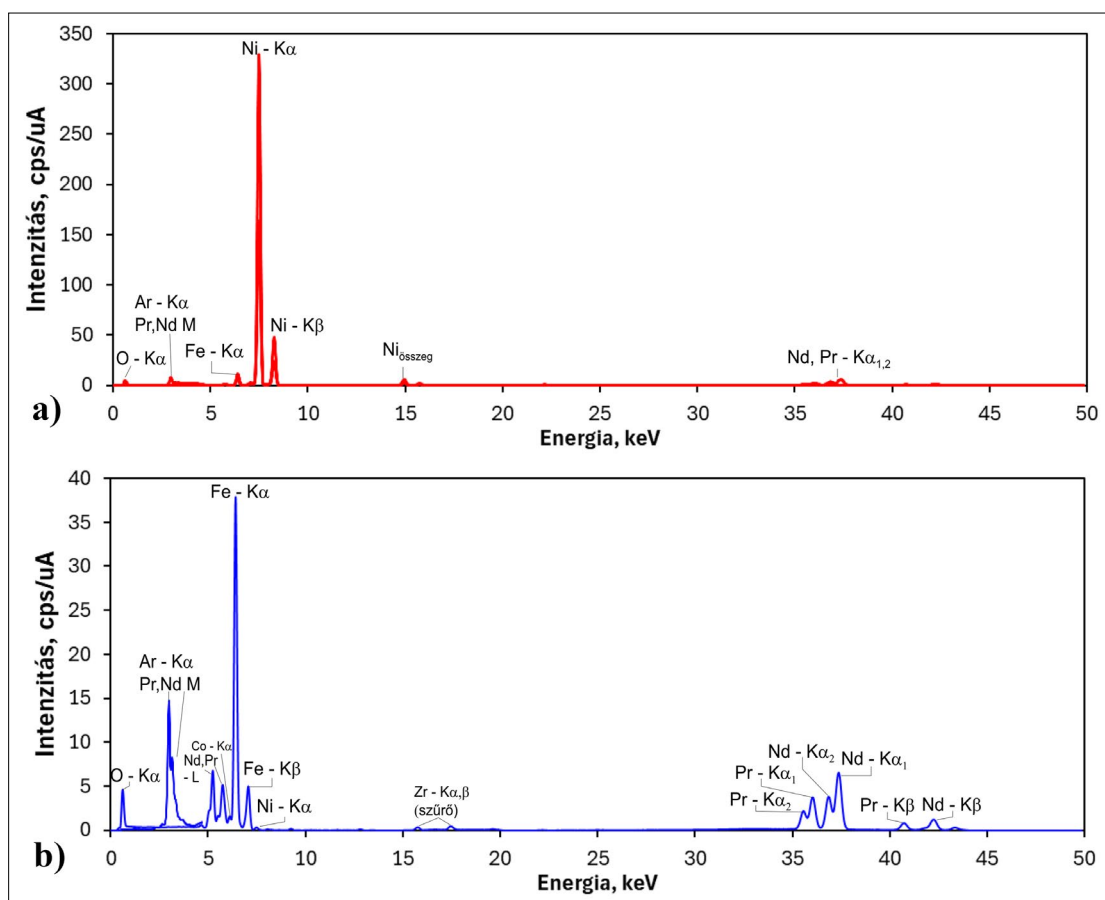
A fizikai előkészítést (kisherelés, demagnetizálás, majd őrlés) követően az NdFeB mágnespor hidro-

metallurgiai feltárását sósavval végeztük 80 °C-os hőmérsékleten. A kioldási folyamatot oly módon szabályoztuk, hogy az oldat pH-ja a reakció végére a 4–5 közötti tartományba essen. A precipitációs kísérleteket üveg főzőpoharakban hajtottuk végre. A reagens zagy adagolását perisztaltikus pumpával biztosítottuk az oldatba. A rendszer hőmérsékletét fűtőlap segítségével állandó 85 °C-on tartottuk, míg a pH-érték folyamatos monitorozását egy zselés, kettős sóhidas pH-elektrodával felszerelt Orion Star A111 típusú pH-mérőműszerrel végeztük. Az analitikai méréseket és a fémkoncentrációk meghatározását egy Rigaku NEX QC asztali energiadisperzív röntgenfluoreszcencia (EDXRF) spektrométerrel, valamint egy Pin-AACle 900 típusú atomabszorpciós spektrométerrel hajtottuk végre. Az elválasztástechnikai vizsgálatok során a dinamikus kromatográfiás oszlopteszteket egy 120 cm hosszúságú és 15 mm belső átmérőjű üveg-oszlopban végeztük, amelybe az oldat feladása szintén perisztaltikus pumpával történt. A statikus egyensúlyi vizsgálatok során 10 cm<sup>3</sup> térfogatú ioncserélő gyantát (Lewatit TP 207) kontaktáltattunk 20 cm<sup>3</sup> térfogatú, 1000 ppm fémion-koncentrációjú oldattal. A 3 órás kontaktidőt követően meghatároztuk a belépő és a kilépő oldatok fémkoncentrációját. A termodinamikai számításokhoz a HSC Chemistry 10 szoftvert alkalmaztuk. Az oldatfázisú speciációs modellezése-



1. ábra. A HDD meghajtókból kisserelt – demagnetizált – FeNdB anyag makrofotója

ket a HEKKA (Hidro-elektrometallurgiai Egyensúlyi és Komplexképződési Kalkulátor Algoritmus) elnevezésű, Excel-alapú programmal végeztük el, amelynek



2. ábra. A bevonatos (a) és bevonatmentes mágnesek (b) EDXRF-spektrumai

számítási algoritmusai Kékesi és munkatársai által publikált egyenletsorozatokon alapul [16].

#### 4. Eredmények és kiértékelésük

A bemutatott kémiai-metallurgiai eljárás elsődleges célkitűzése nem az egyedi, nagy tisztaságú ritkaföld-fémek előállítása, hanem a mágnesgyártási folyamatba közvetlenül visszatáplálható prekursor anyag, az úgynevezett didímium (Nd-Pr elegy) kinyerése. Ez a technológiai megközelítés energetikai szempontból szignifikánsan hatékonyabb, mivel kiküszöböli a neodímium és a praeodímium egymástól való szétválasztásának rendkívül energia- és vegyszerigényes fázisait.

##### 4.1. Anyagvizsgálat

A hulladékaramból manuális szétszereléssel kinyert mágnesek az 1. ábrán láthatóak. A termikus demagnetizálást követően a nikkelt védőbevonat több esetben delaminálódott a mágnesek felületéről. Ez a jelenség lehetőséget biztosított a bevonat, valamint az NdFeB alapmátrix anyagszerkezeti jellemzőinek elkülönített vizsgálatára.

A mágnes szinterelt – porkohászati úton előállított – tömbi fázisa kifejezetten rideg viselkedést mutat, ami lehetővé tette a minta hatékony aprítását 2 mm-es résméretű pofás törő alkalmazásával. A levált védőbevonat, valamint az NdFeB alapanyag karakterisztikus XRF-spektrumait a 2. ábra szemlélteti.

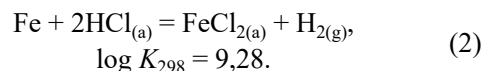
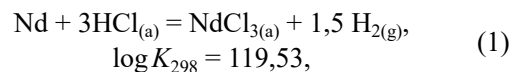
Megfigyelhető, hogy a védőbevonat jelentős vas-tagsága számottevő abszorpciós gátat képez a röntgensugárzás számára. Noha a bevonat alatti NdFeB mátrix gerjesztése kismértékben a rétegen keresztül is végbemegy, az alapanyag karakterisztikus csúcsai intenzitásukban messze elmaradnak a nikkelt domináns jele mellett. Ezzel szemben a bevonatmentes fázis spektrumában a vas egyértelmű dominanciája mellett a neodímium és a praeodímium jelenléte meghatározó. Kísérőelemként, illetve szennyezőként kobalt, nikkelt, mangán, valamint nyomokban molibdén azo-

nosítható. A részletes kvantitatív elemzés eredményeit az 1. táblázat foglalja össze.

Az eredmények alapján megállapítható, hogy a vizsgált mágnesek jelentős koncentrációban tartalmaznak kritikus fémeket, elsősorban neodímiumot, praeodímiumot és kisebb mennyiségben diszpróziut. Noha a kísérőelemként jelenlévő kobalt és nikkelt gazdasági értéke alacsonyabb, kinyerésük technológiai szempontból szintén releváns lehet. A folyamat legfőbb kohászati kihívása a nagy mennyiségű vas szelektív eltávolítása, amely speciális metallurgiai eljárásokat igényel. A szakirodalomban vizsgált egyik lehetséges útvonal a vas szelektív oxidációja, melynek célja a vas nehezen oldható  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -fázisba vitele, miközben a képződő  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  híg savas közegben is jól szolubilizálható marad. Ezen eljárás kritikus hátránya azonban, hogy az oxidok közötti szilárd fázisú reakciók során komplex perovszkit típusú oxidok – pl.  $\text{NdFeO}_3$  – keletkezhetnek. Ez a fázis a hematithoz hasonlóan nehezen oldható, így képződése jelentős neodímiumvesztést okoz. Tekintettel a ritkaföldfémek magas egységárára és stratégiai jelentőségére, az ilyen mértékű hozamcsökkenés technológiai szempontból nem megengedhető.

##### 4.2. Termodinamikai tervezés

Az örölt NdFeB mágnesporból történő hidrometallurgiai fémkinyerés első lépése a lúgzás, amely során oldatba visszük az értékes alkotókat. A sósavas közeg alkalmazása hatékony megoldás a kénsavas feltárással szemben, nemcsak kinetikailag kedvezőbb, hanem jelentős technológiai előnyöket is hordoz, mint például az oldószer termikus regenerálhatósága és a végtermékek szulfátszennyeződéstől való mentessége. Érdekes kiemelni, hogy a mágnesek börtartalma a sósavas feltárással borsav ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) formájában oldódik ki, majd a tisztítási lépések teljes sora alatt stabilan az oldatfázisban marad. A neodímium és a vas sósavas közegben végbemenő lúgzása az alábbi reakciókkal és termodinamikai paraméterekkel jellemezhető:

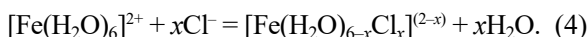
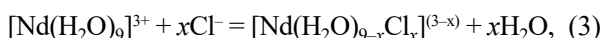


A neodímium rendkívül nagy reakciókészségét az extrém magas egyensúlyi állandó igazolja, amely a folyamat elentős termodinamikai hajtóerejét mutatja, indikálva a folyamat gyakorlatilag teljes végbemenetét. Ez a reaktivitás szoros korrelációban áll a fém erősen negatív standard elektródpotenciáljával ( $-2,37 \text{ V}$ ), ami elméletileg a víz spontán bontását is lehetővé teszi. Noha a vas oldódását leíró egyensúlyi

1. táblázat. Az FeNdB mágnesfrakcióból kivett reprezentatív minta elemanalízise

| Elem | Koncentráció, % |
|------|-----------------|
| Fe   | 68,00           |
| Nd   | 20,80           |
| Pr   | 6,11            |
| Dy   | 1,12            |
| Co   | 0,85            |
| Ni   | 2,34            |
| Mo   | 0,02            |
| Mn   | 0,70            |

állandó a neodímiuméhoz képest több nagyságrenddel alacsonyabb, a sósavas közegben tapasztalható termodinamikai hajtóerő továbbra is jelentős, biztosítva a fémes fázis hatékony és gyors átalakulását kloridos oldattá. A kloridos közegben kialakuló klorokomplexek az akvokomplexek aktivitásának csökkentése révén érdemben járulnak hozzá a lúgzási folyamatok hatékonyságához. A ligandumcsere-reakciók során a kloridionok fokozatosan kiszorítják a vízmolekulákat a fémionok koordinációs szférájából az alábbi általános egyenletek szerint:

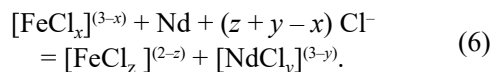
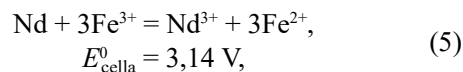


A lantanoidaionok kifejezetten „kemény” Lewis-savaknak tekintendők, amelyekre kiemelkedően nagy hidratációs entalpia jellemző [17]. Ez az erős affinitás a vízmolekulák felé rendkívül stabilis akvakomplexek kialakulásához vezet, a neodímium esetében például a kilences koordinációjú nonaakvakomplex ( $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ ) a meghatározó, amely trikoronázott trigonális prizma geometriát vesz fel [18]. Az ionszféra stabilis hidratáltsága miatt híg sósavas közegben a kloridionok elsősorban külső szférás komplexeket, azaz elektrosztatikus ionpárokat alkotnak. Valódi, belső szférás koordinációs kapcsolatok kialakulása csak magas kloridkoncentráció vagy tömény sósavas közeg mellett következik be, ahol a ligandumcsere energetikailag lehetővé teszi a vízmolekulák részleges szubsztitúcióját a koordinációs szférában.

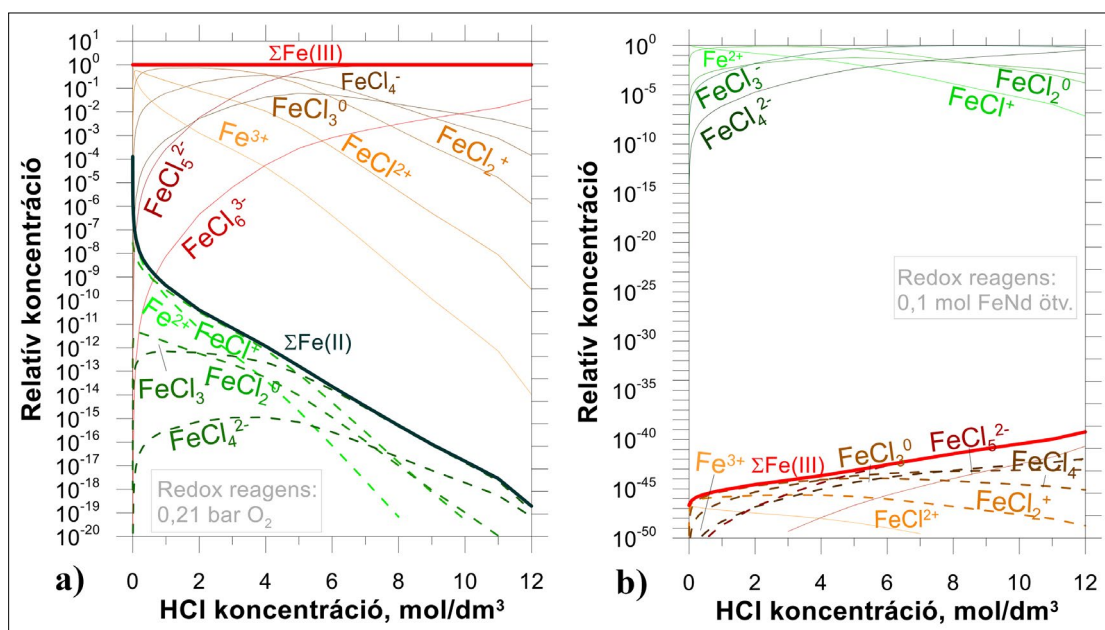
Ezzel szemben a vas(II)- és vas(III)-ionok stabilis belső szférás klorokomplexek kialakítására hajlamosak, melyek speciációja a rendszer kloridion-aktivitásától és a fennálló redoxviszonyoktól függ. Tekin-

tettel arra, hogy a vas oxidációs állapota alapvetően meghatározza a szeparáció hatékonyságát – különös tekintettel a negatív töltésű klorokomplexek képződésére –, a fém elektrokémiai viselkedésének feltérképezése elengedhetetlen. A vasionok oxidációs állapotok és komplexformák szerinti megoszlását – oxidatív (levegőztetett), illetve redukzív (fémes FeNd-porral egyensúlyban) környezetben – a 3. ábra szemlélteti.

A Fe(II)-ionok szignifikánsan alacsonyabb stabilitású klorokomplexeket képeznek, mint a Fe(III)-formák. A termodinamikai modellezés rávilágít, hogy míg atmoszférikus oxigénnel tartott egyensúly esetén a Fe(III) dominanciája érvényesül, addig fémes vas jelenlétében a Fe(II) válik meghatározóvá. Ebből adódóan a mágnesek sósavas kioldása során keletkező oldatban a vas elsődlegesen  $\text{FeCl}_2$  formájában van jelen. Ezt a redukzív állapotot tovább erősíti a rendszerben lévő neodímium, amely a vasnál nagyságrendekkel negatívabb standard potenciálja révén hatékony redukálószerként viselkedik, biztosítva a Fe(II)-es oxidációs állapotát az alábbi reakció szerint:

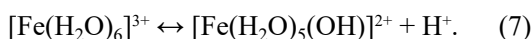


Ez a termodinamikai kényszer garantálja, hogy a kioldási folyamat alatt, amíg fémes komponens van jelen, a vas oxidációja Fe(III)-fázisig nem megy végbe, ami alapvetően meghatározza a későbbi szeparációs lépések (például a szelektív precipitáció vagy az ioncsere) technológiai paramétereit. Nagy tömegű vas oldatból történő eltávolítására az ipari gyakorlatban elsősorban a precipitációs technikák terjedtek el. A

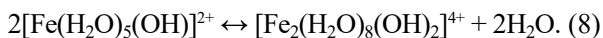


3. ábra. A vas-kloro ionjainak megoszlása levegővel (a) és fémes vassal (b) való egyensúlyban

hagyományos vas(III)-hidroxid leválasztása azonban kedvezőtlen, mivel az amorf, géles szerkezetű csapadék nehezen szűrhető, és a jelentős mennyiségű anyag (és ezáltal az értékes fémek) mechanikai bezáródása miatt komoly veszteségeket okoz [19]. Emiatt a hidrometallurgiában preferáltak a szabályozott fázisú kristályos precipitációs eljárások, úgymint a jarozit-, a goethit-, és a hematit-eljárás [20, 21]. Tekintve, hogy a jarozitképződés veszélyes hulladéknak minősülő mellékterméket eredményez, a hematit leválasztása pedig költségigényes nagynyomású – autokláv – technológiát követel meg, a jelen kutatásban a goethitprecipitáció bizonyult a leginkább kézenfekvő megoldásnak. A goethit kialakulásának mechanizmusa egy többlépcsős kondenzációs folyamat. Első lépése a vas(III)-akva-komplexek hidrolízise:



Ezt követi a hidrolizált monomerek vízkilépéssel járó összekapcsolódása, melynek során kettős hidroxidhiddal kötött dimerek, majd polimerek jönnek létre:



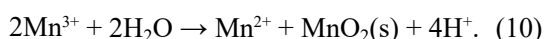
A folyamat utolsó lépése során a hidroxidhidak oxidhidakká alakulnak, kialakítva a kristályos goethit-magvait:



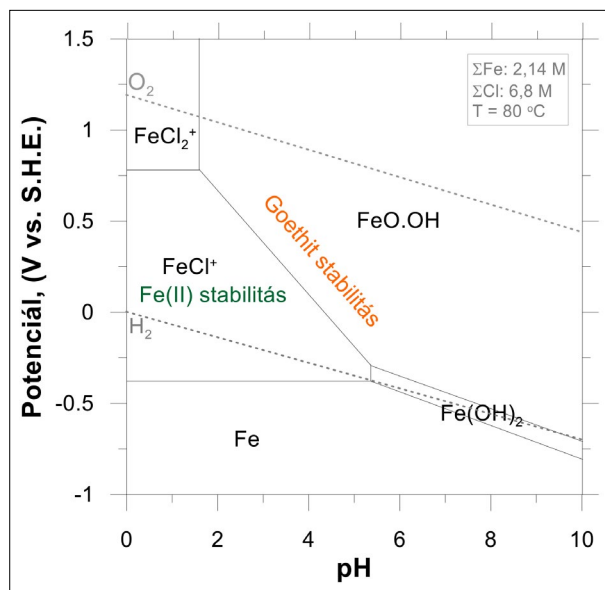
A képződő csapadék kiváló kristályos morfológiával rendelkezik, minimális a víztartalma, és kiváló szűrhetősége révén drasztikusan minimalizálja az értékes ritkaföldfémek koprecipitációjából vagy mechanikai bezáródásból eredő veszteségét. A vizes kloridos rendszerre vonatkozó 80 °C-ra számított Pourbaix-diagramot a 4. ábra szemlélteti. A vas szelektív eltávolítását célzó precipitációt a 3,5–4,0 pH-tartományban célszerű kivitelezni, ez az intervallum biztosítja a vas goethit fázisban történő leválását, miközben hatékonyan gátolja a ritkaföldfémek koprecipitációját. Oxidálószerként a környezeti levegő oxigéntartalma – atmoszférikus nyomáson is – megfelelőnek bizonyulhat. A levegőztetés alkalmazása mellett a folyamat kinetikája kontrollált marad, ami elősegíti a jó minőségű, kiválóan szűrhető csapadék képződését.

A vassal megegyező módon a mangán, a kobalt és a nikkel leválasztására is hatékony megoldást nyújthat a pH-emeléssel egybekötött hidroxidos precipitáció. Ezt az összefüggést jól szemlélteti az 5. ábrán bemutatott egyensúlyi ionaktivitási diagram.

A mangán esetében a Mn(III) oxidációs állapot termodinamikailag nem stabil, és az alábbi diszproporciós reakció során elbomlik:

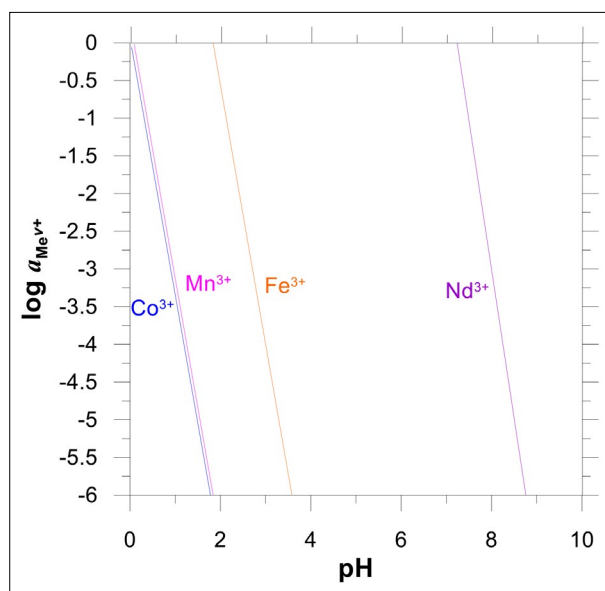


Mivel a képződő  $\text{MnO}_2$  egységnyi aktivitású szilárd fázis, a reakció folyamatosan – a termékképződés irányába eltolódva – végbe tud menni. A folyamat



4. ábra. Vas–klór–víz rendszer potenciál-pH (Pourbaix-) diagram

tervezésénél kulcsfontosságú megvizsgálni, hogy milyen magas oxidációs potenciál szükséges a Co(III), Ni(III), Mn(IV) állapotok stabilizálásához. Mivel a rendszerben a nikkel van jelen a legnagyobb mennyiségű szennyezőként, a technológiai paramétereket



5. ábra. A fémionok ( $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ) egyensúlyi aktivitásának logaritmusa a pH függvényében, 80 °C-on

célszerű erre a fémre optimalizálni. A Ni(III)/Ni(II) rendszer redoxipotenciálját 25 °C-on a következő egyenlet írja le:

$$E = E^0 + 0,0591 \cdot \log(a_{\text{Ni}^{3+}}/a_{\text{Ni}^{2+}}) \quad (11)$$

A vízbontás termodinamikai potenciálja a Nernst-egyenlet értelmében szintén függ a pH-tól:

$$E(\text{O}_2) = 1,23 - 0,0591 \text{ pH}. \quad (12)$$

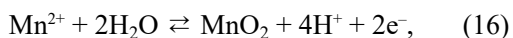
Erősen savas, pH = 0 értékű közegben a víz oxidációjának termodinamikai határpotenciálja a (12) egyenlet alapján 1,23 V. Ezt a határfeszültséget a nikkelreakció egyensúlyi potenciáljával egyenlővé téve kiszámítható a  $\text{Ni}^{3+}$ -ionok maximális – kritikus – aktivitása:

$$1,23 = 2,1 + 0,0591 \cdot \log a_{\text{Ni}^{3+}}, \quad (13)$$

$$-0,87 = 0,0591 \cdot \log a_{\text{Ni}^{3+}}, \quad (14)$$

$$\log a_{\text{Ni}^{3+}} = (-0,87/0,0591) \approx -14,7. \quad (15)$$

A számítások alapján erősen savas (pH = 0) közegben a maximális Ni(III)-aktivitás mindössze  $2 \cdot 10^{-15} \text{ mol/dm}^3$ . Noha ez már önmagában is ultranyomnyi mennyiségnek számít, a pH emelésével – a fémion háromszoros töltése miatt – az oldhatóság drasztikusan tovább csökken. Következésképpen, amennyiben megfelelő mértékű oxidációs potenciál biztosítható, a vizsgált szennyezők kiemelkedő hatásfokkal távolíthatók el az oldatból. Míg a vas oxidációja viszonylag könnyen végbemegy, a többi fém lényegesen nehezebben oxidálható. A vizsgált szennyezők oxidatív precipitációja az alábbi főbb félreakciók szerint megy végbe:



Mivel a reakciók közül a nikkelt oxidációja igényli a legnagyobb potenciált, a gyakorlatban ez tekinthető a technológiát limitáló tényezőnek. Éppen ezért a megfelelő oxidálószer kiválasztásához a nikkelt viselkedése a mérvadó. Az ehhez szükséges egyensúlyi redoxipotenciál a Nernst-egyenlet alapján – a nikkelt példáján szemléltetve – az alábbi módon számítható:

$$E = E^0 + (0,0591/1) \cdot \log([\text{H}^+]^3/[\text{Ni}^{2+}]), \quad (19)$$

$$E = E^0 - 0,0591 \cdot 3 \text{ pH}, \quad (20)$$

$$E = 2,30 - 0,177 \text{ pH}. \quad (21)$$

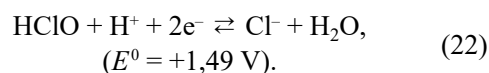
A 2. táblázat az oxid, illetve hidroxid formában történő leválasztás szempontjából kritikus redoxipotenciál értékeket foglalja össze.

A kísérletek során alkalmazott kalcium-hipoklorit oxidálószer aktív komponensének termodinamikai viselkedését szintén figyelembe kell venni. A vizsgált savas és enyhén savas közegben (pH < 7,5) a reagens dominánsan hipoklórossav (HClO) formájában van

2. táblázat. A Mn, Co és Ni oxidatív precipitációja szempontjából releváns redoxipotenciálok

| pH-érték | $\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_2$<br>(V) | $\text{Co}^{2+}/\text{Co}(\text{OH})_3$<br>(V) | $\text{Ni}^{2+}/\text{NiOOH}$<br>(V) |
|----------|--------------------------------------|------------------------------------------------|--------------------------------------|
| 0        | 1,53                                 | 1,82                                           | 2,30                                 |
| 1        | 1,41                                 | 1,64                                           | 2,12                                 |
| 2        | 1,29                                 | 1,46                                           | 1,95                                 |
| 3        | 1,17                                 | 1,29                                           | 1,77                                 |
| 4        | 1,05                                 | 1,11                                           | 1,59                                 |
| 5        | 0,93                                 | 0,97                                           | 1,41                                 |
| 6        | 0,62                                 | 0,75                                           | 1,24                                 |

jelen. A vonatkozó oxidációs félreakció és annak standard redoxipotenciálja az alábbiak szerint írható fel:



A rendszer egyensúlyi redoxipotenciáljának pH-függését a Nernst-egyenlet írja le:

$$E_{\text{HClO}/\text{Cl}^-} = E^0 + (0,0591/2) \cdot \log([\text{HClO}][\text{H}^+]/[\text{Cl}^-]) \quad (23)$$

$$E_{\text{HClO}/\text{Cl}^-} = 1,49 - 0,0295 \text{ pH} + 0,0295 \cdot \log([\text{HClO}][\text{H}^+]/[\text{Cl}^-]) \quad (24)$$

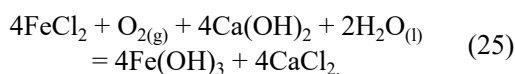
Az egyenletből látható, hogy a hipokloritalapú reagens oxidálóereje a pH növekedésével – a fémek oxidatív precipitációjához hasonlóan – lineárisan csökken. Ugyanakkor az oxidálószer koncentrációjának megfelelő – sztöchiometrikus felesleget biztosító – megválasztásával a potenciál elegendően magas tartható a 2. táblázatban meghatározott kritikus értékek eléréséhez, különösen a magasabb pH-tartományokban, ahol a víz bomlásának kinetikai gátja [22] is kedvez a fémek szelektív oxidációjának.

Noha a termodinamikai feltételek megfelelő reagensadagolással biztosíthatók, a precipitáció előrehaladtával a fémionok koncentrációjának csökkenése miatt a maradéktalan eltávolítás aránytalanul nagy oxidálószer-felesleget igényelne. Ezért technológiai szempontból az a legcélszerűbb megközelítés, ha a precipitációs eljárással csak a szennyezők zömét csapjuk le, a maradék, nyomnyi mennyiségű szennyező eltávolítására pedig valamilyen ioncserén alapuló technikát alkalmazunk. Ez a kombinált módszer garantálja a lantanoidák magas kihozatalát, miközben az oxidálószer-felhasználás is optimális marad. Kloridos rendszerek alkalmazása esetén az oxidációhoz kifejezetten célszerű hipokloritalapú reagenset használni.

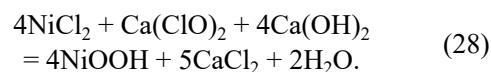
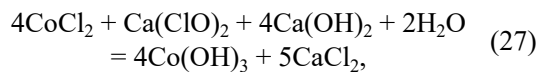
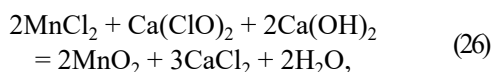
#### 4.3. Oldattisztítás precipitációs eljárással

A sósavas kioldást követően kapott kloridos anyaoadat egy komplex, multikomponensű rendszer. Ebből a célelemek (Nd, Pr, Dy) szelektív kinyerése előtt elen-

gedhetetlen a nagy mennyiségű vas, valamint a kisebb koncentrációban jelen lévő kísérőelemek (Co, Ni, Mn) eltávolítása. A durva oldattisztítás hatékony, iparilag is jól skálázható módszere a szelektív, szabályozott pH-jú oxidatív precipitáció. Ennek a szakasznak az elsődleges célja a fő mátrixszennyezőnek számító vas teljes elkülönítése, valamint a kísérő fémek koncentrációjának részleges csökkentése az oldatfázisban. A termodinamikai modellezés rámutatott, hogy a sósavas feltárást követően a vas dominánsan Fe(II) oxidációs állapotban van jelen az oldatban. A vas(II)-ionok hidroxid formájában történő kicsapása azonban csak olyan magasabb pH-tartományban menne végbe, amikor a ritkaföldfémek koprecipitációja már jelentős hozamvesztést okozna. Emiatt biztosítani kell a Fe(III) oxidációs forma dominanciáját, amely már híg savas közegben is rendkívül stabil, és rosszul oldódó hidroxid csapadékot képez. A folyamat során a felszabaduló sav semlegesítésére és a pH folyamatos szabályozására kalcium-hidroxidot adagolunk. A levegőbefúvásos oxidáció és a semlegesítés bruttó reakcióegyenlete az alábbi:



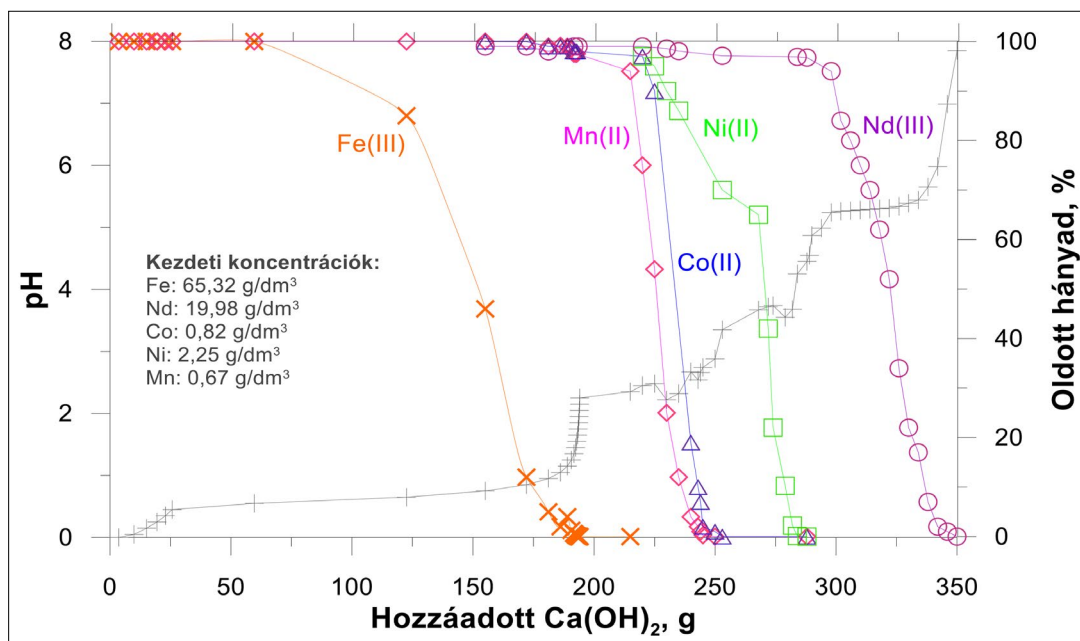
A vas eltávolítását követően a rendszerben lévő kisebb koncentrációjú kísérőelemek részleges oxidatív precipitációját kalcium-hipoklorit  $\text{Ca(ClO)}_2$  adagolásával hajtottuk végre, az alábbi elvi reakcióegyenletek szerint:



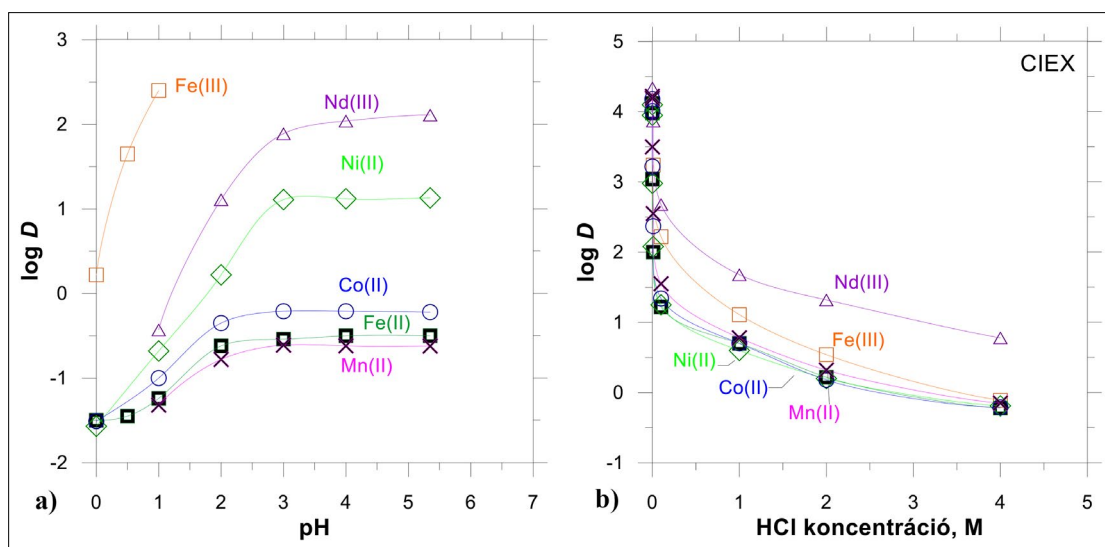
A precipitációs eljárás eredményei láthatók az 6. ábrán. A grafikon x tengelye kizárólag a semlegesítéshez felhasznált  $\text{Ca(OH)}_2$  tömegét mutatja. Az oxidációszerként szolgáló kalcium-hipoklorit adagolása a szennyező fémek (Mn, Co, Ni) leválási pH-tartományában, azokkal párhuzamosan történt.

A kísérleti eredmények rámutatnak, hogy a vizsgált fémionok kicsapódási tartományai részben átfedést mutatnak. Ennek ellenére a reakciókörülmények optimalizálásával az előtisztítási szakasz hatékonysága jelentős. A vas mint fő szennyező eltávolítása mellett a kalcium-hipokloritos kezelés révén a kísérőelemek döntő hányada is a szilárd fázisba került: a leválasztás hatásfoka a mangán esetében 99,75%, a kobaltnál 98,11%, a nikkelnél pedig 96,76% volt. A precipitációs folyamatot kísérő neodímiumvesztés mintegy 3%-ra korlátozódott. A technológiai paraméterek alapján a szilárd–folyadék fázisok szétválasztását pH = 5 értéknél, megközelítőleg 285 g mészhidrát adagolását követően a legcélszerűbb végrehajtani.

A csapadékok szűrése után a folyamat következő műveletéhez továbbkerülő multikomponensű oldatban a célelemek – a neodímium, praeodímium és diszprózium – teljes mennyisége mellett a hidrometallurgiai úton nem teljeskörűen leválasztott, maradék mangán-, kobalt- és nikkellionok vannak jelen. Mivel a mágnesgyártásra alkalmas prekursorok előállításához elengedhetetlen a maradék kísérőelemek



6. ábra. A NdFeB mágnes sósavas oldatának kombinált oxidatív-hidrolitikus precipitációval történő tisztítása (80 °C, 350 rpm)



7. ábra. A releváns fémionok egyensúlyi ioncserés megoszlási függvényei: (a) kelátképző ioncsere és (b) kationcsere

nyommentes eltávolítása, az oldat finomtisztítására egy precízebb, szelektív ioncserés elválasztási eljárást találtunk szükségesnek.

#### 4.4. Oldattisztítás kelátképző kationcserével

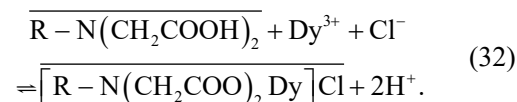
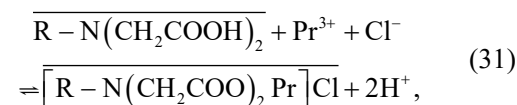
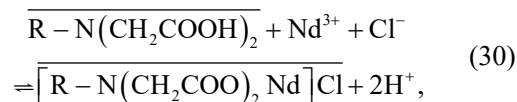
Alapvetően két megközelítést vizsgáltunk: i) kationcsere és ii) kelátképző ioncsere. A két különböző megközelítés összehasonlításának legcélravezetőbb módja az ioncserés egyensúlyi megoszlási hányadosok kísérleti úton történő meghatározása. A megoszlási hányados a kísérleti eredmények alapján közvetlenül számítható az alábbi összefüggés alapján:

$$D = c_{\text{gy}}/c_e = [V(c_k - c_e)/V_{\text{gy}}]/c_e, \quad (29)$$

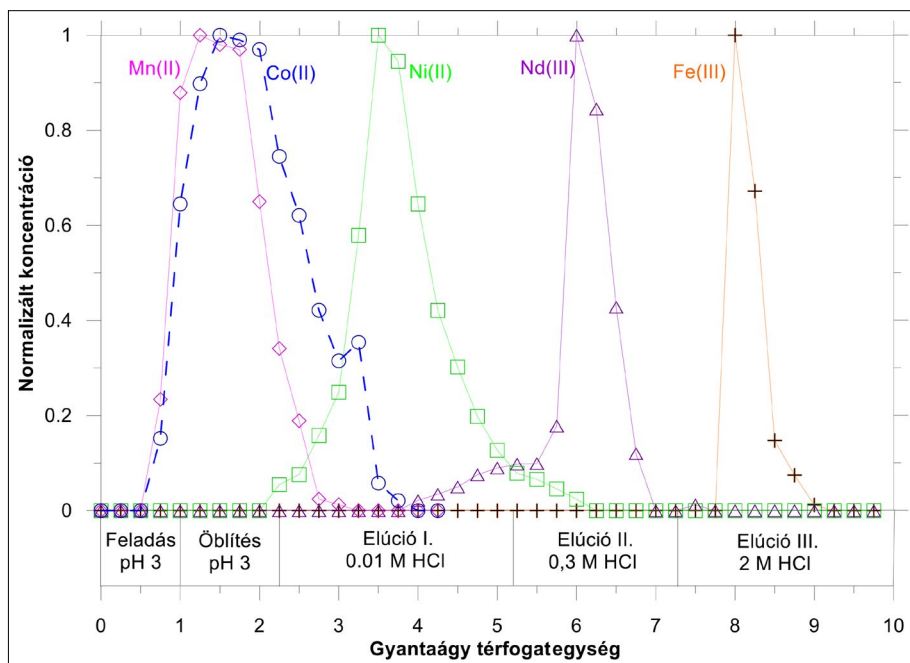
ahol  $c_k$  és  $c_e$  a vizsgált elem kezdeti, illetve egyensúlyi koncentrációja a vizes fázisban, míg a gyantafázis egyensúlyi koncentrációját  $c_{\text{gy}}$  fejezi ki. Az oldat térfogatát  $V$ , a gyanta térfogatát pedig  $V_{\text{gy}}$  jelöli.

Az eredményeket a 7. ábra mutatja. A mérési eredmények alapján megállapítható, hogy a hagyományos kationcserélő gyanta (Dowex 50WX8) nem mutatott kielégítő szelektivitást a multikomponensű rendszerben, mivel a fémionok kötődési affinitása a tiszta elektrosztatikus vonzóerőkön alapul. Ezzel szemben az IDA típusú kelátképző gyantával (Lewatit TP 207) kimért megoszlási függvények szignifikánsan kedvezőbb eredményt hoztak. A kelátképző gyanta esetében a ritkaföldfémek és a kísérő szennyezőelemek megoszlási görbéi között lényegesen nagyobb különbség mutatkozott a kritikus pH-tartományokban. Ez a markáns eltérés az IDA-funkciós csoportok koordinatív kötési mechanizmusának köszönhető, amely az átmenetifémekkel és a lantanoidaionokkal eltérő stabilitású kelátkomplexekeket képez. Az iminodiacetát- (IDA-) funkciós csoporttal rendelkező kelátképző ioncserélő műgyanták (ahol az  $\bar{R}$  a szilárd polimermátrixot jelöli)

lantanoidakkal lejátszódó reakcióit az alábbi egyenletek írják le:



Mivel a kelátképző gyanta lényegesen élesebb kromatográfiás frontokat és nagyobb szelektivitást biztosít az átmenetifémekkel szemben, a hagyományos kationcserélő eljárások alkalmazását elvetettük. Noha a kelátképző ioncsere kiválóan alkalmas a ritkaföldfémek és az átmenetifémek kvantitatív elválasztására, a lantanoidák egymás közötti frakcionálására nem ad lehetőséget. Például pH = 3-as közegben a praeodímium megoszlási hányadosa mindössze 0,2 egységgel kisebb, míg a diszpróziumé 0,5 egységgel nagyobb a neodímiuménál. Ez a csekély termodinamikai különbség azt eredményezi, hogy a vizsgált ritkaföldfémionok (Nd, Pr, Dy) a gyantaágyban gyakorlatilag együtt mozognak, így az elúció folyamata során egymástól nem választhatók el kvantitatívan. A technológiai folyamat optimalizálását és a további, dinamikus oszlopos kísérleteket a következőkben kizárólag a kelátképző kationcserélő gyanta alkalmazásával folytattuk (8. ábra). A kiválasztott IDA-funkciós csoportú kelátképző gyantával végzett kromatográfiás kísérletek eredményei megerősítették a statikus vizsgálatok során tapasztalt szelektivitást, ugyanakkor rávilágítottak a folyamat finomhangolá-



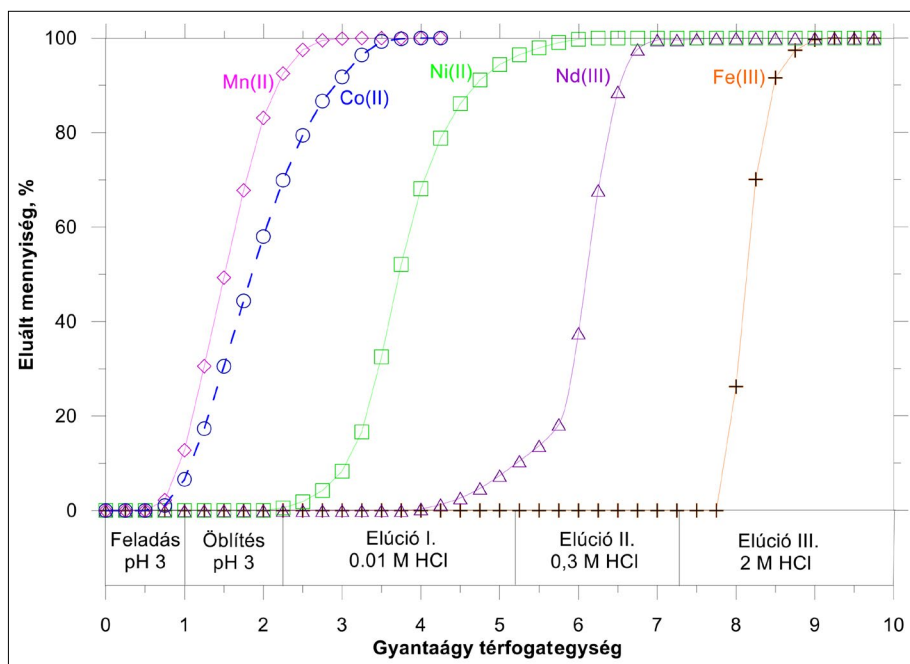
8. ábra. Az előtisztításon átesett oldat kelátképző ioncsere elúciós görbéi (az áramoltatási sebesség, 2 BV/h)

sának szükségességére is. Az elúciós görbék elemzése során a fémionok koncentrácioprofiljaiban jellegzetes kromatográfiás csúcsok rajzolódtak ki. Noha a komponensek többsége jól elkülöníthető frakciókban jelent meg, a csúcsok talpánál kismértékű átlapolódás figyelhető meg.

Ez a jelenség különösen a nikkelt  $\text{Ni}^{2+}$  és a neodímium  $\text{Nd}^{3+}$  elúciós zónáinak találkozásánál kritikus. Noha a precipitációs fázisban a koncentrációja csökkent, a gyantára kerülő oldatban maradt hányada a neodímiummal közel azonos tartományban eluálódik.

Az elúciós csúcsok alatti terület integrálásával megkapható a relatív kihozatal, ezt mutatja a 9. ábra. Amennyiben a cél egy teljesen tiszta, idegen fémektől mentes neodímiumtermék leválasztása, az elúciós görbék átlapolódása miatt komoly technológiai kompromisszumra kényszerülünk, amely két alternatív útvonalat vet fel.

Ha az elválasztás során a frakcionálási vágáspontot szigorúan a nikkelszűcs lefutása utánra jelöljük ki a nagy tisztaságú termék elérése érdekében, a neodímium egy része óhatatlanul a nikkellel dúszult frakcióba kerül. Ennek következtében a nagy tisztaságú



9. ábra. A kromatográfiás ioncsere relatív kihozatali görbéi

neodímium-végtermék hozama korlátozott; a kísérleti adatok alapján a teljes Nd-tartalomnak mindössze mintegy 80%-a nyerhető ki közvetlenül primer terméként. Ha viszont a technológiai cél a neodímium közel 100%-os visszanyerése, akkor a teljes elúciós térfogatot együttesen kell gyűjteni. Ekkor azonban a célelem elkerülhetetlenül szennyeződik a kísérő nikkellel, ami a prekursor anyag tisztaságának csökkenéséhez vezet.

A kapott elúciós profilok azonban egyértelműen bizonyítják, hogy a teljes neodímiummennyiség egyidejűleg magas tisztasággal és maximális kihozattalal történő, egylépcsős kinyeréséhez a kromatográfias rendszer paramétereit precízebben kell megválasztani. A szelektivitás növelése és az átlapolódások eliminálása érdekében a jövőbeni optimalizálás során a eluáló oldatok koncentrációjának lépcsős változtatása, valamint a hidrodinamikai viszonyok javítása – így az oldat áramlási sebességének pontosabb, finomabb megválasztása – jelenti a kulcsfontosságú technológiai fejlesztési irányt, amellyel valószínűsíthetően lehetővé válik az utólagos fémtisztítás nélkül is a tiszta Nd előállítása közel 100%-os kihozattalal.

#### 4.5. A ritkaföldfémek kinyerése az ioncserélt oldatból

Az ioncserés elválasztás során az 5,5–7 BV (ágytérfogat) tartományban gyűjtött tisztított effluensből a ritkaföldfémek kinyerése oxalátos precipitációval történt. A lantanoidák maradéktalan kicsapása érdekében az oldathoz a sztöchiometrikus szükséglet 1,25-szörösének megfelelő mennyiségű oxálsavat adagoltunk. A levált csapadékot vákuumszűréssel elválasztottuk az oldattól, majd a szűrőn háromszori desztillált vizes mosással tisztítottuk. A fémoxalátok oxidokká történő termikus konverzióját platinatégelyben, levegő atmoszférában, 800 °C-on, 30 perces kalcinálással végeztük. A kalcinálást követően a termék tömegét lemértük, majd a mintát 900 °C-on további 15 percig izzítottuk, amit újabb tömegmérés követett. Mivel további tömegcsökkenést nem tapasztaltunk, megállapítható, hogy a végtermék kristályvizet, illetve oxalát-

vagy karbonmaradványt már nem tartalmazott. A keletkezett keverénoxid Nd-, Pr- és Dy-tartalmát EDXRF-spektrometriával határoztuk meg. A nyomnyi szennyezők (Ni, Fe, Co, Mn) koncentrációjának kvantitatív vizsgálatához a szilárd mintát sósavban feloldottuk, majd az oldatból láng-atomabszorpciós módszerrel analízist végeztünk. Az elemanalitikai vizsgálatok eredményeit a 3. táblázat mutatja be.

Az analitikai eredmények igazolják, hogy a kinyert anyag tisztasági foka a vizsgált elemek tekintetében magas: a végtermék több mint 99,9%-ban ritkaföldfém-oxidokból áll. Noha a klasszikus didímium-oxidra jellemző Nd/Pr arányt jól tükrözi, a diszpróziom jelenléte miatt az anyag csupán didímium-alapú keverénoxidnak tekintendő. A mintegy 4%-os Dy-tartalom nem idegen szennyezés, hanem a NdFeB mágnesek eredeti mátrixának – a koercitivitás növelése céljából alkalmazott nehéz ritkaföldfém-adaléknak – a velejárója, amely az oxalátos precipitáció során a didímiummal együtt kvantitatívan csapódott le. Az elemi összetételből és a kalcinálás során kialakuló termodinamikailag stabil fázisokból kiindulva a termék oxidformára vetített összetétele 73,70% Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 22,41% Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> és 3,89% Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

A szakirodalom alapján a kalcio-termikus redukcióba történő betápláláshoz és a közvetlen mágnesgyártáshoz a másodlagos ritkaföldfém-keverénoxidoknak szigorú technológiai feltételeket kell teljesíteniük. Elengedhetetlen az átmenetifém-szennyezők minimalizálása, a maradéktalanul kalcinált, nedvességmentes állapot, valamint a NdFeB rácsszerkezethez szükséges Nd, Pr és Dy megfelelő mátrixarányának megléte [23]. Az elért összetételi és tisztasági adatok alapján az előállított termék teljesíti ezeket a kritériumokat, így alkalmas a mágnesgyártás prekursor alapanyagaként történő felhasználásra [24].

## 5. Összefoglalás

A cikk egy új hidrometallurgiai eljárást mutat be, amelynek célja a ritkaföldfémek kinyerése a merevlemezekből származó neodímium-vas-bór mágnesekből, egy mágnesgyártásban közvetlenül újrahasznosítható prekursor anyag – didímiumelegy – formájában.

A vizsgált demagnetizált mágnesek kiindulási összetétele 68,00% vas, 20,80% neodímium, 6,11% praeodímium és 1,12% diszpróziom volt, míg legfőbb szennyezőként 2,34% nikkelt jelen. A technológia a sósavas kioldást követően egy kétlépcsős, pH-szabályozott oxidatív precipitációs eljárást alkalmaz. A vas kristályos göethit formájában történő leválasztása után a kísérőelemek – a kobalt, a nikkelt és a mangán – kicsapása kalcium-hipoklorit adagolásával, pH 5-ös értéken történik. Ez a kombinált oxidatív-hidrolitikus módszer kiemelkedő tisztítási hatékonyságot mutatott: az oldatból a mangán 99,75%-át,

3. táblázat. A kinyert ritkaföldfém-keverénoxid elemi összetétele

| Elem | Koncentráció, % | A kapott oxidos termék makrofotója                                                  |
|------|-----------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| Nd   | 74,20           |  |
| Pr   | 21,78           |                                                                                     |
| Dy   | 3,98            |                                                                                     |
| Fe   | <0,01           |                                                                                     |
| Ni   | 0,04            |                                                                                     |
| Mn   | <0,01           |                                                                                     |
| Co   | <0,01           |                                                                                     |

a kobalt 98,11%-át és a nikkelt 96,76%-át sikerült eltávolítani, miközben a folyamat során fellépő neodímiumvesztés mindössze 3% maradt. A maradék szennyezők nyommentes eltávolítását iminodiacetát funkciós csoportú, kelátképző kationcserélő gyantával töltött kromatográfiás oszlopon végeztük. Az eredmények alapján, szigorú elválasztási vágáspont kijelölésével, a teljes neodímiumtartalom mintegy 80%-a nyerhető ki közvetlenül, nagy tisztaságú primer terméként. Az eredmények egyúttal rámutattak, hogy a közel 100%-os kihozatal eléréséhez az elúciós zónák – különösen a nikkelt és a neodímium esetében fellépő – átlapolódása miatt a hidrodinamikai viszonyok és az eluáló oldatok további kromatográfiás finomhangolása szükséges.

A megtisztított oldatból oxalátos precipitációval választottuk le a neodímiumot, a praeodímiumot és a diszpróziumot csapadék formájában, amelyet ezt követően 800 °C-on, levegő atmoszférában kalcináltunk stabil oxidokká. A kapott didímiumalapú keverék-oxid elemi összetétele 74,20% neodímium, 21,78% praeodímium és 3,98% diszprózium. Az elért tisztasági és összetételi paraméterek alapján ez a végtermék közvetlenül alkalmas lehet a mágnesgyártás prekursor alapanyagaként szolgálni.

## Irodalom

- [1] K. Habib, K. Parajuly, H. Wenzel (2015): Tracking the flow of resources in electronic waste - The case of end-of-life computer hard disk drives. *Environmental Science & Technology*, 49(20), 12441–12449. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b02264>
- [2] V. Forti: The Global E-waste Monitor 2020: Quantities, flows and the circular economy potential. United Nations University (UNU) / UNITAR, International Telecommunication Union (ITU) & International Solid Waste Association (ISWA), Bonn/Geneva/Rotterdam.
- [3] K. Binnemans, P. T. Jones, B. Blanpain, et al. (2013): Recycling of rare earths: a critical review. *Journal of Cleaner Production*, 51(1), 1–22. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.12.037>
- [4] O. Gutfleisch, M. A. Willhard, E. Brück, et al. (2011): Magnetic materials and devices for the 21st century: Stronger, lighter, and more energy efficient. *Advanced Materials*, 23(7), 821–842. <https://doi.org/10.1002/adma.201002180>
- [5] G. Várhegyi, *Fémkohászat IV*, Budapest: Tankönyvkiadó, 1967.
- [6] S. Wickleder (2002): Physical Chemistry of Lanthanide Compounds," *Chemical Reviews*, 102(6), 2011–2008. <https://doi.org/10.1021/cr010308o>
- [7] R. Choppin (2007): The chemical behavior of the lanthanides and the actinides. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 273(3), 695–703. <https://doi.org/10.1007/s10967-007-0933-3>
- [8] F. Xie, T. Zhang, D. Dreisinger, et al. (2014): A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions. *Minerals Engineering*, 56(1), 10–28. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2013.10.021>
- [9] M. Jha, A. Kumari, A. Panda, et al. (2016): Review on hydrometallurgical recovery of rare earth metals (REMs) from primary and secondary resources. *Hydrometallurgy*, 165, 2–26. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.01.035>
- [10] F. Habashi (2013): Extractive metallurgy of rare earths. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 52(3), 224–233. <https://doi.org/10.1179/1879139513Y.0000000081>
- [11] O. Takeda, H. Okabe, Y. Umetsu (2006): Recovery of neodymium from magnet scrap by utilizing magnesium as an extraction solvent. *Materials Transactions*, 47(3), 888–892.
- [12] I. B. Illés, T. Kékesi (2019): A magnézium és a titán előállítása. Miskolc: Miskolci Egyetemi Kiadó.
- [13] Z. Horváth, G. Pásztor (1984): *Vákuum-metallurgia*, Budapest: Műszaki Tankönyvkiadó.
- [14] A. Danczak, I. Chojnacka, S. Matuska, et al. (2018): The recycling-oriented material characterization of hard disk drives with special emphasis on NdFeB magnets. *Physicochem. Probl. Miner. Process.*, 54(2), 363–376.
- [15] L. Ng Yong, H. E. Choo, A. Chiang, C. Ng (2025): Recovery of rare earth elements: A comprehensive review from the perspective of secondary sources and potentially greener leachants. *Separation and Purification Technology*, 382(1). <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2025.135752>
- [16] T. Kékesi, T. Török, M. Isshiki (2005): Anion exchange of chromium, molybdenum and tungsten species of various oxidation states, providing the basis for separation and purification in HCl solutions. *Hydrometallurgy*, 77(1), 81–88. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2004.10.012>
- [17] B. Mason, C. B. Moore (1982): *Principles of Geochemistry* (4th Edition). Toronto: John Wiley & Sons.
- [18] S. A. Cotton, P. R. Raithby (2017): Systematics and surprises in lanthanide coordination chemistry. *Coordination Chemistry Reviews*, 340, 220–231. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.01.011>
- [19] J. O. Claassen, R. F. Sandenbergh (2007): Influence of mixing on the quality of iron precipitates. *Hydrometallurgy*, 87(3–4), 112–123. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2007.02.002>
- [20] Z. Horváth (1987): *Fémkohászat III*. Budapest: Tankönyvkiadó.
- [21] B. Yang, G. Chen, et al. (2025): Separation of iron from ZnSO<sub>4</sub> solution by oxygen pressure enhanced hydrothermal precipitation. *The Canadian Journal of Metallurgy and Materials Science*, 64(1), 286–295. <https://doi.org/10.1080/00084433.2024.2354088>
- [22] T. Erdey-Grúz (1971): *Transzportfolyamatok vizes oldatokban*. Budapest: Akadémia Kiadó.
- [23] V. Hoogerstraete, A. Blanpain, B. Van den Bossche, K. Binnemans (2014): Recycling of NdFeB magnets using nitration, calcination and water leaching for REE recovery. *Green Chemistry*, 16(7), 3418–3424.
- [24] M. Önal, E. Aktan, C. Blanpain, et al. (2017): Recycling of NdFeB magnets using nitration, calcination and water leaching for REE recovery. *Hydrometallurgy*, 167(1), 115–123. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.11.00>