

Г.А. Колобов ⁽¹⁾, профессор, к.т.н.

А.В. Елютин ⁽²⁾, профессор, д.т.н., академик РАН

НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ

⁽¹⁾ Запорожская государственная инженерная академия,

⁽²⁾ Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, Россия

Описано технології здобування тугоплавких рідкісних (ванадію, ніобію, тантала, молібдену), рідкоземельних (європію, ітрію, неодиму, диспрозію, церію, ербію) і радіоактивних (урану, америцію) металів із різних видів вторинної сировини.

Описаны технологии извлечения тугоплавких редких (ванадия, ниобия, тантала, молибдена), редкоземельных (европия, иттрия, неодима, диспрозия, церия, эрбия) и радиоактивных (урана, америция) металлов из различных видов вторичного сырья.

Извлечение редких металлов из вторичного сырья требует использования значительно более сложных технологий по сравнению с такими обычными цветными металлами, как алюминий, магний, медь, свинец, цинк, олово и другие. Это касается редких металлов всех подгрупп: тугоплавких [1], рассеянных, легких редких, редкоземельных и радиоактивных.

Ванадий. По сравнению с другими вариантами переработки ванадийсодержащих отходов хлорная технология обеспечивает более высокое извлечение ванадия в товарную продукцию и позволяет существенно сократить материальные потоки, в том числе сточных вод, подлежащих обезвреживанию. Технологическая схема переработки отходов хлорным методом предусматривает получение в качестве товарных продуктов $VOCl_2$, $TiCl_4$ и V_2O_5 . Последняя соответствует требованиям ТУ на марки пентаоксида ванадия ВНО-1 и ВНО-2 [2].

Ванадий-хром-титановые сплавы используются для термоядерных реакторов в качестве конструкционного материала. В работе [3] изучена возможность утилизации (вторичного использования в новых реакторах и других объектах ядерной индустрии) и клиренса (снятия с учета радиоактивных материалов) таких сплавов. После использования в бланкете ванадиевые сплавы должны «остыть» в течение 20...30 лет. После этого возможно снижение мощности дозы до предела непосредственного доступа (12 мкЗв/ч), если радиохимическими методами будут удалены вредные радиоактивные продукты, возникающие при активации примесей. Клиренс, в принципе, тоже возможен, если после эксплуатации будет проведено дальнейшее разделение продуктов активации титана, прежде всего радионуклида ⁴²K.

Ванадийсодержащие катализаторы используются, в частности, для рафинирования нефти. В работе [4] для извлечения никеля, молибдена и ванадия из отработанных катализаторов предлагается использовать биовыщелачивание. Исходные продукты, после промывки их ацетоном, содержали, %: Al 19,5; S 11,5; Ni 2,0; V 11,6; Mo 1,4, примеси Si, Fe, Cd, Co и Cu (< 1 %). В качестве микроорганизмов использовали серуокисляющие ацидотиобактерии. Определен следующий оптимальный режим биобработки: продолжительность 7 суток, pH 0,9...1,0, плотность пульпы – 50 г/л, количество ступеней выщелачивания – 2. Извлечение металлов в раствор в данных условиях составило, %: Ni 88,3; Mo 46,3; V 94,8. Достигнутые показатели на 8...18 %

превышают соответствующие значения для чисто химического выщелачивания металлов из катализаторов растворами серной кислоты.

Для переработки отработанных ванадийсодержащих катализаторов производства серной кислоты с извлечением ванадия на уровне 93 % в работе [5] предлагается метод жидкостной экстракции ванадия (V) в солянокислой и натриевощелочной средах. В качестве экстрагента использовали Aliquat-336 (метилтриоктиламмоний хлорид), растворенный в керосине с содержанием 10 % *n*-октанола.

Ниобий. Предложенная в работе [6] технология переработки возгонов электронно-лучевого переplava алюмотермического ниобия заключается в их твердофазном окислении совместно с щелочными солями, в частности Na_2CO_3 , и последующем удалении алюминия и других примесей выщелачиванием. При оптимальных параметрах процесса обжига-спекания (температура 1000...1100 °С, продолжительность 2,5...3,0 ч, отношение возгон : сода = 1 : 1) достигается максимальная степень превращения.

Технологическая схема переработки сложнолегированных сплавов на никелевой основе, содержащих ниобий, вольфрам и молибден, с использованием электрохимического растворения под воздействием переменного тока предложена в работе [7]. В оптимальных условиях обеспечивается степень извлечения никеля, кобальта, хрома в раствор 90...99 %, вольфрама, титана, ниобия, алюминия в твердую фазу 95...99 %, молибден распределяется между раствором и твердой фазой.

Тантал. При комплексной переработке карбидных отходов танталсодержащих твердых сплавов образуются искусственные танталовые концентраты. Солянокислая обработка черного танталового концентрата позволяет увеличить относительное содержание в нем Ta_2O_5 с 12,3 до 23,5 % [8]. Оптимальный режим кислотной доводки концентрата следующий: концентрация HCl 25...30 %, продолжительность обработки 6 ч, отношение Ж : Т = 7, температура 110 °С. Потери тантала с кислыми растворами составляют менее 5 %.

Молибден. Вторичное сырье молибдена представлено отходами собственного производства (отходы и брак обработки полуфабрикатов давлением, стружка, порошок нестандартной крупности) и амортизационным ломом. Важным источником вторичного молибдена являются также отработанные катализаторы нефтехимии [9].

В патенте Японии [10] предложен способ переработки отходов молибдена и вольфрама в слиток высокой чистоты вакуумной электронно-лучевой плавкой. Установка для этой цели включает две камеры для ввода сырья в зону плавки, вакуумную часть с двумя пушками и кокиль для непрерывного литья слитка. Мощность печи составляет 1200 кВт, производительность – 50 кг/ч, вакуум – $1,33...13,33 \cdot 10^{-2}$ Па. Получаемый молибденовый слиток имел размеры 1570 x 470 x 150 мм. Содержание примесей в исходном сырье и слитке составило, соответственно, 10^{-4} %: Al 10 и 5; Fe 50 и 20; Ti 25000 и < 10; O 111 и 4; N 10 и < 1; C 175 и 25; H, S < 1.

Одной из распространенных технологий извлечения молибдена из металлических отходов является окислительный обжиг отходов с получением MoO_3 . В работе [11] предложена следующая схема процесса пирометаллургической переработки отходов: дробление – окисление – очистка MoO_3 вакуумной сублимацией от октаоксида триурана (закиси-окиси урана). Дальнейшая переработка полученного MoO_3 определяется целью, возможностями и совместимостью с основной технологической схемой производства.

При переработке лома молибдена в триоксид молибдена в результате коррозии реактора и поддонов в продукт попадает никель (в виде $NiMoO_4$) в количестве до

0,54 % (мас.) [12]. После повторной перегонки следов никеля в продукте не обнаруживается. По данным радиологического анализа, полученный MoO_3 имеет радиоактивность менее 300 Бк/кг и пригоден для повторного использования без ограничений.

В патенте Российской Федерации [13] переработку материалов с низким содержанием молибдена и вольфрама предлагается вести путем хлорирования газообразным хлором при комнатной температуре в присутствии диметилформамида при массовом соотношении перерабатываемого материала, диметилформамида и хлора, равном 1 : (20...25) : (25...30). Основой метода является исключительно высокая растворимость хлора в диметилформамиде, позволяющая создать насыщенную им жидкую среду, обеспечивающую протекание процесса гидрохлорирования [14]. Предлагаемая технология позволяет достичь степени извлечения молибдена до 97 % и вольфрама до 70 %, при этом процесс проходит в одну стадию и не требует подвода теплоты извне.

Фторидная технология переработки металлических отходов молибдена рассмотрена в работах [15,16]. Схема переработки молибденсодержащих отходов, загрязненных оксидами урана, включает следующие стадии: окисление металлических отходов – вакуумная сублимационная очистка MoO_3 – фторирование триоксида молибдена техническим газообразным фтором – восстановление гексафторида молибдена водородом [15]. Фторидный способ позволяет в одну-две стадии очистить получающийся продукт от сопутствующих примесей (ввиду большой разницы в давлениях паров их фторидов) и получать при водородном восстановлении MoF_6 порошки, покрытия или компактные изделия из металлического молибдена при температурах на 1000...1500 К ниже температуры плавления металла. Фторидная схема переработки отходов является замкнутой по всем технологическим продуктам, кроме молибдена и примесей.

Термодинамическим анализом системы «молибден–фтор» установлено [16], что максимальный равновесный выход MoF_6 достигается при температурах ниже 1000 К и давлении элементарного фтора 0,1...1,0 МПа. Результатами кинетических исследований определено, что энергия активации фторирования составляет $7,0 \pm 0,5$ кДж/моль, то есть процесс лимитируется диффузией. Поэтому для оптимальной организации технологического процесса фторирования молибдена элементарным фтором необходимо использовать аппараты с активным контактом на границе раздела газовой и твердой фаз. Скорость реакции будет определяться размером частиц, их пористостью, температурой и скоростью газового потока.

В некоторых случаях получаемый первичный ферромолибден используется не по прямому назначению (легирование сталей), а как сырье для извлечения из него молибдена. В работе [17] показано, что степень извлечения молибдена из загрязненного примесями ферромолибдена методом спекания с Na_2CO_3 и CaO и последующего водного выщелачивания может составить 97,5 % при следующих оптимальных условиях проведения процесса: мольное отношение $CaO : Na_2CO_3 = 0,76 : 1$, добавка смеси этих компонентов составляет 0,57 М на 100 частей порошка ферромолибдена, температура окислительного обжига – 700 °С, продолжительность – 2 ч, водное выщелачивание в течение 2 ч при температуре 98 °С и отношении Ж : Т = 3 : 1. При этом степень выщелачивания фосфора составила 16,2 %, мышьяка – 18,1 %, кремния – 42 %, так как CaO связывает эти примеси в малорастворимые соединения $Ca_3(PO_4)_2$, $Ca_3(AsO_4)_2$ и $CaSiO_3$.

Одной из лимитирующих стадий утилизации образующихся при вытравливании молибденовых ядер травильных молибденсодержащих растворов является вы-

парка. В результате исследований [18] установлен оптимальный режим реализации выпарки и разработана принципиальная технологическая схема процесса.

Способ регенерации молибдена и кислот из отработанного раствора травления молибденовых кернов по патенту Российской Федерации [19] заключается в том, что кислый раствор обрабатывают электромагнитным полем с частотой в области среднечастотных радиоволн, отгоняют образовавшуюся воду, отфильтровывают выпавший осадок, а выделенную кислоту возвращают в процесс травления. Установка для осуществления предлагаемого способа включает реакторный блок, состоящий из реактора, генератора электромагнитного поля, индуктора и согласующего устройства, узел фильтрации, емкости для растворов, трубопроводы, запорную и регулируемую арматуру и ректификационную колонну для очистки воды, непосредственно соединенную с реактором. Техническим результатом изобретения является повышение степени извлечения молибдена с учетом циркуляции до 98...99 %. Процесс экологически безопасен, производственные сточные воды не образуются.

Для извлечения молибдена, вольфрама и рения из различных растворов гидрометаллургической переработки рудного и вторичного сырья используют сорбцию на ионообменных смолах. При правильном выборе сорбента и десорбирующего раствора изотермы сорбции металлов удовлетворительно описываются уравнением Лэнгмюра, а в области низких концентраций уравнение Лэнгмюра переходит в уравнение Генри. Показано, что уравнение Лэнгмюра позволяет проводить сравнительную оценку селективности ионитов по отношению к извлекаемому иону, основываясь на формах изотермических зависимостей. Для разработки скоростных методов аммиачной десорбции исследованных тугоплавких металлов в работе [20] выведено обобщенное уравнение, позволяющее определить время полного снятия металлов с ионита и перевода их в десорбат.

В работе [21] показано, что при сорбции ионов молибдена смолами АН-1, АВ-17, АН-108 ТР, АН-2В и другими наилучшие результаты обеспечивают акриловые смолы, содержащие активные функциональные группы этилендиаминов и диэтилентриаминов. Максимальная сорбция ионов молибдена (VI) этими ионообменными смолами достигается при $\text{pH} = 2 \dots 3$.

Известная технология переработки отходов вольфрама, молибдена и рения электрохимическим растворением в аммиачных электролитах может быть оптимизирована за счет использования переменного тока вместо проведения процесса в режиме постоянного тока. Методом математического планирования эксперимента в работе [22] был определен оптимальный режим электрохимического растворения отходов молибдена под действием переменного тока в аммиачном электролите: температура ~ 30 °С, частота тока 20...50 Гц, плотность тока 9...10 кА/м² и выше, выход по току составляет 85...94 %.

Процесс извлечения молибдена из отработанных катализаторов гидродесульфуризации, содержащих, %: *Co* 2,24; *Mo* 9,93; *Al* 24,09; *S* 9,12, изучен в работе [23]. Поскольку в составе минеральных фаз катализатора находятся, кроме оксидов, сульфиды (*CoS*, *MoS*), необходимо в состав выщелачивателя (H_2SO_4) вводить окислители. Их эффективность оценивается рядом: $\text{H}_2\text{O}_2 > \text{HNO}_3 > \text{NaClO}_3 > \text{FeCl}_3 > \text{NaOCl}$. Извлечение молибдена составило 99,87 % при условии соблюдения оптимального режима: плотность пульпы – 1 %, концентрация H_2SO_4 0,5 М, количество H_2O_2 - пятикратное против стехиометрического, крупность материала 51...70 мкм, температура 50 °С, продолжительность – 2 ч.

Редкоземельные металлы (РЗМ). Подгруппу РЗМ составляют 17 элементов, входящих в III группу периодической системы: скандий, иттрий, лантан и семейство лантаноидов: 14 элементов от церия до лютеция. Области применения РЗМ условно делят на две категории: для обычных и особых технологий. К первой категории относятся: катализаторы, металлургия, производство обычных стекол и керамики, ко второй – люминофоры, высококачественные, в том числе оптические, стекла и керамика, электроника, постоянные магниты.

Многие технологии извлечения РЗМ из различных видов вторичного сырья описаны в работе [24]. Однако эта проблема продолжает оставаться актуальной, в связи с чем привлекает к себе постоянное внимание исследователей. Так, в работе [25] рассмотрены перспективы извлечения редкоземельных металлов из скрапа железных сплавов, легированных РЗМ. С применением жидкостной экстракции в этой работе получены оксиды неодима и диспрозия чистотой выше 99 % с извлечением более 92 %.

Технологические аспекты процесса извлечения РЗМ из скрапа никель-гидридных отработанных аккумуляторов, содержащих никель, кобальт, редкоземельные и другие металлы, представлены в работе [26]. На первом этапе РЗМ селективно выщелачивают из скрапа 2 М раствором H_2SO_4 при температуре 20 °С. Затем, на втором этапе раствор нейтрализуют $NaOH$ и осаждают соответствующие сульфаты редкоземельных металлов. Общее извлечение РЗМ на данном переделе составляет ~ 80 %.

Телевизионные трубки и компьютерные мониторы содержат в составе своих покрытий порошки РЗМ, главным образом европия и иттрия. В работе [27] показано, что в процессе выщелачивания электронного скрапа получается раствор, содержащий, г/л: 16,5 иттрия, 0,55 европия, 59,0 цинка, 0,20 железа, 131,0 SO_4^{2-} , 0,20 кальция и 2,5 алюминия. Из такого раствора РЗМ можно извлечь обычными гидрометаллургическими методами.

Для производства высокоэнергетических постоянных магнитов на основе системы $Nd-Fe-B$ в работе [28] разработана «сухая» фторидная технология, заключающаяся во фторировании исходного сырья (оксидов) элементарным фтором, кальциетермическом внепечном восстановлении фторидов с получением слитков сплавов и лигатур, изготовлении магнитов методом порошковой металлургии с использованием механического или гидридного измельчения. В этой же работе предложена схема переработки образующихся отходов.

Переработка отходов производства магнитных сплавов РЗМ (Nd) – Fe (Co) – B и лигатур РЗМ – Fe по фторидной технологии с применением магнитной сепарации рассмотрено в работе [29]. Показана принципиальная возможность получения магнитной фракции в виде РЗМ – содержащего концентрата с извлечением РЗМ до 60 мас. % от остаточного содержания в шлаках восстановительной плавки фторидов металлов.

Для переработки отходов производства и скрапа постоянных магнитов на основе системы «неодим-железо-бор» ($Nd_2Fe_{14}B$) используется технология селективного солянокислотного выщелачивания РЗМ, позволяющая получить на выходе Nd_2O_3 высокой степени чистоты. В работе [30] конечный продукт – оксид неодима – получали через промежуточную стадию получения оксалата.

При солянокислотном выщелачивании скрапа постоянных магнитов, изготовленных из сплава $Nd-Fe-B$, общее извлечение РЗМ превысило 92 %, при этом был получен Dy_2O_3 чистотой выше 99 %. Разделение неодима и диспрозия проводили методом жидкостной экстракции [31].

Короткий и эффективный способ извлечения неодима из скрапа сплава *Nd-Fe-B* предложен в работе [32]. Способ основан на электровосстановлении раствора выщелачивания скрапа и селективном извлечении из него неодима жидкостной экстракцией реагентом P507.

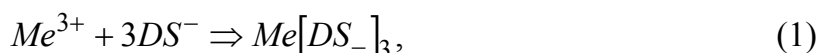
При переработке отходов железосодержащих магнитных РЗМ (*Nd, Dy, Pr*) – сплавов должна быть решена проблема отделения железистой составляющей. С этой целью в работе [33] предложено вести плавку РЗМ – содержащего шлама в углеродистом тигле при температуре 1550 °С. При этом металлическое железо образует сплав, а РЗМ остаются в форме оксидного шлака, легко отделяющегося от металла. Потери РЗМ со сплавом незначительны.

В работе [34] разработан режим растворения металлических отходов в 34...36 % - ной H_2SO_4 , которое сопровождается образованием осадка в виде сульфатного редкоземельного концентрата и железосодержащего раствора. Изучена кинетика процесса и определены оптимальные условия, при которых достигается высокая степень разделения компонентов. Предложены наиболее рациональные приемы перевода сульфатов редкоземельных элементов во фторидные соединения и в гидроксиды.

В патенте Российской Федерации [35] предложен способ переработки шлифотходов, образующихся в производстве постоянных магнитов, который включает растворение отходов в серной кислоте, выделение двойных солей РЗМ и натрия химическим осаждением и их отмывку. Затем проводят последовательно конверсию двойных солей в гидроксиды РЗМ и далее в оксалаты. После сушки и прокаливания оксалатов получают оксиды с содержанием суммы РЗМ не менее 99 %. Маточные растворы после осаждения двойных солей перерабатывают с получением железистого и кобальтового кеков.

Для извлечения из бедных водных растворов иттрия, церия и эрбия использовали экстракцию с применением экстрагента, состоящего из олеиновой кислоты и разбавителя – керосина [36]. Экстракцию осуществляли при pH 4,5...5,5 в течение 10...15 мин и соотношении объемов экстрагента и водного раствора 1 : 10 в две стадии. На первой стадии экстракцию вели при содержании олеиновой кислоты в экстрагенте 5...7 об. % с разделением церия (III) и смеси иттрия (III) и эрбия (III), на второй – при содержании олеиновой кислоты в экстрагенте 15...17 об. % с разделением иттрия (III) и эрбия (III).

Из водных растворов, образующихся при переработке бедного минерального или техногенного сырья, для извлечения эрбия может быть применен метод ионной флотации с использованием в качестве собирателя додецилсульфата натрия в концентрации, соответствующей стехиометрической реакции:



где Me^{3+} - катион трехвалентного металла, DS^- - додецилсульфат-ион.

Для максимального извлечения эрбия ионную флотацию осуществляют при pH 6,4 [37].

Радиоактивные металлы. Для повышения степени извлечения урана при переработке уран-молибденовой композиции в патенте Российской Федерации [38] предлагается способ, который включает окисление материала при температуре 750...850 °С, его растворение в 2...3 М растворе щелочи при температуре кипения, отделение раствора от твердого остатка декантацией, растворение твердого остатка в 4...

6 М азотной кислоте при температуре кипения, пероксидное осаждение урана из раствора и прокаливание осажденного пероксида урана при температуре 750...850 °С.

В другом патенте Российской Федерации [39] для извлечения урана при переработке уранфторсодержащих отходов предлагается способ, включающий получение из них растворов, стадию концентрирования растворов путем осаждения урана гидроксидом натрия при рН 9...10 и температуре 60...90 °С и последующего растворения осадка в азотной кислоте, экстракцию урана из концентрированных растворов с использованием трибутилфосфата в углеводородном разбавителе, реэкстракцию и осаждение полиуранатов аммония из полученных реэкстрактов.

Для получения оксида урана при переработке урановых ТВЭЛов, покрытых сплавом «магний-бериллий», патентуется [40] способ, заключающийся в следующем: механическое удаление невоспроизводящих элементов конструкции ТВЭЛов; их фрагментация; удаление защитной оболочки из сплава «магний-бериллий» при нагреве фрагментов до температуры 500...700 °С в вакууме не ниже $133,322 \cdot 10^{-4}$ Па в течение 2...5 ч; конденсация паров магния и окисление металлического урана в среде кислородсодержащего агента при температуре 500...900 °С в реакционной емкости, образующей замкнутое пространство с внутренним объемом, составляющим 2...4 объема загружаемого металлического урана, и имеющей отверстия, суммарная площадь которых составляет от 5 до 25 % от площади поверхности реакционной емкости. После достижения температуры 500...900 °С внешний источник энергии отключают.

Один из радиоактивных металлов – америций может быть извлечен из растворов следующим способом [41]. Вначале из раствора, содержащего примеси, соосаждают оксалат америция на носителе – оксалате кальция, и осадок носителя прокаливают до оксидов. Затем растворением оксидов в азотной кислоте получают азотно-кислый раствор, из которого осуществляют экстракцию америция с использованием твердого экстрагента на основе диизооктилметилфосфоната с последующей реэкстракцией. Получение оксалата америция ведут осаждением его из упаренного реэкстракта. Способ может быть использован в технологии извлечения америция в виде диоксида из оборотов производства и радиоактивных отходов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вторичные тугоплавкие редкие металлы (цирконий, гафний, ванадий, ниобий, тантал) [Текст] / А. В. Елютин, Г. А. Колобов, С. И. Давыдов, К. А. Печерица. – Запорожье : Просвіта, 2012. – 120 с. – Библиогр. : с. 103-119. – ISBN 978-966-653-318-3.
2. Хлорная технология переработки ванадийсодержащих отходов с получением товарных продуктов [Текст] / Ю. П. Кудрявский, С. И. Потеха, Ю. Ф. Трапезников и др. // Цветная металлургия. – 2000. – № 8-9. – С. 24-26.
3. A zero-waste option: recycling and clearance of activated vanadium alloys [Text] / M. Zucchetti, S. A. Bartenev, A. Ciampichetti etc. // Nucl. Fusion. – 2007. – 47, № 7. – Pp. S477- S479.
4. Bioleaching of vanadium rich spent refinery catalysts using sulfur oxidizing lithotrophs [Text] / D. Mishra, D. J. Kim, D. E. Ralph etc. // Hydrometallurgy. – 2007. – 88, № 1-4. – P. 202-209.
5. *El-Nadi, Y. A.* A comparative study of vanadium extraction by Aliquat-336 from acidic and alkaline media with application to spent catalyst [Text] / Y. A. El-Nadi, N. S. Awwad, A. A. Nayl // Int. J. Miner. Process. – 2009. – 92, № 3-4. – Pp. 115-120.
6. Технология переработки возгонов электронно-лучевого переplava ниобия [Текст] / А. Г. Уполовникова, В. М. Чумарев, Л. Ю. Удоева, В. П. Марьевич // Химическая технология : тез. докл. междунар. конф. по химической технологии ХТ' 07, Москва-Ташкент. – Т. 4. – М. : ЛЕНАНД. – 2007. – С. 396.

7. Применение переменного тока в технологии переработки кобальтсодержащих сплавов на никелевой основе [Текст] / О. Г. Кузнецова, В. А. Брюквин, П. В. Ермуратский, В. М. Парецкий // *Электromеталлургия*. – 2009. – № 9. – С. 9-14.
8. Палант, А. А. Химическое обогащение танталовых концентратов, получаемых при переработке карбидных отходов твердых сплавов [Текст] / А. А. Палант // *Металлы*. – 2008. – № 4. – С. 43-45.
9. Колобов, Г. А. *Металлургия редких металлов. Часть 2. Вторичный молибден* [Текст] : учеб. пособие / Г. А. Колобов. – Запорожье : ЗГИА, 2005. – 27 с. – Библиогр. : с. 26.
10. Способ производства металлических слитков высокой чистоты [Текст] : пат. 480332 Япония: МКИ⁵ С 22 В 9/22, С 22 С 1/02. / *Киёмидзу Суюки*, Кавада Тосиаки, Акасаки Такэси; заявитель и патентообладатель Ниппон кочё к.к. – 194172 ; заявл. 23.07.90 ; опубл. 13.03.92 // *Кокай токкё кохо*. Сер. 3 (4). – 1992. – 22. – С. 175-179.
11. Макаров, Ф. В. Исследование процесса переработки техногенного молибденового сырья [Текст] / Ф. М. Макаров, А. Н. Дьяченко // *Проблемы геологии и освоения недр : труды междунар. науч. симп., 1-5 апреля 2002. г. Томск*. – Томск : изд-во НТЛ. – 2002. – С. 493-494.
12. Переработка лома молибдена методом высокотемпературного окисления [Текст] / А. А. Гусев, И. Е. Аброськин, А. Г. Авакумов, В. Н. Варыгин // *Химическая технология*. – 2007. – № 7. – С. 308-310.
13. Способ переработки материалов с низким содержанием молибдена и вольфрама [Текст] : пат. 2002839 Рос. Федерация: МКИ⁵ С 22 В 34/34 / Б. М. Тараканов, В. А. Кренев, А. В. Сергеев и др. ; заявитель и патентообладатель Ин-т общей и неорган. химии им. С. Н. Курнакова РАН. – № 5054006/02 ; заявл. 13.07.92 ; опубл. 15.11.93. Бюл. №41-42.
14. Носкова, О. А. Научные основы метода переработки вторичного сырья тугоплавких металлов путем хлорирования в среде диметилформамида [Текст] / О. А. Носкова, Н. Ф. Дробот, В. А. Кренев // *Металлургия цветных и редких металлов : российско-индийский симп., Москва, 2002: сб. статей*. – М., 2002. – С. 282-289.
15. Макаров, Ф. В. Исследование процесса переработки молибденсодержащих отходов методом фторирования [Текст] / Ф. В. Макаров, С. В. Лукьянец, Д. Н. Алексеев // *Проблемы геологии и освоения недр : труды междунар. науч. симп., 1-5 апреля 2002 г. Томск*. – Томск : изд-во НТЛ. – 2002. – С. 494-495.
16. Макаров, Ф. В. Переработка металлических отходов молибдена фторированием элементарным фтором [Текст] / Ф. В. Макаров, Г. Г. Андреев, Т. И. Гузеева // *Известия Томского политехн. ун-та*. – 2004. – 307, № 3. – С. 79-83, 187.
17. Extraction of molybdenum from high-impurity ferromolybdenum by roasting with Na₂CO₃ and CaO and leaching with water [Text] / *Shi Lihna*, Wang Xue-Wen, Wang Ming-Yu etc. // *Hydrometallurgy*. – 2011. – 108, № 3-4. – Pp. 214-219.
18. Мальований, М. С. Утилізація молибденовмісних відходів виробництва електричних ламп [Текст] / М. С. Мальований // *Металлургическая и горнорудная промышленность*. – 2000. – № 3 (198). – С. 108-111.
19. Способ регенерации молибдена и кислот из отработанного раствора травления молибденовых кернов в производстве электроламп и электровакуумных приборов и установка для его осуществления [Текст] : пат. 2376396 Рос. Федерация: МПК С 22 В 34/34 (2006.01), С 22 В 3/22 (2006.01) / *Салахов А. А.*, Петрова Е. А., Парфенов А. Н., Мозгунов А. П., ; заявитель и патентообладатель «ООО Электрохимия». – № 2008110878/02; заявл. 24.03.08 ; опубл. 20.12.09.
20. Развитие сорбционных методов для разработки чистых технологий получения соединений некоторых тугоплавких металлов при переработке отходов [Текст] / Н. А. Оспанов, Э. И. Гедгагов, Е. А. Оспанов и др. // *Рециклинг, переработка отходов и чистые технологии : сб. материалов междунар. науч.-практ. конф., 18 октября 2011 г. Москва*. – М., 2011. – С. 127-131.

21. *Kholmogorov, A. G.* A review of the use of ion exchange for molybdenum recovery in Russia [Text] / A. G. Kholmogorov, O. N. Kononova, O. N. Panchenko // *Can. Met. Quart.* – 2004. – 43., № 3. – Pp. 297-303.
22. *Палант, А. А.* Электрохимическая переработка металлических отходов вольфрама, молибдена и рения в аммиачных электролитах под действием переменного тока [Текст] / А. А. Палант, О. М. Грачева, В. А. Брюквин // *Неделя металлов в Москве, 13-17 ноября 2006 г. : сб. трудов.* – М. : ВНИИМЕТМАШ, 2007. – С. 433-437.
23. Direct leaching of molybdenum and cobalt from spent hydrodesulphurization catalyst with sulphuric acid [Text] / *S.P. Barik, Kyung-No Park, P.K. Parhi, J.T. Park* // *Hydrometallurgy.* – 2012. – 111-112. – Pp. 46-51.
24. *Колобов, Г. А.* *Металлургия редких металлов. Часть 8. Вторичные редкоземельные металлы* [Текст] : учеб. пособие / Г. А. Колобов. – Запорожье : ЗГИА, 2009. – 45 с. – Библиогр.: с. 41-44.
25. *Su-ling, Wang.* Исследования по извлечению и производству редких земель из скрапа железных сплавов [Text] / Wang Su-ling, Wang Yi-jun // *Rare Metals and Cem. Carbides.* – 2009. – 37, № 2. – Pp. 26-27, 46.
26. Rare earths recovery from NiMH spent batteries [Text] / *L. Pietrelli, B. Bellomo, D. Fontana, M. R. Montereali* // *Hydrometallurgy.* – 2002. – 66, № 1-3. – Pp. 135-139.
27. *Resende, L. V.* Study of the recovery of rare earth elements from computer monitor scraps [Text] / *L. V. Resende, C. A. Morais* // *Miner. Eng.* – 2010. – 23, № 3. – Pp. 277-280.
28. Фторидная технология получения сплавов на основе редкоземельных металлов для производства высокоэнергетических постоянных магнитов [Текст] / *В. Л. Софронов, А. С. Буйновский, А. Н. Жиганов и др.* // *Цветные металлы.* – 2012. – № 1. – С. 23-27.
29. Магнитная сепарация шлаков производства сплавов РЗМ – Fe (Co) – В и лигатур РЗМ – Fe [Текст] / *В.Л.Софронов, А.С.Буйновский, Ю.Н.Макасеов и др.* // *Изв.Томского политехн.ун-та.* – 2012. – 320, №3. – С. 41-44.
30. *Копырин, А. А.* Получение оксида неодима из отходов производства постоянных магнитов на основе неодим-железо-бор [Текст] / А. А. Копырин, Н. В. Зоц, Д. С. Андреев // *Химическая технология : тез. докл. междунар. конф. по химической технологии ХТ 07, Москва-Ташкент.* – Т. 4. – М. : ЛЕНАНД. – 2007. – С. 339-340.
31. Изучение и практика селективного выщелачивания соляной кислотой редкоземельных металлов из скрапа NdFeB – сплавов [Текст] / *Wang Yi-jun, Liu Yu-hui, Weng Guo-ging etc.* // *Rare Metals and Cem. Carbides.* – 2007. – 35, № 2. – Pp. 25-27.
32. *Zhang, Xuan-xu.* Новый процесс извлечения РЗМ по схеме электровосстановление- жидкостная экстракция реагентом P507 [Text] / *Xuan-xu Zhang, Dang-hua Yu, Lian-ping Guo* // *Copper. Eng.* – 2010. – № 1. – Pp. 66-69.
33. Extraction of rare earth elements as oxides from a neodymium magnetic sludge [Text] / *M. Nakamoto, K. Kubo, Y. Katayama etc.* // *Met. and Mater. Trans.* – 2012. – 43, № 3. – Pp. 468-476.
34. *Герасимова, Л.Г.* Сульфатный способ переработки РЗМ – отходов [Текст] / Л.Г.Герасимова, А.И.Николаев // *Цветные металлы.* – 2012. - №3. – С.83-86.
35. Метод переработки шлифотходов от производства постоянных магнитов [Текст] : пат. 2431691 Рос.Федерация: МПК С 22 В 59/00 (2006. 01), С 22 В 3/08 (2006.01). / *Зоц Н. В., Глущенко Ю. Г., Шестаков С. В. и др.* ; заявитель и патентообладатель ОАО «Российские редкие металлы». – № 2010120490/02 ; заявл. 13.05.10 ; опубл. 20.10.11.
36. Способ экстракции редкоземельных элементов иттрия (III), церия (III) и эрбия (III) из водных растворов [Текст] : пат. 2441087 Рос. Федерация: МПК С 22 В 59/00 (2006. 01), С 22 В 3/26 (2006.01) / *Д. Е. Чиркст, Т. Е. Литвинова, Д. С. Луцкий и др.* ; заявитель и патентообладатель С.-Петербург. гос. горный ин-т (ГУ). – № 2010154737/02 ; заявл. 30.12.10 ; опубл. 27.01.12.
37. Способ извлечения ионов эрбия из водных растворов с применением додецилсульфата натрия [Текст] : пат. 2440853 Рос. Федерация: МПК В 03 Д 1/00 (2006. 01), С 22 В 59/00 (2006.01) / *Лобачева О. Л., Чиркст Д. Э., Берлинский И. В., Федорова Т. С.* ; заявитель и

- патентообладатель С.-Петербург. гос. горный ин-т (ГУ). – № 2009140654/03 ; заявл. 02.11.09 ; опубл. 27.01.12.
38. Способ переработки уран-молибденовой композиции [Текст] : пат. 2395857 Рос. Федерация: МПК G 21 C 19 (2006. 01) / *Бухарин А. Д., Денискин В. П., Колесников Б. П. и др.* заявитель и патентообладатель ФГУП «НИИ НПО Луч». – № 2009102464/06 ; заявл. 26.01.09 ; опубл. 27.07.10.
39. Способ переработки уранфторсодержащих отходов [Текст] : пат. 2303074 Рос. Федерация: МПК C 22 B 60/02 (2006. 01), G 21 F 9/28 (2006.01). / *Тинин В. В., Дорда Ф. А., Балахонов В. Г. и др.* ; заявитель и патентообладатель ФГУП «Сибирский химический комбинат». – № 2005128352/02 ; заявл. 12.09.05 ; опубл. 20.07.07.
40. Способ получения оксида урана при переработке урановых твэлов [Текст] : пат. 2363998 Рос. Федерация: МПК G 21 C 19/44 (2006. 01), C 01 G 43/01 (2006.01) / *Веркулич А. Ю., Денискин В. П., Звонков А. А. и др.* ; заявитель и патентообладатель ФГУП «НИИ НПО Луч». – № 2007125407/15 ; заявл. 05.07.07 ; опубл. 10.08.09.
41. Способ извлечения америция в виде диоксида америция [Текст] : пат. 2335554 Рос. Федерация: МПК C 22 B 60/02 (2006. 01), C 22 B 3/20 (2006.01) / *Гаврилов П. М., Деменко А. А., Евстафьев А. А. и др.* ; заявитель и патентообладатель ФГУП «Сибирский химический комбинат». – № 2006139856/02 ; заявл. 10.11.06 ; опубл. 10.10.08.

Стаття надійшла до редакції 09.10.2012 р.
Рецензент, проф. В.П. Грицай