

УДК 669.27/.29:669.054.8

Г.А. Колобов ⁽¹⁾, профессор-консультант, канд. техн. наук
 Н.Н. Ракова ⁽²⁾, профессор, канд. техн. наук
 Ю.В. Мосейко ⁽¹⁾, доцент, канд. пед. наук
 В.В. Павлов ⁽³⁾, гл. инженер, канд. техн. наук
 К.А. Печерица ⁽⁴⁾, ген. директор

ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ОТХОДОВ МАГНИТНЫХ СПЛАВОВ И ИЗДЕЛИЙ ИЗ НИХ

Сообщение 1. Отходы сплавов системы «самарий - кобальт» и отработанные аккумуляторные батареи

⁽¹⁾ Запорожская государственная инженерная академия

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

⁽³⁾ Запорожский металлургический опытно-промышленный завод ГП «ГНИИП институт титана»

⁽⁴⁾ ООО «Титан Трейд», г. Запорожье

Виконано огляд, що включає характеристику відходів магнітних сплавів самарій - кобальт і відпрацьованих нікель-металогідридних акумуляторних батарей як вторинної сировини, які містять рідкісноземельні метали, а також технології, призначені для витягнення рідкісноземельних металів і їх очищення від домішок кисню та вуглецю.

Ключові слова: сплави Sm-Co, нікель-металгідридні акумуляторні батареї, відходи, вилуговування, хімічне осадження, іонний обмін, екстракція, електроліз, хлорування, плавка, очищення від домішок

Выполнен обзор, включающий характеристику отходов магнитных сплавов самарий - кобальт и отработанных никель-металлгидридных аккумуляторных батарей как вторичного сырья, содержащего редкоземельные металлы, а также технологии, предназначенные для извлечения РЗМ и их очистки от примесей кислорода и углерода.

Ключевые слова: сплавы Sm-Co, никель-металлгидридные аккумуляторные батареи, отходы, выщелачивание, химическое осаждение, ионный обмен, экстракция, электролиз, хлорирование, плавка, очистка от примесей

The review, including the description of waste magnetic alloys samarium - cobalt and of spent nickel metal hydride batteries as a secondary raw materials, containing rare-earth metals, and also technologies intended for attraction of rare earth metals and their cleaning from impurities of oxygen and carbon is carried out.

Keywords: alloys Sm-Co, nickel-metal hydride battery waste, leaching, chemical precipitation, ion exchange, extraction, electrolysis, chlorination, smelting and cleaning from impurities

Введение. Подгруппу редкоземельных металлов (РЗМ) составляют 17 элементов, входящих в III группу периодической системы: скандий, иттрий, лантан и семейство лантаноидов от церия (порядковый номер 58) до лютеция (71).

Последние десятилетия демонстрируют значительный рост производства и потребления редкоземельной продукции. Это объясняется тем, что РЗМ обладают уникальными свойствами, благодаря чему во многом определяют развитие новейших, так называемых наукоемких технологий.

Кроме минерального сырья, для получения РЗМ могут быть использованы техногенные и вторичные ресурсы. К первым относятся отходы глиноземного производства (красные шламы), отходы переработки апатитовых концентратов

(фосфогипс), отходы обогащения титаномагнетитовых руд, а также золы и шлаки от сжигания бурых и каменных углей.

Вторичное сырье РЗМ представлено отходами производства и потребления постоянных магнитов, полирита, люминофоров для цветного телевидения, ферритов, галлий-гадолиниевых и железо-иттриевых гранатов, катализаторов, никель-металлгидридных аккумуляторных батарей, флюоресцентных ламп.

В обзоре [1] обоснована необходимость рециклинга РЗМ из промышленных отходов (катализаторов, изделий, содержащих люминофоры и др.), отработанных постоянных магнитов и аккумуляторов типа NiMH (где M – La, Nd и другие РЗМ). Основным методом извлечения РЗМ из отходов является гидрометаллургический способ (в том числе процессы прямого выщелачивания), применяются также жидкометаллическая экстракция (как правило, расплавом магния)

и гидрирование водородом при атмосферном давлении.

Создание нового класса постоянных магнитов из сплавов лантаноидов с кобальтом, железом и бором явилось выдающимся событием конца 60-х годов XX столетия. Самарий-кобальтовые магниты превосходят другие распространенные магнитные материалы в 2...4 раза по величине магнитной энергии на единицу объема и в 5...10 раз по величине коэрцитивной силы. Еще большей магнитной энергией обладают сплавы на основе системы *Nd-Fe-B*.

Уникальные свойства магнитных материалов нового класса позволили значительно расширить области использования постоянных магнитов в направлении миниатюризации существующих изделий, а также с целью создания технических устройств нового типа. Применение сплавов системы *Sm-Co* весьма перспективно, когда требуется сочетание максимальной плотности энергии с минимальными размерами и массой при изготовлении электронных часов, подшипников нового типа (без трения), микродвигателей, динамиков для стереосистем, управляемых снарядов и космической аппаратуры. Использование *Sm-Co* магнитов для СВЧ генераторов позволило в пятнадцать раз уменьшить их объем и массу.

Никель-гидридные, наряду с ионными литиевыми, относятся к новому классу перезаряжаемых аккумуляторных батарей. В отработанных никель-металлгидридных аккумуляторных батареях, кроме никеля и кобальта, содержатся РЗМ (лантан, неодим и др.), которые необходимо рециклировать из экономических и экологических соображений.

Отходы Sm-Co сплавов. Для изготовления самарий-кобальтовых магнитов используют сплав в стехиометрическом соотношении $SmCo_5$. Отходы производства постоянных магнитов на основе сплава самарий-кобальт по ТУ 48-3821-28-82 поставляют двух видов: брак полуфабриката и куски сплава, а также шлифовальные порошки. В отходах должно быть не менее 10 % самария, не менее 18 % кобальта: отходы 1-го сорта должны содержать 37...20 % самария, отходы 2-го сорта – 20...10 %. Загрязненные отходы должны быть очищены от посторонних металлических и неметаллических примесей и размагничены.

Гидрометаллургические методы переработки отходов высококоэрцитивных магнитов и никель-металлгидридных аккумуляторов включают выщелачивание минеральными кислотами и другими растворителями, отделение РЗМ от со-

путствующих примесей, разделение и глубокую очистку их, в основном, методами жидкостной экстракции [2]. Обычная гидрохимическая технология переработки отходов *Sm-Co* сплавов включает измельчение отходов и растворение их в *HCl* или *HNO₃*. Из раствора самарий извлекают экстракцией. Коэффициент разделения самария и кобальта велик, поэтому для их полного разделения достаточно пяти ступеней. Затем самарий переводят в форму карбоната или оксалата и из них прокалкой получают Sm_2O_3 . Переработка отходов этим способом предусматривает получение оксида самария чистотой 99,5 %.

В патентах Японии [3-5] извлекать самарий и кобальт из порошковых отходов и скрапа предложено по схеме, представленной на рис. 1. Вначале порошковые отходы растворяют в *HCl* при $pH = 3$, а затем к раствору добавляют Na_3PO_4 и *NaOH* для осаждения соединения самария. Осадок растворяют в кислоте и к раствору добавляют $H_2C_2O_4$ для осаждения оксалата самария, который затем прокачивают при температуре 1000 °С для получения Sm_2O_3 . К раствору, содержащему кобальт, добавляют *NaOH* и осаждают гидроксид кобальта, прокалкой которого при 1000 °С получают оксид кобальта [3].

Полученный при переработке отходов сернокислый раствор солей самария и кобальта в патенте [4] предложено пропускать через катионообменную смолу и затем элюировать кобальт, медь и другие металлы при помощи 2н *HCl*. Полученный элюат пропускают через анионообменную смолу и обрабатывают раствором *NaOH* для осаждения гидроксида кобальта. Из катионообменной смолы элюируют самарий при помощи 6н *HCl* и добавляют к раствору *NaOH* для осаждения $Sm(OH)_3$. Прокалкой обоих гидроксидов при температуре ~ 1000 °С получают оксиды кобальта и самария.

Для переработки скрапа сплавов *Sm-Co* предлагается следующая технология [5]. Скрап, содержащий РЗМ и кобальт, растворяют в *HCl* с переводом всех ценных компонентов в форму хлоридов. Количество *HCl* берут с расчетом, чтобы общая концентрация хлор-ионов, связанных с РЗМ и *HCl*, составляла не менее 4 моль/л. Из полученного раствора кобальт экстрагируют третичными аминами, а из органической фазы вымывают водой. Кобальтовые растворы подвергают электролизу, а экстрагент возвращают на предыдущую стадию. РЗМ в форме оксалатов осаждают из маточного раствора путем добавления щавелевой кислоты. После промывки на фильтре и сушки осадок подвергают термичес-

кому разложению при температуре 1000 °С, получая оксиды редкоземельных металлов.

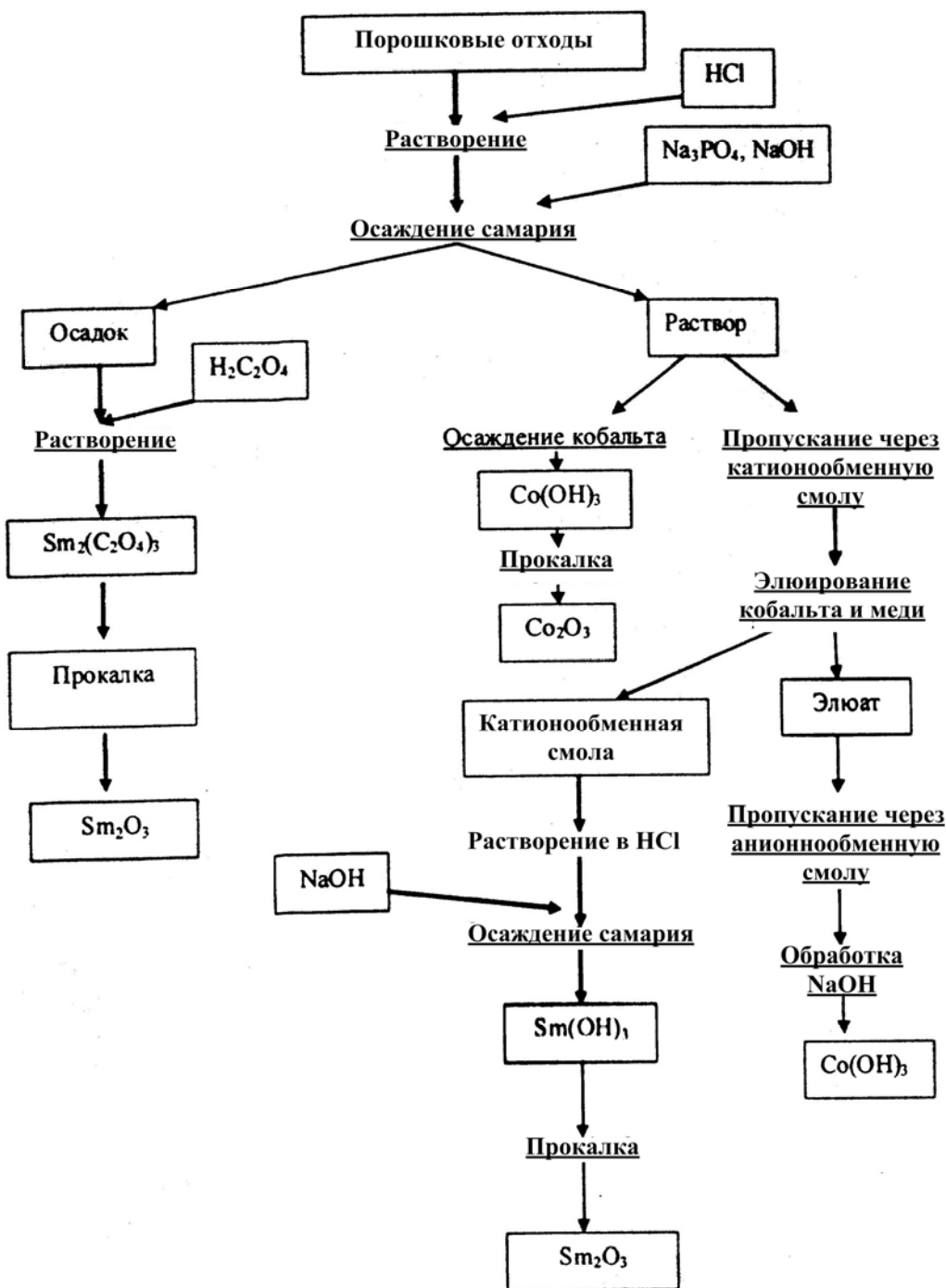


Рисунок 1 – Технологическая схема извлечения самария и кобальта из порошковых отходов сплава *Sm-Co* [3,4]

Стружку сплава «самарий-кобальт» в патенте Японии [6] предложено выщелачивать 1...2н H_2SO_4 для растворения самария. В фильтро-остатке остаются оксид кобальта и механические примеси. К раствору $Sm_2(SO_4)_3$ при температуре 70 °С добавляют Na_2SO_4 для осаждения двойного сульфата самария и натрия. Осадок

обрабатывают NH_4OH и нагревают раствор для осаждения $Sm(OH)_3$. Его растворяют в 12н HCl при pH = 3,5 и добавляют к раствору $(NH_4)_2C_2O_4$ для осаждения $Sm_2(C_2O_4)_3$, который отделяют от раствора фильтрацией, сушат и прокалывают до Sm_2O_3 .

В патентах Франции [7-9] для вскрытия отходов предлагается использовать азотную кислоту. По патенту [7] отходы магнитных сплавов, содержащие РЗМ (в основном, самарий), а также кобальт, измельчают до крупности ~ 2 мм и растворяют при температуре 15...100 °С в (6...15)н HNO_3 . Водный раствор отфильтровывают и из него, содержащего также 100...600 г/л нитрат-ионов, избирательно экстрагируют РЗМ алкиламинами или четвертичными аммониевыми соединениями. В качестве разбавителя экстрагента используют керосин, додекан, ароматические растворители. Концентрация алкиламинов составляет 5...60 об. %. В органическую фазу добавляют до 20 об. % высших спиртов. РЗМ реэкстрагируют водой или разбавленной ($\leq 0,3$ н) HNO_3 . Из реэкстракта РЗМ осаждают в виде гидроксидов или оксалатов, прокаливаемых далее до оксидов 99 %-ой чистоты. Извлечение РЗМ составляет ≥ 95 %. Из рафината, предварительно очищенного от ионов кальция, добавлением NH_4F осаждают оксалат кобальта. Способ обеспечивает извлечение 95 % кобальта в виде продукта 98 %-ой чистоты.

Некоторое видоизменение описанного способа предложено в патенте [8]. Отходы производства магнитных сплавов, содержащих 10...50 % РЗМ, в основном, самария, и 30...80 % кобальта, обрабатывают (6...15)н раствором HNO_3 при температуре 15...100 °С и расходе кислоты 25...30 % сверх стехиометрического количества. После растворения отходов раствор, содержащий РЗМ и кобальт, отфильтровывают. Он также должен содержать 100...600 г/л нитрат-ионов. Из раствора РЗМ избирательно экстрагируют нейтральными фосфорорганическими соединениями: фосфатами, фосфонатами, фосфинами или фосфиноксидами, например трибутилфосфатом (ТБФ). Концентрация экстрагента в органической фазе, например в керосине, составляет 5...100 %. Органическая фаза может содержать до 20 об. % модификатора (высшего спирта, содержащего 4...15 атомов углерода в молекуле). Экстракцию РЗМ выполняют при температуре 15...65 °С. Из органической фазы РЗМ реэкстрагируют водой или разбавленной HNO_3 концентрации $\leq 0,3$ моль/л. Извлечение РЗМ по предлагаемому способу составляет 95 % с получением их оксидов чистотой 99 %. Из рафината осаждают оксалат кобальта, предварительно удалив из него ионы кальция в виде CaF_2 путем добавления NaF . Извлечение кобальта превышает 95 % с получением 98 %-го продукта.

Подобная технология для регенерации самария и кобальта из отходов, представляющих собой порошки, стружку или обрезки слитков и содержащих 10...50 % РЗМ и 30...80 % кобальта, предложена в патенте [9]. Измельченные отходы обрабатывают (6...15)н раствором HNO_3 при температуре 15...100 °С. Из фильтрата извлекают РЗМ жидкостной экстракцией при температуре 20...50 °С раствором ТБФ или других нейтральных органических соединений в керосине. Из органической фазы РЗМ реэкстрагируют 0,3 н раствором HNO_3 и осаждают их из водного раствора добавкой в него NH_4OH , $(NH_4)_2CO_3$ или $H_2C_2O_4$ соответственно в составе гидроксидов, карбонатов или оксалатов. Прокалкой осадков получают оксиды РЗМ чистотой ~ 99 %. Из водного раствора нитрата кобальта после экстракции РЗМ осаждают примесь кальция, добавляя NaF , а затем из фильтрата осаждают кобальт в составе оксалата. Прокалкой его получают Co_2O_3 чистотой выше 98 %. Извлечение РЗМ и кобальта из отходов по этому способу превышает 95 %.

Отходы *Sm-Co* магнитов по патенту [10] растворяют в азотной кислоте, полученный раствор обрабатывают аммиаком до $pH > 3$ с окислением кобальта (II) до кобальта (III) и образованием аммиаката кобальта. Затем осаждают оксалат самария оксалатом аммония при расходе последнего 1,6...2,0 моль/моль самария, а примеси осаждают раствором гидроксида натрия. Кобальт (III) восстанавливают до кобальта (II) и осаждают гидроксид кобальта (II).

Пирометаллургические методы переработки отходов магнитов и аккумуляторов включают плавку (в том числе электрошлаковый переплав), экстракцию расплавленным магнием, высокотемпературную обработку галогенами и хлоридами металлов, электролиз расплавленных солей [11]. Разработана и внедрена в производство технология утилизации брака и отходов *Sm-Co* магнитов путем их плавления и использования переплава в количестве 12,5...25,0 мас. % от состава сплава в виде добавок к литому сплаву $SmCo_5$ для изготовления материала КС37 [12]. Технология получения порошка для изготовления магнитов аналогична серийному производству. Полученные с добавлением отходов магниты соответствуют действующим техническим условиям.

Перспективен способ восстановления окисленных отходов *Sm-Co* магнитов кальцием для совместного извлечения самария и кобальта. Кондиционные отходы *Sm-Co* магнитов могут

после измельчения подшихтовываться к сплаву – добавке $SmCo_5$ при получении магнитов.

Переработка смешанных отходов магнитных сплавов ($Sm-Co$ и $Nd-Fe-B$) осуществляется, как и отдельных, по гидро- и пирометаллургическим технологиям. Так, в патенте США [13] предлагается переработка смешанного скрапа сплавов $Nd_2Fe_{14}B-SmCo_5$ по схеме «выщелачивание - флотация», позволяющей селективно извлечь неодим и самарий. Смесь порошков сплавов выщелачивают разбавленным раствором H_2SO_4 в соотношении порошок : кислота : вода, равном (1 : 1 : 9,5)...(1 : 3 : 8,5). При этом неодим переходит в раствор, а выделяющиеся пузырьки водорода флотируют частицы $SmCo_5$, которые затем удаляют с поверхности раствора. Другие нерастворимые в кислоте частицы оседают на дно аппарата. Из отфильтрованного раствора неодим извлекают жидкостной экстракцией ДЭГФК.

Технологическая схема переработки смешанных отходов магнитных сплавов систем $Sm-Co$ и $Nd-Fe-B$, в основе которой находится жидкостная экстракция, включает в себя: окислительный обжиг при температуре 700 °С в течение 8 ч; солянокислотное выщелачивание; экстракцию ЕНРНА с извлечением в органическую фазу железа; экстракцию самария смесью ЕНРНА-ТОРО; экстракцию неодима ЕНРНА; экстракцию меди VA9; экстракцию кобальта ЕНРНА. Реэкстракцию во всех случаях выполняют соляной кислотой [14,15].

Новый процесс рециркуляции самария и неодима из скрапа постоянных магнитов, содержащих ~ 30 % самария или неодима и 50...60 % кобальта или железа, представлен в работе [16]. Способ включает растворение скрапа в HCl или HNO_3 , получение сульфатов, осаждение железа в виде ярозита, фракционную кристаллизацию и электровосстановление самария, неодима и кобальта из сульфатных сред. Степень извлечения самария, неодима и кобальта определяется температурой и концентрацией ионов SO_4^{2-} .

Хлорный способ извлечения РЗМ из высушенных шламов интерметаллических соединений Sm_2Co_{17} , $Nd_2Fe_{14}B$ и $LaNi_5$ с использованием химических транспортных реакций рассмотрен в работе [17]. В качестве хлорирующего и транспортирующего агентов использовали хлор и Al_2Cl_6 , хлориды РЗМ транспортировали в составе комплексов $RAI_nCl_3+3_n$ (где R – РЗМ) и MAI_2Cl_6 (где M – Ni, Co). Осадки хлоридов РЗМ концентрировали в горячей зоне печи (800...900 °С), а хлориды никеля и кобальта – в ее более холодной (500...700 °С) зоне. Чистота получен-

ных хлоридов превышала 99 %. Хлориды железа, меди, алюминия конденсировались на выходе из реактора при температурах < 350 °С и не загрязняли продукты реакции. Извлечение металлов составило, %: Ni и Co > 99, La – 27, Sm – 39, Nd – 59. Относительно низкое извлечение РЗМ объясняется малой скоростью образования летучих соединений.

Оригинальная технология переработки «мокрых» лома и отходов магнитных материалов рассмотрена в патентах Японии [18,19]. По способу [18] отходы обезвоживают, высушивают и смешивают с металлическим кальцием или с гидридом кальция в количестве в 1,5...2,5 раза большем стехиометрического соотношения, необходимого для связывания кислорода и углерода, содержащихся в отходах. Смесь прессуют, измельчают и промывают в воде для удаления образовавшихся оксида и карбида кальция. Полученный материал представляет собой полировальный порошок, имеющий средний размер зерна 1...2 мкм и содержащий окисленные РЗМ.

В патенте [19] предложено смешивать лом и отходы металлов, включающих один или более РЗМ из группы Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm и мишметалл, а также один или более металлов из группы Cu, Co, Fe, Ni с возможной частичной заменой их на Mn, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta , с металлическим кальцием или CaH_2 , взятыми в количестве, превышающем в 2...4 раза стехиометрически необходимое для взаимодействия с кислородом и углеродом, присутствующими в сырье. Смесь нагревают в среде инертного газа до температуры 900...1250 °С для перевода кислорода и углерода соответственно в CaO и CaC и затем обрабатывают водой для отделения этих продуктов от металлов, которые можно использовать как сырье для изготовления постоянных магнитов.

Отработанные аккумуляторные батареи. Обзор наиболее эффективных технологий переработки отработанных никель-металлгидридных аккумуляторных батарей, а также перспективы и направления развития методов рециклирования РЗМ, содержащихся в них, рассмотрены в работе [20].

Одна из технологий извлечения РЗМ, никеля и кобальта из анодов водородно-никелевых батарей включает следующие этапы: выщелачивание серной кислотой; отделение сульфатов РЗМ от никеля и кобальта; нейтрализацию сульфатов РЗМ; жидкостную экстракцию РЗМ, ионов Zn^{2+} и Mn^{2+} реагентом P507 (2-этилгексил дигидрогенфосфат), растворенным в керосине; реэкстракцию РЗМ раствором соляной кислоты;

нейтрализацию раствора хлоридов РЗМ с осаждением их гидроксидов. Извлечение РЗМ составило 98,4 %, никеля и кобальта – 98,5 % [21].

Технологические аспекты процесса извлечения РЗМ из скрапа никель-гидридных отработанных аккумуляторов, содержащего никель, кобальт, редкоземельные и другие металлы, представлены в работе [22]. На первом этапе РЗМ селективно выщелачивают из скрапа 2М 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 перделе составляет ~ 80 %.

Оптимальный режим выщелачивания скрапа отрицательных пластин отработанных никель-водородных батарей (концентрация H_2SO_4 – 2 моль/л, температура – 60 °С, продолжительность – 2 ч) предложен в работе [23]. В таких условиях извлечение РЗМ в раствор составило 92,31 %. Жидкостную экстракцию РЗМ из полученного раствора выполняли реагентом дигидрогенфосфат диизооктил, растворенным в керосине (20 %), с извлечением 92,8 %. После осаждения сульфатом натрия общий выход РЗМ составил 98,78 %.

Лабораторные исследования с порошком крупностью < 0,5 мм, полученным в результате дробления и отсева промышленного скрапа никель-металлгидридных батарей, были выполнены в работе [24]. Порошок содержал, %: 29 Ni; 13 Mn; 8 Zn; 5 РЗМ (La+Ce); 1 Fe; 2,5 K+Co. Показано, что для полного выщелачивания РЗМ и тяжелых металлов необходимы две последовательных обработки кислотами (серной и лимонной). РЗМ осаждали в виде сульфатов лантана и церия с извлечением > 99 %.

Процесс выделения ионов Ni^{2+} , Co^{2+} и РЗМ из никель-марганцевых батарей представлен в работе [25]. Выщелачивание скрапа вели HCl концентрации 12 моль/л, хлоридный раствор очищали от следов ионов Fe^{3+} и Zn^{2+} одностадийной экстракцией ТБФ (25 °С, В:О = 1 об.). Затем извлекали ионы Co^{2+} на 93,6 % двухстадийной обработкой экстрагентом *Alamine 336* (10 об. % в керосине, 25 °С, В:О = 1 об., кисло-

тность 4,3 моль/л). Оставшиеся в рафинате более 98 % РЗМ извлекали экстракцией РС88А (20 об. % в керосине, 25 °С, В:О = 1 об., одна стадия, рН = 1) или осаждением оксалатов при рН = 0,5. Никель в виде ионов Ni^{2+} осаждали на 99 % в форме оксалата при рН = 2.

Извлечение РЗМ из растворов кислотного выщелачивания скрапа никель-металлгидридных аккумуляторов может достичь 99,99 % при пятистадийной противоточной жидкостной экстракции [26]. При осаждении РЗМ из элюата щавелевой кислотой получали оксиды РЗМ чистотой 98,49 % с содержанием металлических примесей менее 0,05 % благодаря высокой селективности выбранных экстрагентов.

При рециклировании батарей никель-мишметалл, где РЗМ используются в качестве отрицательных электродов, образуются отходы. Способ их переработки [27] основан на плавке совместно с оксидами титана или циркония в вакууме или инертном газе с образованием TiC или ZrC , которые удаляют как шлак. Количество титана, вводимого в шихту, рассчитывают исходя из удвоенной массы углерода, содержащегося в очищаемом металле, а циркония – в 3...30 раз больше. Можно добавлять титан и в форме губчатого металла. Плавку ведут в атмосфере аргона при температуре, на 50...300 °С превышающей температуру плавления металла. В результате содержание углерода в мишметалле снижается с ~ 0,65 до 0,05...0,11 %.

Заключение. Отходы магнитных сплавов *Sm-Co* и отработанных никель-металлгидридных аккумуляторных батарей являются ценным вторичным сырьем, содержащим редкоземельные металлы. Для извлечения и очистки РЗМ используются гидро- и пирометаллургические технологии, а именно: выщелачивание минеральными кислотами, химическое осаждение, ионный обмен, жидкостная экстракция, электролиз, высокотемпературное хлорирование, очистка от кислорода и углерода кальцием, плавка с добавкой титана или циркония.

Библиографический список

1. **Languer, R.** Recycling von Seltenerdmetallen [Text] / R. Languer, D. Freudendahl, S. Reschke // *Werkst. Fertig.* – 2014. – No. 4. – P. 3. – Bibliography is absent.
2. **Поляков, Е. Г.** Гидрометаллургические методы в переработке отходов редкоземельных металлов [Текст] / Е. Г. Поляков, А. С. Сибилев // *Химическая технология.* – 2015. – № 5. – С. 303-309. – Библиогр.: с. 309.
3. **Pat. 57-197919 Japan.** Recovery of samaria and cobalt from powder-like wastes for alloy samarium-cobalt [Text] / H. Hayasi, H. Ueno. – Publish. 1984.
4. **Pat. 57-197920 Japan.** Recovery of samaria and cobalt from powder-like wastes for alloy samarium-cobalt [Text] / H. Hayasi, H. Ueno. – Publish. 1984.

5. **Pat. 61-151263 Japan.** Processing of scrap, containing rare-earth metals and cobalt [Text] / N. Takachasi. – Publish. 1988.
6. **Pat. 59-121026 Japan.** Method of recovery of samaria from an alloy with a cobalt [Text] / A. Fudzivara, S. Yamamoto, H. Kosimura. – Publish. 1986.
7. **Pat. 8801980 France.** Method of processing of wastes, containing PЗМ and cobalt [Text] / A. Leveque, R. Fitoussi. – Publish. 1989.
8. **Pat. 8801981 France.** Method of processing of wastes, containing PЗМ and cobalt [Text] / A. Leveque, R. Fitoussi. – Publish. 1989.
9. **Pat. 0393287 ЕПВ.** Method for processing of wastes, containing REM and cobalt [Text] / A. Leveque, R. Fitoussi, J-L. Sabot. – Publish. 1990.
10. **Пат. 2489509 Российская Федерация, МПК С 22 В 23/06 (2006. 01).** Способ переработки кобальтсодержащих отходов [Текст] / М. Л. Коцарь, В. Е. Матясова, З. М. Алекберов, А. Д. Быков, В. И. Никонов, А. С. Татаринов; заявитель и патентообладатель Всероссийский научно-исследовательский институт химической технологии. – № 2012116908/02; заявл. 27.04.2012; опубл. 10.08.2013.
11. **Поляков, Е. Г.** Переработка отходов редкоземельных металлов пирометаллургическими методами [Текст] / Е. Г. Поляков, А. С. Сибилев // *Металлург* – 2015. – № 5. – С. 25-30. – Библиогр.: с. 30.
12. **Балалаев, Ю. Н.** Утилизация (переплав) брака постоянных Sm-Co магнитов [Текст] / Ю. Н. Балалаев, Г. Ю. Юрков, И. Д. Кособудский, В. П. Севостьянов // *Известия Академии промышленной экологии*. – 2000. – № 3. – С. 80-82. – Библиогр.: с. 82.
13. **Pat. 5238489 USA.** Processing of raw material on a chart: lixiviating-flotation / J. W. Lyman. – Publish. 1993.
14. **Niinae, M.** Processing of scrap for rare-earth magnets [Text] / M. Niinae, K. Yamaguchi, N. Ishida etc // *J. Mining and Mater. Process. Inst. Jap.* – 1994. – Vol. 110, No. 12. – Pp. 981-986. – Bibliog.: p. 986.
15. **Niinae, M.** Hydrometallurgical processing rare-metal of magnetic scrap [Text] / M. Niinae, K. Yamaguchi, Y. Nakahiro, T. Wakamatsu / *Proc. 19 Int. Miner. Process. Congr., San Francisco, 1995.* – Vol. 2. – Pp. 227-231. – Bibliog.: p. 231.
16. **Wei, Y.** Solubility $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3$ and $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$ in sulfate solutions. Fundamental reseatches on recovery REM from magnetic scraps [Text] / Y. Wei, N. Sato // *Mining and Mater. Process. Inst. Jap.* – 1989. – Vol. 105, No. 12. – Pp. 47-52. – Bibliog.: p. 52.
17. **Murase, K.** Recovery of rare-earth metals from scrap by transport chemical reactions [Text] / K. Murase, K. Machida, G. Adachi // *J. Alloys and Compounds* - 1995. – Vol. 217, No. 2. – Pp. 218-225. – Bibliog.: p. 225.
18. **Pat. 54-114817 Japan.** Treatment of magnets, containing rare-earth metals [Text] / A. Higuti, M. Kawai, S. Maeda. – Publish. 1981.
19. **Pat. 58-136728 Japan.** Processing of scrap and wastes of magnetic materials for making permanent magnets [Text] / N. Isiraki, K. Okayama, Ch. Yamamoto. – Publish. 1983.
20. **Zhang, S.** Review on comprehensive recovery of valuable metals from spent electrode materials of nickel-hydrogen batteries [Text] / S. Zhang, X. Huang, D. Wang // *Rare Metal Mater. and Eng.* – 2015. – Vol. 44, No. 1. – Pp. 73-78. – Bibliog.: p. 78.
21. **Ding Ying.** Utilization of rare-earchs from wastes of hydrogen-nickel batteries cathode materials [Text] / Ying Ding // *Nonferrous Met. Sci. and Eng.* – 2013. – Vol. 4, No. 3. – Pp. 96-100. – Bibliog.: p. 100.
22. **Pietrelli, L.** Rare earths recovery from NiMH spent batteries [Text] / L. Pietrelli, B. Bellomo, D. Fontana, M. R. Montereali // *Hydrometallurgy*. – 2002. – Vol. 66, No. 1-3. – Pp. 135-139. – Bibliog.: p. 139.
23. **Yang, Lina.** Serapation and recovery rare-earchs from scrap of negative plastins of nickel-metalhydride batteries [Text] / Lina Yang, Qiannan Wang, Lipeng Zhand, Xianjin Yu // *J. Mater. and Met.* – 2014. – Vol. 13, No. 3. – Pp. 229-232, 236. – Bibliog.: p. 232.
24. **Innocenzi, V.** Recovery of rare earths and base metals from spent nickel-metal hydride batteries by sequential sulphuric acid leaching and selective precipitations [Text] / V. Innocenzi, F. Veglio // *J. Power Sources*. – 2012. – Vol. 211. – Pp. 184-191. – Bibliog.: p. 191.
25. **Fernandes, A.** Separation of nickel (II), cobalt (II) and lanthanides from spent Ni-MH batteries by hydrochloric acid leaching, solvent extraction and precipitation [Text] / A. Fernandes, J. C. Afonso, D. A. J. Bourdot // *Hydrometallurgy*. – 2013. – Vol. 133. – Pp. 37-43. – Bibliog.: p. 43.
26. **Xia, Yun.** Researchs on recovery of rare earchs from solutions of the acid lixiviating of working nickel-metalhydride batteries [Text] / Yun Xia, Lian-sheng Xiao, Ji-ying Tian, Zhao-yang Li // *Rare Metals and Cem. Carbides*. – 2014. – Vol. 42, No. 1. – Pp. 9-14. – Bibliog.: p. 14.
27. **Pat. 5972074 USA.** Clening method from the admixtures of misch metal and alloys / H. Sumida, Y. Komatsu, M. Hidaka. – Publish. 1999.

Стаття надійшла до редакції 19.10.2016 р.
Рецензент, проф. В.С. Ігнат'єв