

文章编号:1673-9981(2009)02-0134-04

从 NdFeB 磁体废料中回收稀土的工艺

刘志强, 陈怀杰

(广州有色金属研究院稀有金属研究所, 广东 广州 510650)

摘 要:采用硫酸溶解 NdFeB 磁体废料,在此溶液中添加无水硫酸钠使废料中的稀土形成稀土复盐与铁等大部分杂质分离.对稀土复盐进行碱转换生成稀土氢氧化物;用盐酸溶解稀土氢氧化物后采用非皂化 P507 进行萃取分离.研究表明,在分离高钕低镨稀土的过程中,与传统的皂化 P507 萃取相比,采用非皂化 P507 可以大大减少氨水和盐酸的用量,而且还可以减少乳化现象.采用本工艺制得了纯度大于 99% 的氧化钕、99.5% 的氧化镨.

关键词:NdFeB 磁体废料;氧化钕;氧化镨

中图分类号:TG146.4 **文献标识码:**A

20 世纪 80 年代初期,作为稀土永磁体第三代产品的烧结钕铁硼(NdFeB)面世后,我国的 NdFeB 磁体生产逐步走向工业化和商品化,且发展十分迅速,产量逐年递增.在 NdFeB 磁体生产中,因需对材料进行切割、磨光和打孔等机械加工,制成各种形状的磁体制品,以满足不同用户的需要,故产出不少切片、切屑和磨料等含 Nd, Fe, B 的废料,这种废料的含 Nd 量高达 26%,含 Dy 约 1%,具有成分简单,其他杂质较少和易处理等优点,非常适用于回收 Nd₂O₃ 和 Dy₂O₃.

1 工艺设计

1.1 NdFeB 磁体废料的组成及金属含量分析

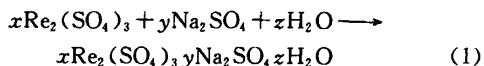
块状 NdFeB 磁体废料主要来源于熔炼的炉渣,杂质较少,主要成分为 Nd, Fe, B. 粉状废料来源于加工打磨过程中产生的废料,杂质较多.主要成分为:磨料、Nd、Fe、B、水分和有机助磨剂等.废料的主要化学组成列于表 1.

表 1 NdFeB 磁体废料的主要化学组成及含量

Table 1 The content and chemical components of NdFeB scraps				w/%	
废料类型	稀土总量 (TREO)	Nd ₂ O ₃ /TREO	Dy ₂ O ₃ /TREO	Fe	B
块料	46.07	92.66	7.24	52.10	1.20
粉料	27.73	78.95	1.87	48.30	1.02

1.2 从 NdFeB 磁体废料中回收稀土的工艺路线

目前,常用的将稀土与其他金属元素分离的方法主要有溶剂萃取和沉淀分离.沉淀分离法是用碳酸氢铵、草酸和无水硫酸钠来沉淀稀土.考虑到废料中的铁含量较高,在适当的条件下,采用硫酸复盐沉淀法可以把废料中 95% 的稀土沉淀出来,而铁则留在滤液中,达到铁与稀土分离的目的,化学反应式为



在以硫酸钠为沉淀剂时 $x:y:z=1:1:2$, 稀土硫酸复盐在饱和硫酸钠盐溶液中的溶解度很小,而且随着温度的升高溶解度减小.为了使稀土沉淀完全工业生产中一般采用 90℃ 以上,硫酸钠的添加

收稿日期:2008-04-18

作者简介:刘志强(1973-),男,湖北赤壁人,高级工程师,硕士.

量为理论用量的2~3倍的工艺条件。

针对NdFeB磁体废料的组成特点及回收效益,拟用硫酸溶解废料,加入无水硫酸钠得到稀土复盐

沉淀、过滤,除去大部分铁后,再用P507萃取分离钕、镨。工艺流程如图1所示。

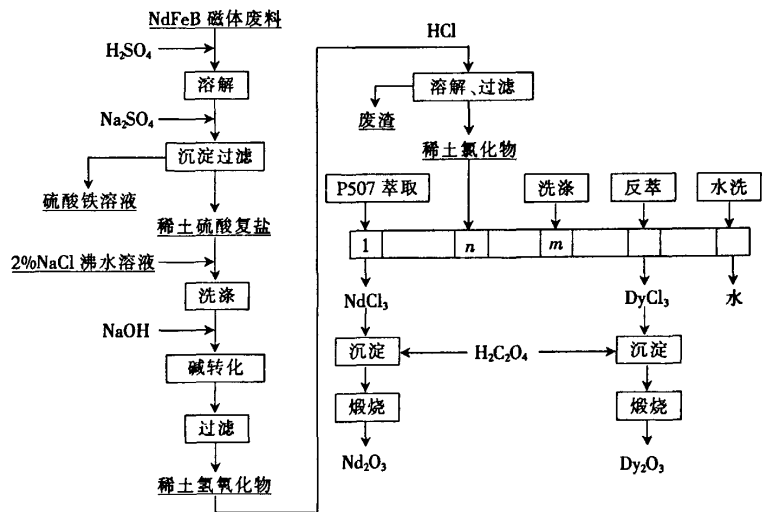


图1 回收Nd₂O₃和Dy₂O₃的工艺流程

Fig. 1 The flow of recycling Nd₂O₃ and Dy₂O₃ from scraps

1.3 主要设备及原材料

1.3.1 主要设备

5000 L 溶料槽,1500 L 不锈钢转换槽,20 级 20 L 箱式萃取槽,Φ1400 mm 过滤槽等。

1.3.2 原材料

NdFeB 磁体废料,硫酸($w(\text{H}_2\text{SO}_4)\geq 98\%$),无水硫酸钠($w(\text{Na}_2\text{SO}_4)\geq 99\%$),盐酸($w(\text{HCl})\geq 30\%$),氢氧化钠($w(\text{NaOH})\geq 96\%$),非皂化 P507,草酸等。

2 试验结果与讨论

2.1 硫酸溶解-硫酸钠复盐沉淀稀土的工艺条件

在 5000 L 溶料槽中加入 2000 L 自来水,投进 500 kg 废料,搅拌。根据钕铁硼废料中各元素的含量计算出所需硫酸的理论用量,按理论用量添加硫酸进行溶解,边加硫酸边加水。继续投入 500 kg 废料,稀释至 4000 L,反应最终的 $\text{pH}\approx 1$ 。根据溶解过程中的溶解热,控制加料速度,操作过程中温度维持在 90 ℃ 以上。利用硫酸钠与硫酸稀土在高温下能生

成稳定的难溶于水和酸的稀土硫酸钠复盐的性质,可将稀土与铁等元素分离。经计算, $m(\text{REO}):m(\text{Na}_2\text{SO}_4)=2.32:1$ 时,稀土与硫酸钠形成分子式为 $\text{RE}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的沉淀物。由于钕铁硼废料中 $w(\text{REO})\approx 30\%$,因此,取 $m(\text{废料}):m(\text{元明粉})=7.7:1$ 。元明粉的添加量对稀土复盐沉淀的影响列于表 2。由表 2 可见,当元明粉用量为稀土总量的 1/4 时,溶液中稀土浓度不再降低,达到平衡,上清液中氧化镨和氧化钕的浓度分别为 0.33

表2 元明粉用量对稀土硫酸复盐沉淀的影响

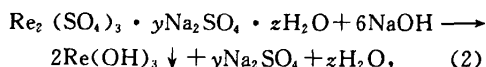
Table 2 Effect of the quality of Na₂SO₄ on complex salt RE sulfate

$m(\text{废料}):m(\text{元明粉})$	上清液含 Nd ₂ O ₃	上清液含 Dy ₂ O ₃
	/(g·L ⁻¹)	/(g·L ⁻¹)
7.7:1	0.70	1.10
7:1	0.50	0.80
6:1	0.10	0.60
5:1	0.08	0.33
4:1	0.07	0.33

g/L 和 0.07 g/L,说明硫酸镨钠的复盐在此条件下为微溶,镨的收率为 82%,而钕的收率大于 99%,可以认为钕沉淀完全,因此,在实际操作中选择 $m(\text{废料}):m(\text{元明粉})=4:1$ 。

2.2 碱转化

稀土硫酸复盐难溶于酸,在热的浓氢氧化钠溶液中可转化为溶解度更小的稀土氢氧化物,



而稀土氢氧化物溶于酸。

稀土硫酸复盐转化为稀土氢氧化物的反应,是一种难溶化合物转化为另一种难溶化合物的转化反应,所以在实际操作中氢氧化物的用量应大于理论量, $m(\text{REO}):m(\text{NaOH})=1:1$,转化温度高于 90℃,稀土硫酸复盐的碱转化率大于 99%。碱转化后

的稀土氢氧化物吸附了大量的硫酸钠,且游离碱浓度大于 0.5 N,需对其进行洗涤以除去硫酸钠和游离碱,使溶液的 $\text{pH}<8$,防止稀土氢氧化物酸溶时消耗大量的酸和重新生成稀土硫酸复盐,降低稀土收率。

2.3 萃取分离

用盐酸溶解稀土氢氧化物后,溶液中的稀土浓度约为 220 g/L,该溶液含有 Nd,Dy 及少量的 Fe,Pr,Tb.控制酸溶解时的 $\text{pH}\approx 5$,加入氧化剂二价铁离子,过滤除铁.对滤液进行 P507-盐酸体系的 Nd/Dy 萃取分离,P507 的浓度为 1.5 mol/L,萃取 7 级,洗涤 7 级,反萃 5 级,萃余液中含有 Nd 及少量的 Pr,反萃液为 DyCl_3 溶液.将萃余液和反萃液分别用草酸进行沉淀和煅烧,即可得到 Nd_2O_3 和 Dy_2O_3 ,产品的分析检测结果列于表 3。

表 3 稀土氧化物的成分分析结果

Table 3 Analytical results for the components of rare earth oxide

w/%

产物	REO	Nd ₂ O ₃ /REO	杂质								
			La ₂ O ₃	CeO ₂	Pr ₆ O ₁₁	Sm ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CaO
Nd ₂ O ₃	≥99	≥99.5	≤0.01	≤0.03	≤0.14	≤0.01	≤0.01	≤0.01	≤0.001	≤0.042	≤0.27
产物	REO	Dy ₂ O ₃ /REO	杂质								
			Gd ₂ O ₃	Tb ₄ O ₇	Ho ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CaO
Dy ₂ O ₃	≥99	≥99.5	≤0.096	≤0.13	≤0.2	≤0.014	≤0.096	≤0.07	≤0.079	≤0.021	≤0.003

3 处理 NdFeB 磁体废料的资金核算 (成本及利润)

按上述工艺运行半年,共计投入废料 14.5 t(其中粉料 10100 kg,块料 4405 kg),理论应收产品量为:

$$10100 \times 24\% + 4405 \times 39\% = 4141.9 \text{ (kg)},$$

实收产品:

$$\text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{Dy}_2\text{O}_3 = 3480 + 292.8 = 3772.8 \text{ (kg)},$$

回收率:

$$3772.8 \div 4141.9 = 91\%.$$

所消耗的费用列于表 4.由表 4 数据可计算出处理 1 t NdFeB 磁体废料的费用为:

$$133003 \div 14.5 = 9172.6 \text{ (元)}.$$

按氧化钕售价 40 元/kg,氧化镨售价 250 元/kg 计算,处理 1 t 废料的平均利润为:

$$\frac{3480 \times 40 + 292.8 \times 250 - 133003}{14.5} = 5475.7 \text{ (元)}.$$

表 4 处理 14.5 t NdFeB 磁体废料的费用

Table 4 The cost of dealing with 14.5t NdFeB scraps

项目名称	金额/元
原料费	76853
燃料动力(水电)费	23462
人工费	12386.2
设备	60081.63/5
其它	8285.5
合计	133003

4 结 论

将 NdFeB 磁体废料采用硫酸溶解、复盐沉淀、碱转化、萃取分离等工序可以回收废料中的稀土,制得纯度大于 99.5%的氧化钕、氧化镨,稀土回收率大于 90%.该方法经济实用,适用于工业化生产。

The industrial practice of recycling rare earth from NdFeB scraps

LIU Zhi-qiang, CHEN Huai-jie

(*Department of Rare Metal, Guangzhou Research Institute Of Non-Ferrous Metals, Guangzhou 510650, China*)

Abstract: A process for recycling rare earth from NdFeB scraps was introduced in this paper, the technical flow of which included the scraps being dissolved in sulphuric acid, followed by adding sodium sulphate to form rare earth double salt for separating rare earth from iron and other impurities, then adding sodium hydroxide to transform the salt to rare earth hydroxide and then the hydroxide being dissolved by hydrochloric acid, finally solvent extracting rare earth with non-saponification P507. The experimental results indicate that comparing with saponification, solvent extraction rare earth with non-saponification P507 can greatly reduce the amount of ammonia and hydrochloric acid, and also decrease emulsification during the process of separating rare earth with high Nd and low Dy. Dy_2O_3 with the purity of 99.5% and 99% Nd_2O_3 are prepared.

Key words: NdFeB scraps; non-saponification; Dy_2O_3 ; Nd_2O_3