

文章编号:1674-9669(2023)01-0125-10 DOI: 10.13264/j.cnki.ysjskx.2023.01.015

引文格式:李春江,王哲,郭占成.超重力强化金属铋提取废旧钕铁硼中稀土元素[J].有色金属科学与工程,2023,14(1): 125-134.

超重力强化金属铋提取废旧钕铁硼中稀土元素

李春江, 王哲*, 郭占成

(北京科技大学钢铁冶金新技术国家重点实验室,北京 100083)

摘要:钕铁硼是应用最广泛的永磁材料,每年会产生大量达到使用年限的废旧钕铁硼。这些废料中含有 20%~30% 稀土元素,是宝贵的二次资源。文中以金属铋为提取剂,通过火法熔炼回收废旧钕铁硼中的稀土元素,并利用高温超重力技术将过量的铋分离,用于循环使用。考察了熔炼过程中铋废质量比对稀土提取效率的影响,以及超重力离心过程中温度和重力系数对铋的回收率的影响。结果表明,在铋废质量比大于 1:1 时,铋相与铁相分层效果较好,废旧钕铁硼中的稀土元素几乎全部进入铋相中;在较优分离条件: $T=500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $G=1\text{ }000$ 下,稀土回收率达 99.8%,铋的回收率达 72.7%。该工艺的成功开发为废旧钕铁硼中稀土元素回收利用开辟了一条新途径。

关键词:废旧钕铁硼;铋;稀土元素;超重力;回收

中图分类号:TF845 **文献标志码:**A

Extraction of rare earth elements from spent NdFeB magnets by supergravity-enhanced bismuth

LI Chunjiang, WANG Zhe*, GUO Zhancheng

(State Key Laboratory of Advanced Metallurgy, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Since NdFeB is the most widely used permanent magnet material, a large amount of spent NdFeB magnets will reach its service life every year. These wastes contain 20%~30% rare earth elements, which are valuable secondary resources. In this paper, bismuth (Bi) metal was used as extractant to recover the rare earth elements in spent NdFeB magnets by fire melting, to separate the excess Bi by high-temperature supergravity technology, for recycling. The influence of Bi waste mass ratio on rare earth extraction efficiency in melting process, and the impact of temperature and gravity coefficient on Bi recovery rate in supergravity centrifugation process were investigated. The results show that when Bi waste mass ratio is over 1:1, the separation of Bi phase from iron phase is good, and almost all rare earth elements in spent NdFeB magnets entered Bi phase. At a better separation condition, i.e., $T=500\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $G=1\text{ }000$, the recovery rate of rare earth elements reaches 99.6% and that of Bi 74.7%. The successful development of this process has opened up a new way for recycling rare earth elements in spent NdFeB magnets.

Keywords: spent NdFeB magnets; bismuth; rare earth elements; supergravity; recycling

磁性材料是机械电子工业重要的功能材料,是现代社

会科技进步和工业发展的重要组成部分。钕铁硼磁体是目前使用最广泛的永磁材料,是由钕、铁和硼组成的四方晶系晶体,由 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 主相、少量的富钕

收稿日期:2022-02-16;修回日期:2022-04-06

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52174275);中央高校基础研究基金资助项目(FRF-TP-20-018A3);钢铁冶金新技术国家重点实验室资助项目(41621007)

通信作者:王哲(1987—),男,副教授,主要研究方向为冶金二次资源循环利用。E-mail:zhewang@ustb.edu.cn

相和 $\text{Nd}_{11}\text{Fe}_4\text{B}_4$ 相组成。除此以外,钕铁硼磁体通常还会掺杂一些其他元素,如镓、锗、钇、铽和铈等。由于钕铁硼磁体具有高矫顽力和磁能积强的优势,被广泛应用于电子信息^[1]、汽车^[2]、风力发电^[3]等行业。中国是世界上最大的钕铁硼磁体生产国,2019 年中国的钕铁硼产量约为 18 万吨,预计到 2023 年中国钕铁硼产量将超过 20 万吨^[4],同时每年产生大量的废旧钕铁硼磁体,这些废料中含有大约 20%~30%的稀土元素^[5],是重要的稀土二次资源^[6]。

目前从废旧钕铁硼中回收稀土元素的方法主要分为湿法冶金和火法冶金两种^[7-8]。湿法冶金包括用盐酸、硫酸、有机萃取剂等进行浸出。例如:王毅军等^[9]将废旧钕铁硼氧化焙烧后使用盐酸浸出,经萃取、沉淀、灼烧等工艺处理后,获得了稀土氧化物,稀土回收率大于 92%;汪金良等^[10]使用硫酸浸出粒度小于 200 目(0.075 mm)的钕铁硼废料粉末,稀土的浸出率可以达到 98.35%;高习贵等^[11]使用盐酸和 P507 将稀土元素和钴从钕铁硼废料中提取并分离出来。虽然湿法冶金的产物比较纯净,但是湿法冶金过程中会产生大量废酸和废水,严重污染环境,不利于环境保护,同时处理这些废酸和废水也会产生额外的费用。火法冶金包括渣金熔分法、氯化法、合金提取法等。例如:卢小能等^[12]将钕铁硼废料破碎至小于 100 目(0.15 mm)并在空气中氧化焙烧,然后加入造渣剂和碳粉,反应结束后稀土氧化物进入渣相,金属铁相被碳粉还原与渣相分离;UDA 使用 FeCl_2 和活性炭^[13],在 1 073 K 的条件下与废旧钕铁硼反应,将废料中 96%的钕和 94%的镨提取到氯化物相,然后用减压蒸馏法回收得到纯度为 99.2%的钕和三氯化镨混合物,回收率为 76%,氯化稀土水合物经热水解反应生成稀土氧化物;TAKEDA 等^[14]根据钕元素与铁元素和银元素结合能力不同,用银作为提取剂将废旧钕铁硼中的钕提取出来,然后将银钕合金中的钕选择性氧化并分离,最终可回收废旧钕铁硼中 90%以上的钕。火法冶金处理废弃钕铁硼的优点是反应速度快,效率高,其中合金提取法可以将原料循环利用,几乎没有污染,但是金属银价格较贵,成本较高。本文利用超重力技术开发了一种以金属铋为提取剂,从废旧钕铁硼中回收稀土元素的新工艺。

超重力指比地球重力加速度(9.8 m/s^2)大得多的情况下物质所受的力。在超重力环境下,分子扩散以及相间传质速率均比常规重力场中快得多,微观混合和传质过程得到极大强化,在地球上超重力是通过快速旋转产生的。近年来,超重力技术被广泛应用于高温领域。例如:由于熔融 718 合金中金属熔体的密度

较高,而氧化物夹杂和氮化物夹杂的密度较低,根据金属熔体和夹杂物的密度不同,石安君^[15]通过超重力技术将 718 合金中的夹杂物富集到了合金的上部;根据电子废弃物中不同组分的熔点不同,孟龙^[16]通过超重力将金属 Cu、Sn、Pb、Zn 从电子废弃物中分离出来。此外,超重力在作物育种^[17]、纳米材料制备^[18]和药物制造^[19]等领域也有着广泛的应用。

本研究使用金属铋作为提取剂,首先将金属铋与废旧钕铁硼在真空感应炉中熔炼生成铋-稀土(Bi-REE)化合物,将稀土元素从废旧钕铁硼中提取出来,然后通过超重力技术将过量的金属 Bi 与 Bi-REE 化合物分离。实验中研究了铋废质量比对稀土提取效率的影响,同时也考察了分离温度(T)和重力系数(G)对铋的回收率的影响。

1 实验过程

1.1 实验材料

本研究中使用的废旧钕铁硼来自广东省某家废品回收站。通过电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, iCAP RQ, 德国)测定原材料的成分,结果如表 1 所列。废旧钕铁硼中主要含有 60.49%(指质量分数,下同)的 Fe,34.59%的稀土元素,0.76%的 B,除此以外还有作为添加剂的 Zr,含量为 4.17%。

表 1 废旧钕铁硼的元素含量

Table 1 Element content of spent NdFeB magnets

单位:质量分数, %

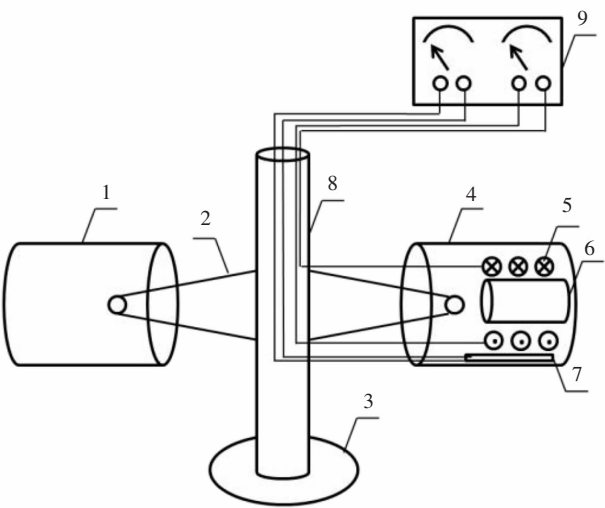
元素	Fe	Nd	B	Ce	Pr	Zr
含量	60.49	19.31	0.76	5.49	9.79	4.17

1.2 实验设备

图 1 所示为使用的高温超重力分离装置示意图。加热罐和配重罐对称地安装在旋转轴两侧,通过支撑臂与旋转轴相连,加热罐用于盛放和加热样品,而配重罐则用于在离心过程中保持设备稳定。加热罐中安装有电阻加热线圈和热电偶,可以通过控温箱调节加热罐内的温度。实验时,先将制备好的样品放置于加热罐中,然后通过温控箱设定目标温度和加热程序达到目标温度后,开启离心机,样品会受到水平方向的离心力,此离心力和样品所受重力的合力即为超重力,重力系数(G)等于样品所受超重力与正常条件下样品受到的重力的比值,由式(1)计算得出:

$$G=\frac{\sqrt{g^2+(\omega^2r)^2}}{g}=\frac{\sqrt{g^2+\left(\frac{N^2\pi^2r}{900}\right)^2}}{g}\tag{1}$$

式(1)中: N 为离心机的转速, r/min ; ω 为角速度, rad/s ; r 为旋转轴到样品的距离(本实验中为 0.25 m); g 为法向重力加速度, 9.8 m/s^2 。



1.配重罐;2.支撑臂;3.底座;4.加热罐;5.加热线圈;
6.样品;7.热电偶;8.旋转轴;9.温控箱。

图 1 高温超重力装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of high-temperature supergravity device

1.3 实验过程

本实验采用两步法回收废旧钕铁硼中的稀土元素。第一步是以金属铋为提取剂,通过火法熔炼回收废旧钕铁硼中的稀土元素。将金属铋与废旧钕铁硼按照不同的质量比在真空感应炉内进行熔炼,考察稀土元素的提取效果及铋-稀土合金与铁-硼合金的分离效果。第二步利用高温超重力技术将过量金属铋从铋-稀土合金分离出来,金属铋可作为提取剂循环利用,具体流程如下所述。

1.3.1 熔炼实验

在熔炼实验中,首先将废旧钕铁硼放置在内径 40 mm 的刚玉坩埚中,然后将坩埚放入真空感应炉,打开真空泵,将感应炉内的气压抽至约 10 Pa ,然后充入氩气至 0.8 MPa ,重复以上操作 3 次,以确保真空感应炉内没有残留的氧气,启动真空感应炉进行升温,加热至废料全部熔化,然后按照不同铋废质量比(分别为 $1:2$ 、 $3:4$ 、 $1:1$ 、 $4:3$ 、 $2:1$),通过感应炉上方的加料口将金属铋加入钕铁硼熔体中,加料完成后保温 20 min ,确保金属铋与废旧钕铁硼混合均匀。最后逐渐降低真空感应炉内的温度,待样品完全冷却凝固后将样品从真空感应炉内取出。

1.3.2 超重力分离实验

超重力分离实验使用的坩埚由 2 个内径 20 mm 的石墨坩埚上下嵌套组成,其中上部坩埚的底部均匀分布着 18 个直径约为 1 mm 的小孔,并在上部坩埚底部铺一层厚度为 4 mm 的石墨毡作为过滤介质。然后将熔炼实验中得到的富铋区(铋废质量比为 $4:3$,在第 2 节进行详细描述)切成小块放置在上部坩埚内,下部的坩埚作为容器收集分离得到熔融金属铋。将样品放置在离心机的加热罐内进行加热,当升温至目标温度后,保温 10 min ,然后启动离心机,在设定的重力系数下进行离心,离心时间设定为 10 min ,具体实验条件如表 2 所列。离心实验结束后,分别从上部坩埚和下部坩埚中收集过滤后的残留物和金属铋,为进一步的表征做准备。

表 2 超重力分离实验条件

Table 2 Experimental conditions of supergravity separation

分离温度/ $^{\circ}\text{C}$	重力系数	分离时间/ min
350	1 000	10
400	1 000	10
450	1 000	10
500	1 000	10
500	1	10
500	100	10
500	500	10

1.4 分析方法

将在熔炼实验中获得的合金样品沿纵向切成两半,其中一半抛光,用于扫描电子显微镜观察和能量色散光谱检测(SEM—EDS, MLA250, USA);另一半用于 ICP—MS (iCAP RQ, 德国)测定化学成分。在超重力离心实验中获得样品同样纵向剖开,镶样并抛光,用于扫描电子显微镜观察和能量色散光谱检测。

2 结果和讨论

2.1 铋废质量比对熔炼效果的影响

图 2 所示为不同铋废质量比下熔炼的样品的宏观照片。从图 2 中可以清晰地看出,当铋废质量比为 $1:2$ 时,熔炼结束后样品并没有出现分层现象,样品中的铋、 Bi-REE 化合物和铁仍然混杂在一起;当铋

废质量比提升到 3:4 时,样品分成了 3 层,上层是 Bi-REE 化合物,中层是富铁区,下层是富铋区,这是由于反应结束后剩余铋的量较少,Bi-REE 化合物没有全部溶解进铋中,而且 Bi-REE 化合物的密度比铁小导致的;而当铋废质量比提升到 1:1 及以上时,熔炼结束后 Bi-REE 化合物全部进入富铋区,并且富铁区与富铋区发生

了分层现象,这是因为金属铋与铁在液态下不互溶。图 3 显示了铁在液态铋中的溶解度曲线,从图 3 中可以看出,铋和铁在液态和固态的互溶性极小,并且金属铋的密度比铁的密度大,所以真空感应炉内的金属冷却凝固后,金属铋与 Bi-REE 化合物会沉在样品的下部形成富铋区,铁与硼则浮在样品上部形成富铁区。

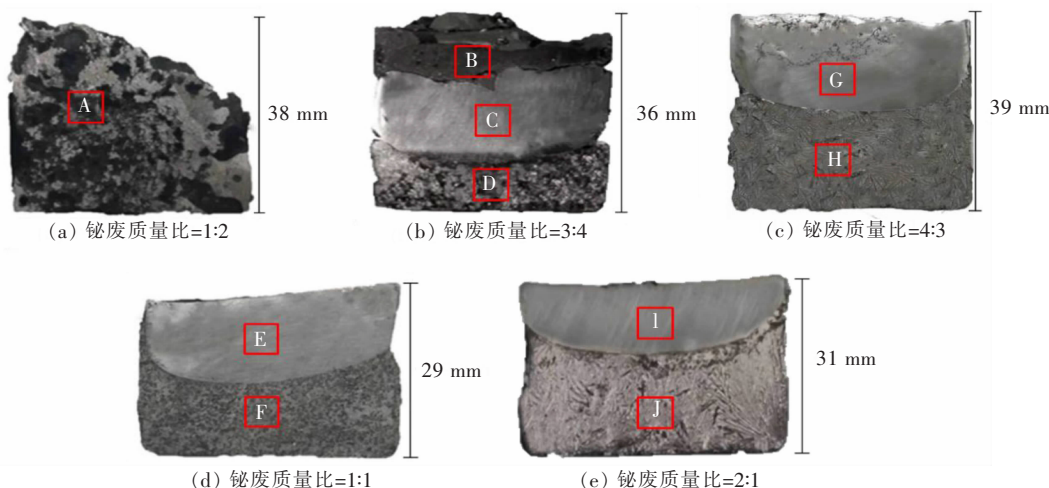


图 2 不同铋废质量比下熔炼的样品的宏观照片

Fig. 2 Macroscopic photos of samples melted at different Bi-to-waste ratios

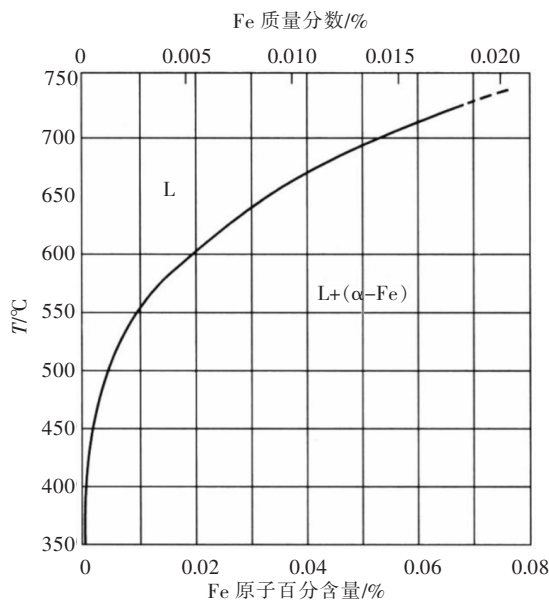


图 3 铁在液态铋中的溶解度曲线

Fig. 3 Solubility curve of iron in liquid bismuth

为了进一步明确样品中各区域的微观结构,对图 2 中标记的各区域进行了电镜分析,结果如图 4 所示,图 4(a)—图 4(j)分别为图(2)中标记的区域 A—J 对应的电镜照片。同时,为了进一步明确样品内各区域的物相分布,通过 EDS 对图 4 中标记的点位进行了元素分析,结果如表 3 所列。可以看出,在铋废质

量比为 1:2 的样品中(图 4(a)),富铁相(深色区,点 1)、铋相(浅色区,点 3)和 Bi-REE 化合物相(灰色区,点 2)混杂在一起,没有完成分离;在铋废质量比为 3:4 的样品中,上部是 Bi-REE 化合物(图 4(b)),中部是深色的富铁相(图 4(c)),下部是浅色的铋相和灰色的 Bi-REE 化合物相(图 4(d)),而在铋废质量比为 1:1、4:3 和 2:1 的样品中,样品上部主要为深色的富铁相(图 4(e)、图 4(g)和图 4(i)),几乎没有铋相存在,而样品下部主要为浅色的铋相和灰色的 Bi-REE 化合物相(图 4(f)、图 4(h)和图 4(j)),几乎没有富铁相存在,铋、Bi-REE 化合物与铁的分选效果很好。

由于钕铁硼磁体中元素较复杂,并且稀土元素间性质相近,故使用钕代表稀土元素进行分析。图 5 所示为铋-钕二元相图,铋废质量比为 1:1、4:3 和 2:1 时铋的含量及温度变化分别如图 5 中红线、蓝线和绿线所示。在实验过程中,熔融铋与钕铁硼熔体接触后会与钕铁硼熔体中的稀土元素反应,生成 Bi-REE 化合物。熔炼结束后,随着温度降低,会进一步按包晶反应析出 Bi-REE 化合物。超重力分离温度在 350~500 °C 之间,在此温度区间内,样品处于固液共存状态,其中固相为 Bi-REE 化合物,液相主要为熔融铋,可以通过超重力过滤的方式将其分离,通过相图可以看出,液相中熔融铋的纯度很高,可以回收循环利用。

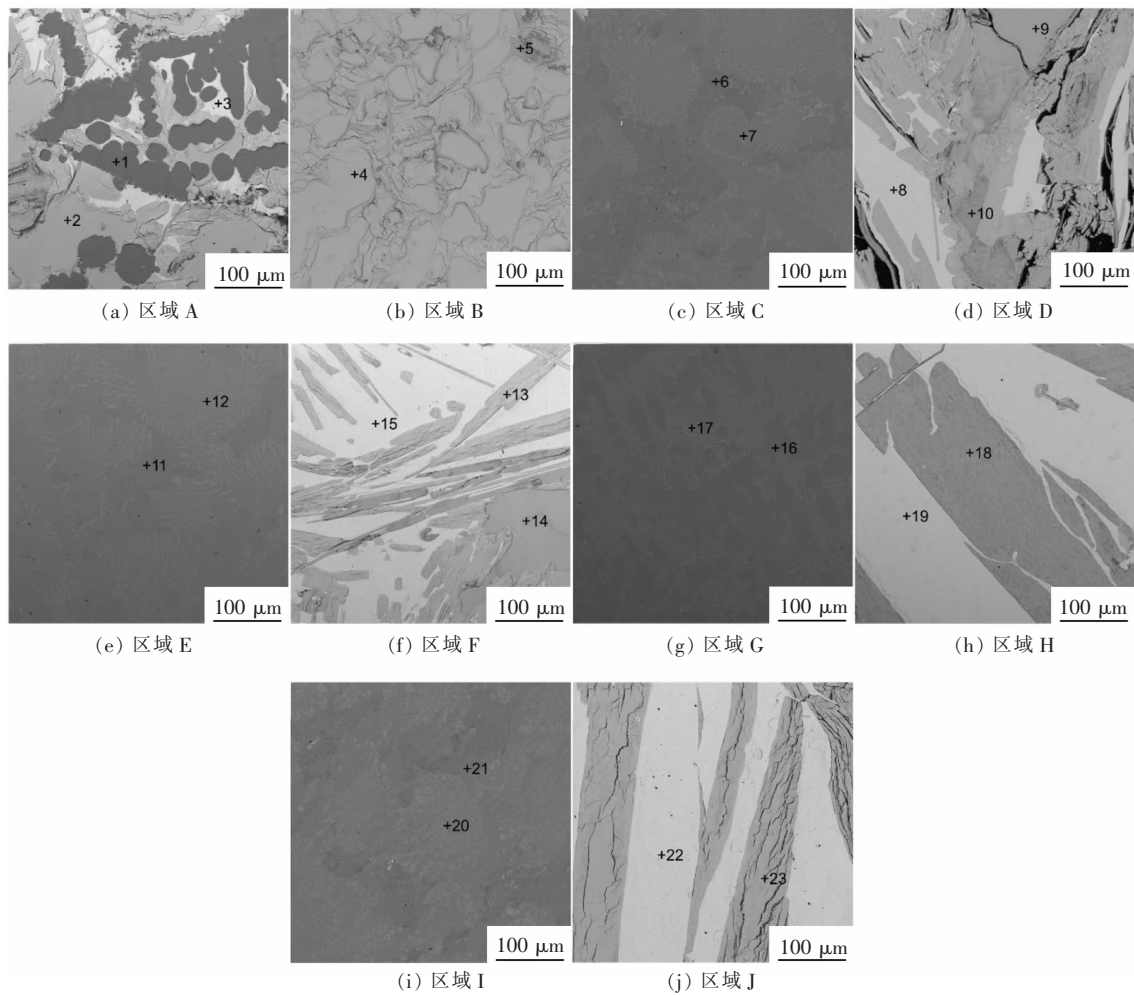


图 4 熔炼后样品各区域电镜照片

Fig. 4 Electron microscope photos of each area of the sample after melting

表 3 图 4 中标示各点的元素含量

Table 3 Element content of each point indicated in Fig.4

标示点号	单位:质量分数, %							物相
	Nd	Fe	B	Ce	Pr	Zr	Bi	
1	—	99.9	0.1	—	—	—	—	富铁相
2	28.3	—	—	5.6	8.1	—	58.0	Bi-REE 化合物
3	—	—	—	—	—	—	100	铋相
4	22.4	—	—	13.5	8.3	—	65.1	Bi-REE 化合物
5	31.8	—	—	14.7	8.9	—	44.6	Bi-REE 化合物
6	—	99.9	0.1	—	—	—	—	富铁相
7	—	62.9	—	—	—	37.1	—	铅铁相
8	—	—	—	—	—	—	100	铋相
9	22.3	—	—	11.2	7.0	—	59.5	Bi-REE 化合物
10	32.4	—	—	12.8	8.6	—	46.2	Bi-REE 化合物
11	—	99.9	0.1	—	—	—	—	富铁相
12	—	34.8	0.2	—	—	65.0	—	铅铁相
13	16.0	—	—	4.7	6.2	—	73.1	Bi-REE 化合物

表 3(续) 图 4 中标示各点的元素含量
Table 3(Continued) Element content of each point indicated in Fig.4

单位:质量分数, %								
标示点号	Nd	Fe	B	Ce	Pr	Zr	Bi	物相
14	28.1	—	—	5.2	7.6	—	59.1	Bi-REE 化合物
15	—	—	—	—	—	—	100	铋相
16	—	99.9	0.1	—	—	—	—	富铁相
17	—	76.9	—	—	—	23.1	—	锆铁相
18	15.7	—	—	4.8	6.1	—	73.4	Bi-REE 化合物
19	—	—	—	—	—	—	100	铋相
20	—	40.7	—	—	—	59.3	—	锆铁相
21	—	99.9	0.1	—	—	—	—	富铁相
22	—	—	—	—	—	—	100	铋相
23	12.1	—	—	8.7	5.4	—	73.8	Bi-REE 化合物

注:“—”表示此物相中不含有该元素。

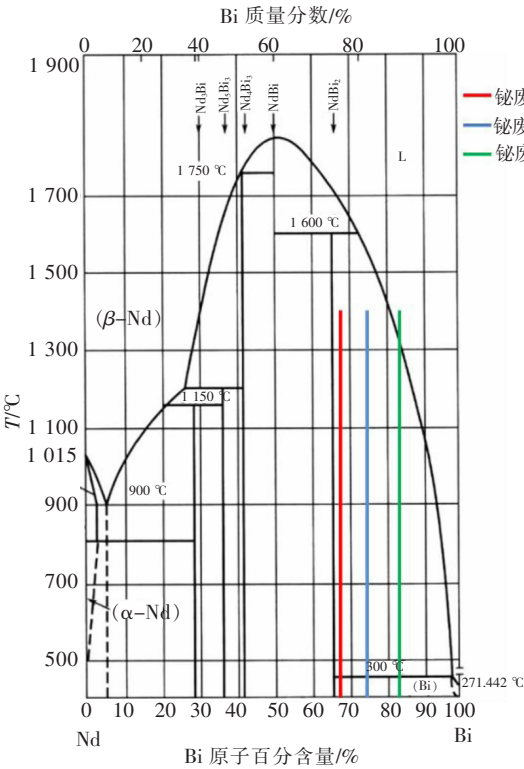


图 5 铋-钕二元相图
Fig. 5 Bi-Nd phase diagram

为了考察不同铋废质量比对废旧钕铁硼中稀土元素的提取效率的影响,对熔炼后的样品进行了 ICP-MS 检测,得到了样品中不同区域的元素组成,具体结果如表 4 所列(由电镜及 EDS 分析可得,在铋废质量比为 1:2 的样品中,富铋区与富铁区没有分离,因此区域 A 未进行 ICP-MS 检测分析)。在铋废

质量比为 3:4、1:1、4:3 和 2:1 的样品中,随着铋废质量比的升高,样品富铁区中的稀土含量有所降低,下部富铋区中的铁含量也明显降低,说明升高铋废质量比有利于样品中稀土与铁的分离,这与之前的电镜及 EDS 结果分析一致。

表 4 熔炼后样品各区域元素含量
Table 4 Element content in each region of the sample after melting

单位:质量分数, %							
区域	Nd	Fe	Ce	Pr	Zr	Bi	总 RE
B	18.1	4.8	4.7	1.3	0.3	66.7	24.1
C	0.5	93.2	0.1	0.06	5.2	0.9	0.66
D	12.7	6.1	3.9	1.8	0.8	74.7	18.4
E	0.3	92.7	0.07	0.03	5.9	1.0	0.4
F	12.2	5.4	2.8	1.8	0.7	77.2	16.8
G	0.13	92.5	0.04	0.03	5.7	1.6	0.2
H	9.9	4.6	2.3	1.2	0.4	81.6	13.4
I	0.11	92.2	0.03	0.02	5.8	1.8	0.16
J	7.4	4.5	2.1	0.8	0.3	84.9	10.3

为了计算按照不同铋废质量比熔炼后废旧钕铁硼中稀土元素的回收效果,分别计算了铋废质量比为 3:4、1:1、4:3 和 2:1 时稀土元素的回收率,结果如表 5 所列。随着铋废质量比增加,稀土元素的回收率也有

所升高,在铋废质量比为 2:1 的条件下,废旧钕铁硼中稀土元素的回收率可以达到 99.8%,稀土元素的回收率按照式(2)计算:

$$\eta_1 = \frac{m_1 \times n_1 - m_2 \times n_2}{m_1 \times n_1} \quad (2)$$

式(2)中: η_1 为废旧钕铁硼中稀土元素的回收率; m_1 为实验使用的废旧钕铁硼的质量,g; n_1 为废旧钕铁硼中稀土元素的总含量,%; m_2 为熔炼后样品上部富铁区的质量,g; n_2 为熔炼后样品上部富铁区中稀土元素的含量,%。

表 5 熔炼后样品中稀土元素的回收率

Table 5 Recovery rate of rare earth elements in samples after smelting

铋废质量比	稀土元素回收率/%
3:4	98.8
1:1	99.2
4:3	99.6
2:1	99.8

2.2 超重力回收富铋区中的铋

2.2.1 重力系数对铋回收率的影响

以铋废质量比为 4:3 时熔炼样品的富铋区为对象,利用高温超重力技术将富铋区中多余的金属铋分离。图 6 为在 $T=500\text{ }^{\circ}\text{C}$,不同重力系数下分离得到的样品的宏观照片(剖面)。通过图 6 可以清晰地看出,在常重力($G=1$)下,没有铋被过滤到下部坩埚,铋和 Bi-REE 化合物没有分开。随着重力系数增加,越来越多的铋被过滤到下部坩埚中,而 Bi-REE 化合物则被石墨毡截留在坩埚上部。表 6 显示了实验前后样品的质量变化及铋的回收率,由于几乎全部铋都进入了富铋区(只有约 1%铋进入富铁区,可忽略不计),铋的回收率可以通过式(3)计算。可以清晰地看出,随着重力系数提升,铋的回收率明显升高,更多的熔融铋通过石墨毡流入下部坩埚。随着 G 从 100 增加到 1 000,铋的回收率从 42.0%迅速增加到了 72.7%,说明重力系数对铋的回收率有明显的影响,重力系数越大,铋的回收率越高。

$$\eta_2 = \frac{m_1}{m_2 \times \omega} \times 100\% \quad (3)$$

式(3)中: η_2 为铋的回收率; m_1 为超重力分离后获得的铋的质量,g; m_2 为超重力分离前样品的质量,g; ω 为超重力分离前样品中铋的含量,%。



(a) $G=1$ (b) $G=100$ (c) $G=500$ (d) $G=1\ 000$

图 6 $T=500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时不同重力系数下分离的样品照片

Fig. 6 Photographs of samples separated under different gravity coefficients at $500\text{ }^{\circ}\text{C}$

表 6 $T=500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时不同重力系数下样品质量变化及铋的回收率

Table 6 Quality change of samples and recovery rate of Bi under different gravity coefficients at $500\text{ }^{\circ}\text{C}$

重力系数 G	实验前样品 总质量/g	实验后上部 残留物质量/g	实验后下部 铋质量/g	铋回 收率/%
1	12.7	12.7	0	0
100	14.0	9.1	4.8	42.0
500	12.0	7.2	4.8	49.0
1 000	14.5	5.9	8.6	72.7

在超重力分离过程中,为了成功地将熔融金属铋通过石墨毡过滤到下部坩埚,需要使熔融金属铋受到的离心力(P_c)大于石墨毡的过滤阻力(P_r), P_r 可以根据毛细管定律计算^[20]:

$$P_r = \frac{4\sigma \cos\theta}{d} \quad (4)$$

式(4)中: d 为石墨毡过滤孔的有效直径,m; σ 为熔融铋的表面张力,N/m; θ 为润湿角。在本实验中,当重力系数 G 超过 100 时,样品所受到的离心力 P_c 大于石墨毡的过滤阻力 P_r 大,此时熔融的铋开始通过石墨毡过滤到下部坩埚。随着过滤的进行,石墨毡上方的熔融铋越来越少,导致 P_c 减少,当 P_c 小于 P_r 时,过滤停止。因此可以通过增加重力系数 G 的方式提高 P_c ,使更多铋被过滤到下部坩埚,提高铋的回收率。

2.2.2 温度对铋回收率的影响

在重力系数 $G=1\ 000$,不同温度下($350\sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$)分离得到的样品的宏观照片如图 7 所示。通过图 7 可

以看出,在所有的实验温度下,样品中的金属铋都很快地过滤到下部坩埚中,而剩余的固体残留物则被截留在了石墨毡的上方。实验后收集上部坩埚中的残留物和下部坩埚中的金属铋,分别称重、记录并计算铋的回收率,实验前后样品质量变化以及铋的回收率如表 7 所列。从表 7 可以看出,在所有的实验温度下,下部坩埚中都收集到了大量金属铋,并且随着温度从 350 ℃ 上升到 500 ℃,样品中铋的回收率增加幅度很小,仅从 69.8% 上升到 72.7%,温度对铋的回收率影响较小。

2.2.3 超重力试验后样品的微观结构和表面形貌

图 8 显示了在 $T=500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $G=1\text{ }000$ 的条件下超重力熔融分离得到的样品的电镜图,其中,图 8 (a)是实验后过滤所得的金属铋的电镜照片,图 8 (b)是实验后石墨毡上方剩余的残留物横截面的电镜照片,同时,由于过滤后得到的残留物从外观上来看是疏松多孔的,

所以通过电镜分析了残留物的表面形貌,如图 8 (c) 所示。表 8 所列是图 8 中标记点位的元素含量。从

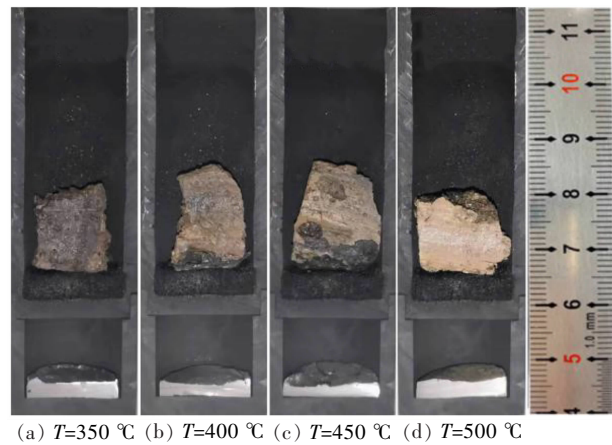


图 7 $G=1\text{ }000$ 时不同温度下分离的样品照片

Fig. 7 Photographs of samples separated under different temperatures at $G=1\text{ }000$

表 7 $G=1\text{ }000$ 时不同温度下样品质量变化及铋的回收率
Table 7 Quality change of samples and recovery rate of Bi under different temperatures at $G=1\text{ }000$

实验温度/ $^{\circ}\text{C}$	实验前样品总质量/g	实验后上部残留物质量/g	实验后下部铋质量/g	铋回收率/%
350	13.7	5.9	7.8	69.8
400	10.9	4.5	6.4	72.0
450	11.9	4.9	7.0	72.1
500	14.5	5.9	8.6	72.7

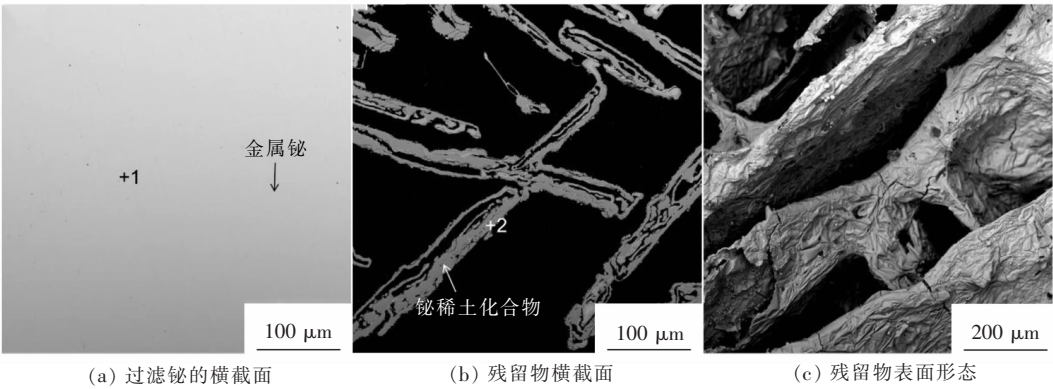


图 8 $T=500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $G=1\text{ }000$ 条件下超重力分离处理的样品的电镜照片
Fig. 8 Electron microscopic photograph of the sample treated by supergravity separation under the condition of $T=500\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $G=1\text{ }000$

图 8(a)和表 8 可以看出,经过超重力处理后,过滤获得的铋非常纯净,几乎不含有稀土元素,可以作为提取剂进行循环利用。从图 8(b)和图 8(c)可以看出,由于样品中的金属铋熔化并在超重力的作用下通过石墨毡被过滤到了下部坩埚内,所以实验后上部坩埚内

获得的残留物内部存在很多气孔,通过 EDS 分析可知(表 8),残留物的主要成分是 Bi-REE 化合物。

2.3 工业流程设计

基于上述结果,本文提出了一种使用金属铋作为添加剂提取废旧钕铁硼中的稀土元素的工艺。图 9 所

表 8 图 8 中标示各点的元素含量

Table 8 Element content of each point indicated in Fig.8

单位:质量分数, %

标示点号	Nd	Ce	Pr	Bi	相
1	—	—	—	100	铋相
2	37.2	10.3	13.7	38.8	Bi-REE 化合物

注:“—”表示点 1 处不含有 Nd、Ce、Pr 元素。

示为工业生产的流程设计,首先将废旧钕铁硼与金属铋按照一定的比例进行配料,放入真空感应炉内加热熔化,使得废旧钕铁硼中的稀土元素完全与金属铋反应生成 Bi-REE 化合物,样品凝固后自行上下分层,其中上层是铁-硼合金,下层是铋-稀土合金,主要成分为铋和 Bi-REE 化合物。通过机械方法将凝固后的合金分离,上部的铁-硼合金经过精炼后可以作为原料生产新的钕铁硼材料,下部的铋-稀土合金进一步进行超重力处理,获得 Bi-REE 化合物和金属铋,金属铋可以作为提取剂再次用于提取废旧钕铁硼中的稀土元素,Bi-REE 化合物经过进一步处理后可以获得纯稀土或稀土氧化物。

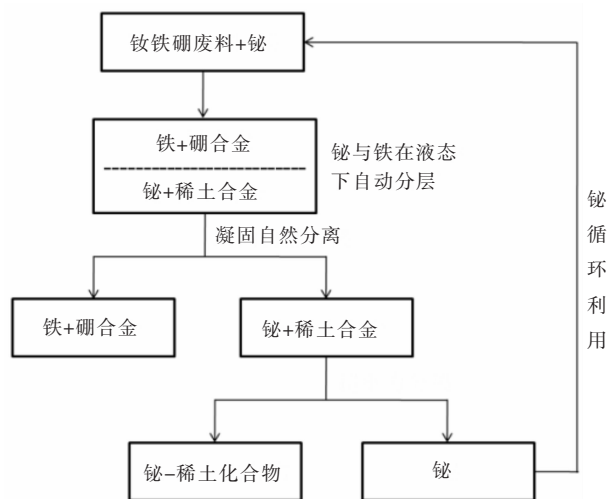


图 9 工业反应流程

Fig. 9 Industrial reaction flow

在本工艺中,超重力作为一种强化传质的手段,可以快速有效地分离铋与 Bi-REE 化合物。目前工业上应用最普遍的回收处理废旧钕铁硼的工艺是盐酸优溶法。盐酸优溶法的稀土回收率可以达到 92%,但是会消耗大量酸,工艺流程长,而且会产生大量废水,增加了环境负担。与盐酸优溶法相比,本工艺稀土回收率更高,可以达到 99.8%,而且流程短,效率高,不消耗酸,不产生废水,节省了处理废水的步骤,成本更

低。本工艺的开发对于回收废旧钕铁硼中的稀土元素,减少稀土资源浪费具有重要意义。

3 结 论

研究了利用金属铋提取废旧钕铁硼中的稀土元素,然后通过超重力将过量的金属铋和铋-稀土化合物分离,并循环利用金属铋,主要结果如下:

1) 金属铋可以有效地从废旧钕铁硼中提取稀土元素,并且当铋废质量比大于 1:1 时,冷却后的样品中铋与铁分层效果较好,形成富铋区与富铁区,可以通过机械方法将富铋区与富铁区分离,在较优条件即铋废质量比为 2:1 时,稀土元素的回收率可以达到 99.8%。

2) 重力系数对铋与铋-稀土化合物的分离效果有很大影响,随着重力系数的增加,铋的回收率大幅度增加,在 $T=500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的条件下,当重力系数从 100 增加到 1 000 时,铋的回收率从 42.0% 增加到 72.7%。

3) 温度对铋与铋-稀土化合物的分离效果影响较小,在 $G=1\text{ }000$ 的条件下,当温度从 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 提高到 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,铋的回收率从 69.8% 提升到 72.7%。

4) 本次实验采用两步法回收废旧钕铁硼中的稀土元素和铋元素。首先利用金属铋与废旧钕铁硼进行反应获得铁-硼合金和铋-稀土合金,然后通过超重力技术将铋-稀土合金中的金属铋与铋-稀土化合物分离,得到的金属铋可以作为提取剂循环利用,是一种环境友好、效率高、工艺简单的工艺流程。

参考文献:

- [1] 张昕,李建,陈杰,等.粉末细化对钕铁硼磁性能的影响[J]. 金属功能材料, 2019, 26(4):12-15.
- [2] 吴波,邓小霞.新能源汽车驱动电机用烧结钕铁硼磁体的热稳定性[J]. 磁性材料及器件, 2019,50(3):51-54.
- [3] 邹婧玲.乘风破浪——稀土永磁新时代发展浅析[J]. 中国有色金属, 2021(17):46-49.
- [4] Global and China NdFeB Industry Report, 2018-2023, (2018-12), <http://www.researchinchina.com/Htmls/Report/2018/10515.html>.

- [5] 卞玉洋. 从钕铁硼废料中回收稀土元素的新工艺研究[D]. 上海:上海大学, 2016.
- [6] 陈丽杰, 李子良, 龚傲, 等. 从稀土废料中回收稀土的研究进展[J]. 中国稀土学报, 2019, 37(3):259-272.
- [7] 李世健, 崔振杰, 李文韬, 等. 钕铁硼废料循环利用技术现状与展望[J]. 材料导报, 2021, 35(3): 3001-3009.
- [8] 宋强, 童雄, 谢贤, 等. 钕铁硼永磁废料中稀土回收循环利用现状及展望[J/OL]. 中国有色金属学报, (2022-01-17)[2022-01-26].
- [9] 王毅军, 刘宇辉, 郭军勋, 等. 用盐酸优溶法从 NdFeB 废料中回收稀土[J]. 湿法冶金, 2006, 25(4): 195-197.
- [10] 汪金良, 王龙君, 刘付朋. 基于硫酸减量法从钕铁硼废料中选择性转型分离稀土[J]. 过程工程学报, 2020, 20(8): 921-928.
- [11] 高习贵, 林平, 李瑞宏. 富铈钕铁硼废料回收稀有元素研究[J]. 中国资源综合利用, 2019, 37(2):1-3.
- [12] 卢小能, 邱小英, 张金祥, 等. 渣金熔分法从钕铁硼超细粉废料中回收稀土和铁的工艺研究[J]. 中国资源综合利用, 2019, 37(1): 21-25.
- [13] UDA T. Recovery of rare earths from magnet sludge by FeCl_2 [J]. Materials Transactions, 2002, 43(1): 55-62.
- [14] TAKEDA O, OKABE T H, UMETSU Y. Phase equilibrium of the system Ag-Fe-Nd and Nd extraction from magnet scraps using molten silver[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 379 (1/2): 305-313.
- [15] 石安君. 超重力对 IN 718 合金熔液凝固及夹杂物行为影响的基础研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2021.
- [16] 孟龙. 典型电子废弃物中有价金属超重力选择性分离的基础研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2019.
- [17] 王丽文, 段国锋. 超重力处理对平邑甜茶生理特性的影响[J]. 山西农业科学, 2020, 48(11):1772-1776.
- [18] 宋春雨, 聂普选, 马守涛, 等. 典型过程强化技术在纳米材料制备中的应用进展[J]. 过程工程学报, 2021, 21(4):373-382.
- [19] 蔡爱波. 药物合成结晶技术分析[J]. 云南化工, 2018, 45(11):92-93.
- [20] ZHANG N, WANG Z, GUO L, et al. Supergravity process for enriching and separating Ag from Sn-Ag-Zn melts[J]. Chemical Engineering & Processing: Process Intensification, 2019, 143: 107591.

(上接第 50 页)

- [18] 陈艳, 胡显智. 电子废料中贵金属的回收利用方法 [J]. 中国矿业, 2006(12): 102-104.
- [19] TORKAMAN R, ASADOLLAHZADEH M, TORAB MOSTAEDI M, et al. Recovery of cobalt from spent lithium-ion batteries by using acidic and basic extract ants in solvent extraction process [J]. Separation and Purification Technology, 2017, 186: 318-325.
- [20] CHEN M, WANG R, QI Y, et al. Cobalt and lithium leaching from waste lithium-ion batteries by glycine[J]. Journal of Power Sources, 2021, 482: 228942.
- [21] MUSARIRI B, AKDOGAN G, DORFLING C, et al. Evaluating organic acids as alternative leaching reagents for metal recovery from lithium-ion batteries[J]. Minerals Engineering, 2019, 137: 108-117.
- [22] 崔鹏媛, 俞小花, 冯天意, 等. 废旧三元锂电池正极材料的回收再生研究[J]. 有色金属工程, 2022, 12(6): 151-159.
- [23] QUIJADA-MALDONADO E, OLEA F, R SEPÚLVEDA, et al. Possibilities and Challenges for ionic liquids in hydrometallurgy[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 251: 117289.
- [24] YADAV D, BANERJEE R. A comparative life cycle energy and carbon emission analysis of the solar carbon thermal and hydrometallurgy routes for zinc production[J]. Applied Energy, 2018, 229, 577-602.
- [25] PENG C, LIU F, WANG Z, et al. Selective extraction of lithium (Li) and preparation of battery grade lithium carbonate (Li_2CO_3) from spent Li-ion batteries in nitrate system[J]. Journal of Power Sources, 2019, 415(3): 179-188.
- [26] NAN J, HAN D, ZUO X. Recovery of metal values from spent lithium-ion batteries with chemical deposition and solvent extraction[J]. Journal of Power Sources, 2005, 152(12): 278-284.
- [27] HU J T, ZHANG J L, LI H X, et al. A promising approach for the recovery of high value-added metals from spent lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2017, 351(3): 192-199.
- [28] LIU F P, PENG C, MA Q X, et al. Selective lithium recovery and integrated preparation of high-purity lithium hydroxide products from spent lithium-ion batteries-ScienceDirect[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 259: 118181.