

引文格式:朱治明,李向东,孟玉琴,等. 钕铁硼废料与稀土精矿协同处理工艺试验研究[J]. 中国有色冶金, 2026, 55(1): 47-54.

ZHU Zhiming, LI Xiangdong, MENG Yuqin, et al. Co-processing experiment of NdFeB waste and rare earth concentrate [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2026, 55(1): 47-54.

钕铁硼废料与稀土精矿协同处理工艺试验研究

朱治明, 李向东, 孟玉琴, 胡广寿

(甘肃稀土新材料股份有限公司 稀土研究所, 甘肃 白银 730900)

[摘 要] 针对目前稀土冶炼铁粉成本高及钕铁硼废料回收工艺铁元素利用率低的问题,本文提出钕铁硼废料协同稀土精矿硫酸焙烧-硫酸镁废水浸出的工艺,目的是利用钕铁硼废料中的铁代替稀土冶炼工艺中的铁粉。研究采用单因素试验优化了钕铁硼废料协同稀土精矿硫酸焙烧-硫酸镁废水浸出工艺的参数,并进行了热重分析,进一步验证反应机理,得到以下主要结论。协同处理工艺的最优参数为酸矿比 1.7:1、酸化时间 0.5 h、2[#]焙烧升温曲线,在此条件下,焙烧矿分解率达到 94.0% 以上,同时外排渣中的 REO 含量小于 4.0%;热重分析表明,焙烧过程为吸热反应,理想状态下反应物吸收的热量约为 589 kJ,温度达到 350℃ 时,稀土精矿和钕铁硼的分解活化能大于其他副反应,化学反应速率达到最大值 1.7 g/min;验证试验表明,此工艺关键指标外排渣中 REO 含量和 REO 收率均达到公司内控要求,且使得废料中的铁元素得到了二次利用,有效减少了固废排放量,同时降低了生产运行成本。本文研究结果可为稀土冶炼企业及钕铁硼废料的处理提供参考。

[关键词] 稀土冶炼; 钕铁硼(NdFeB)废料; 协同处理; 硫酸焙烧-硫酸镁废水浸出; 铁资源利用; 低成本冶炼; 稀土回收

[中图分类号] TF845; X758 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2026)01-0047-08
DOI: 10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2026.01.006

0 引言

稀土(RE)元素具有独特的物理化学性质,被称为“工业味精”,用于现代工业的各行各业中。虽然我国稀土资源具有储量丰富,矿种和稀土元素齐全,稀土品位高等优点,但是稀土开采过程困难,环境污染严重^[1]。在稀土冶炼过程中,稀土精矿和铁粉按照 1:0.15 的质量比混合硫酸酸化,然后氧化焙烧 2.5 h 后进行水浸,得到硫酸稀土混合水浸液。该过程较复杂,铁粉和硫酸成本高,氧化焙烧过程天然气能耗大。

钕铁硼(Neodymium-iron-boron, 简称 Nd-Fe-B)是一种永磁材料,在现代工业、电子技术和高科技技术领域中获得了广泛应用,主要含有 20% ~ 30% 的稀土金属(钕、镨、钆、钇和镱)、60% ~ 70% 的铁以及 1% 的硼,还掺杂一些其他金属元素如铽和钴等。钕铁硼因其具有极高的磁能积、矫顽力和高能量密度的性能,在现代工业、电子技术和高科技技术领域中获得了广泛应用,并随着高科技技术产业的高速发展,使得钕铁硼永磁材料的需求量正在逐年上升,预计未来几年将以 5.9% 的复合年增长率速度增加^[2]。然而,由于钕铁硼永磁材料市场需求量的逐渐增加,导致钕铁硼毛坯在加工时因切割、打磨等工序产生的废渣也在逐渐增加。根据肖荣辉^[3]的研究统计结果显示,钕铁硼永磁材料在机械加工过程中产生的废料最多,高达 35% 左右,其他的过程大约会产生 1% 的废料,而在钕铁硼磁性材料生产的全过程中会产生大约 40% 的废料。除

[收稿日期] 2025-09-10 [修订日期] 2025-10-24

[录用日期] 2025-10-29 [出版日期] 2026-02-01

[第一作者] 朱治明(1993—),男,甘肃西峰人,硕士,工程师,主要从事湿法冶金方面的技术研究。

[基金项目] 甘肃省科技厅 2022 年度科技重大专项(22ZD6GD061)。

此之外,20世纪生产使用的钕铁硼永磁体电机,工业产品等均已达到设计使用寿命。

稀土资源作为一种不可再生资源,回收稀土中的有价元素已迫在眉睫,并且减少环境的污染^[2]。目前国内外关于钕铁硼废料的回收与再利用有大量的研究,回收方式主要有以下几种:直接回收法^[4]、重熔-快淬法^[5]、电解-精炼法^[6]、玻璃渣-萃取法^[7]、气相萃取法^[8]、液态金属萃取法^[9]、完全浸出法^[10]、选择性浸出法^[11]及电化学回收工艺^[12-14]等。直接回收法虽然是最经济和环保的回收方法,但是,钕铁硼废料长时间暴露在空气中容易被氧化,直接回收法很难将氧化物分离,回收后影响钕铁硼材料的磁性能,因此该方法的循环使用次数有限。重熔-快淬法、电渣-精炼法、玻璃渣-萃取法、气相萃取法和液态金属萃取法属于火法冶金工艺,该工艺利用高温下快速的反应动力学,通过冶金物理化学反应实现稀土元素的分离提纯,具有流程短、处理量大、污染小的特点,但是回收条件苛刻,如需要900℃高温和10 h以上的反应时间,使得火法回收工艺止步不前。完全浸出法和选择性浸出法属于湿法冶金工艺,将钕铁硼废料溶于稀盐酸或者稀硫酸中,溶液直接进入萃取分离工序需要进行除铁处理,该工艺流程长,铁元素利用率低,造成资源浪费。

本文在原稀土精矿硫酸焙烧-硫酸镁废水浸出工艺基础上,提出钕铁硼废料协同稀土精矿硫酸焙烧-硫酸镁废水浸出的方法来回收废料中的稀土元素,同时利用钕铁硼废料中的铁元素与稀土精矿中的磷酸根通过高温焙烧形成焦磷酸铁沉淀物,代替现有的稀土精矿硫酸高温焙烧工艺中的铁粉。研究采用单因素试验优化了钕铁硼废料协同稀土精矿硫酸焙烧-硫酸镁废水浸出工艺的参数,并进行了热重分析,进一步验证反应机理。本文研究结果可为钕铁硼废料的综合回收利用提供参考。

1 试验介绍

1.1 试验原料及试剂

1.1.1 稀土精矿

本试验采用的高品位稀土矿来自内蒙古包头白云鄂博,成分分析见表1。其中,稀土含量(REO计)为50%~58%,磷元素(以磷酸根计)高达16%~

21%,铁元素(以氧化铁计)仅为4%~5%,氟元素为6%~7%,是典型的氟碳氧化铈矿与独居石的混合型矿,属于难冶炼的矿物型稀土矿。稀土氧化物中各稀土元素的含量见表2。

表1 稀土精矿成分分析(质量分数)

Table 1 Elemental analysis of rare earth concentrate

(mass fraction)					%
成分	REO	PO ₄ ³⁻	F	Fe ₂ O ₃	Ca
含量	50~58	16~21	6~7	4~5	6~10
成分	水分	ThO ₂	ZnO	Al ₂ O ₃	其他
含量	8~10	0.16	0.08	0.15	6

表2 稀土氧化物中稀土元素成分分析(质量分数)

Table 2 Analysis of rare earth elements in rare earth

oxides (mass fraction)					%
成分	La	Ce	Pr	Nd	其他稀土元素
含量	27~28	50~52	4~5	14~15	2~3

1.1.2 钕铁硼废料

钕铁硼废料来自甘肃稀土新材料股份有限公司磁材车间的切割和打磨废料,成分分析见表3,X射线衍射(XRD)分析见图1。

表3 钕铁硼废料成分分析(质量分数)

Table 3 Chemical composition analysis of neodymium iron boron waste (mass fraction) %

成分	Fe	RE	B	其他
含量	63.31	34.4	1.02	1.27

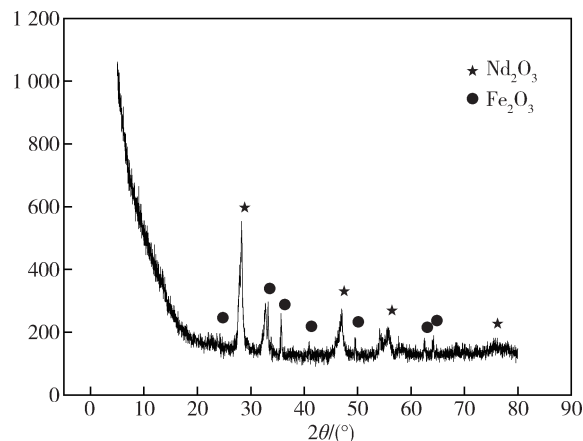


图1 X射线衍射分析图

Fig. 1 X-ray diffraction analysis chart

1.1.3 试剂

1) 98% 硫酸, 分析纯, 来源于国药集团化学试剂有限公司。

2) 硫酸镁废水, 来自甘肃稀土新材料股份有限公司, 稀土精矿通过硫酸酸化, 氧化焙烧废水浸出, 镁皂有机转型萃取, 废水经过氢氧化钙中和后得到硫酸镁废水, 废水成分分析见表4。

表4 硫酸镁废水成分分析

Table 4 Composition analysis of magnesium sulfate wastewater

成分	$\text{Cl}^- / (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$\text{Mg}^{2+} / (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	总盐分/%	PH值
含量	9 ~ 12	15 ~ 20	8 ~ 11	7.5 ~ 9.5
成分	$\text{Ca}^{2+} / (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$\text{Na}^+ / (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	悬浮物/ $(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$\text{SO}_4^{2-} / (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$
含量	0 ~ 0.8	0 ~ 0.15	0.05 ~ 0.05	55 ~ 92

1.2 试验设备

试验用到的主要设备及型号见表5。

表5 试验主要设备

Table 5 Main experimental equipment

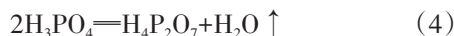
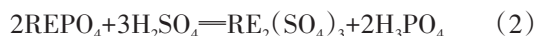
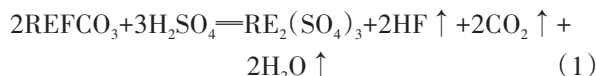
名称	型号/规格
电热恒温鼓风干燥箱	GZX-GF101-2-BS
密封式制样粉碎机	MZY-400 II
磁力搅拌	JP-01 型
电子分析天平	TE6101-L
循环真空泵	SHZ-D(III)
烧杯	5.0 L, 3.0 L, 2.0 L, 1.0 L
量筒	100 mL, 250 mL, 1 000 mL
抽滤瓶	3 L
布氏漏斗	$\Phi 150$ mm
坩埚	$\Phi 150$ mm
PH试纸	0.5 ~ 5, 1 ~ 14

1.3 试验原理

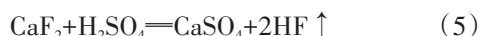
1.3.1 氧化焙烧过程

钕铁硼废料与稀土精矿混合均匀后缓慢加入浓硫酸进行酸化, 在焙烧升温过程中, 随着温度的升高, 在 181℃ 和 328℃ 主反应(1)、(2)、(8)、(9)、(10)与其他副反应(3)、(5)、(6)、(7)开始进行, 在 200 ~ 300℃ 时磷酸脱水转变为焦磷酸, 338℃ 时浓硫酸开始分解。得到焙烧矿(式(4))。

稀土精矿发生的主要反应:



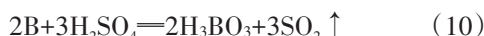
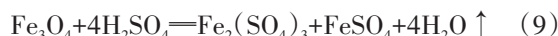
精矿中的萤石, 铁矿石的铁等亦与硫酸反应;



SiO_2 与 HF 反应;

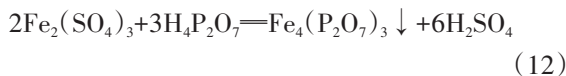


钕铁硼废料与浓硫酸的反应:



1.3.2 硫酸镁废水浸出过程

焙烧矿与硫酸镁废水在室温条件下浸出, 主要发生反应(11)和(12)。该过程为废料中的硫酸铁和硫酸钆与精矿在高温条件下形成焦磷酸铁和焦磷酸钆, 起到“固磷”的作用^[15]。同时, 少量未分解的稀土元素与焦磷酸钆和焦磷酸铁进入稀土尾渣中。



1.4 试验方法

1.4.1 废料的预处理

1) 由于钕铁硼废料通常以固体颗粒的形成存在, 对废料进行粉碎研磨过 80 目(0.198 mm)筛, 使钕铁硼废料以粉末的形式存在。

2) 使用电子天平准确称取 500 g 钕铁硼废料粉末, 将其平铺于瓷蒸发皿中, 放置箱式电阻炉恒温区中, 然后以 5℃/min 的速率升温至 800℃ 恒温 120 min; 待钕铁硼废料冷却至室温后, 取出称量并计算平均增重数据。钕铁硼废料经 4 次氧化焙烧后得到钕铁硼废料称为完全氧化料, 此物料作为后续试验原料。

1.4.2 焙烧实验

准确称取 150 g 白云鄂博稀土精矿置于 $\Phi 150$ mm 坩埚中, 根据精矿质量的 15% (22.5 g) 加入钕铁硼废料并且搅拌均匀, 然后缓慢加入一定量浓硫酸(98%)酸化 0.5 h。随后放入马弗炉中焙烧(在不同的升温曲线下氧化焙烧), 反应完成后从马弗炉中取出, 冷却后研磨。

1.4.3 硫酸镁废水浸出试验

1) 研磨后的焙烧矿和硫酸镁废水按照 1:10 的固液比进行浸出, 一次浸出时间 120 min 后进行固液分离, 测定液体中 REO 、 Fe_2O_3 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 及 PO_4^{3-} 浓度,

2) 固液分离后的渣饼继续与硫酸镁废水按照 1:10 的固液比进行二次浸出 (60 min)、三次浸出 (60 min), 浸出完成后固液分离; 固体烘干研磨后分析外排渣中的 REO 、 Fe_2O_3 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 PO_4^{3-} 及稀土配分, 分析二次浸出和三次浸出液中 REO 含量。

1.5 分析及计算方法

通过浸出数据分析外排渣中的稀土氧化物含量, 计算一次浸出率、浸出总收率、浸出平衡和以渣反推收率等, 以评价稀土元素的浸出效果, 见式 (13)~(16)。

$$\text{一次浸出率} = \frac{n_1 \times v_1}{m_1} \times 100\% \quad (13)$$

$$\text{浸出总收率} = \frac{n_1 \times v_1 + n_2 \times v_2 + n_3 \times v_3}{m_1} \times 100\% \quad (14)$$

$$\text{浸出平衡} = \frac{n_1 \times v_1 + n_2 \times v_2 + n_3 \times v_3 + m_2 \times \omega}{m_1} \times 100\% \quad (15)$$

$$\text{以渣反推收率} = \frac{m_1 - m_2 \times \omega}{m_1} \times 100\% \quad (16)$$

式中: v_1 、 v_2 、 v_3 分别为一浸液体积、二浸液体积、三浸液体积, L; n_1 、 n_2 、 n_3 为一浸液、二浸液、三浸液中 REO 含量, g/L; m_1 为焙烧矿 REO 质量, g; m_2 为外排渣质量, g; ω 为外排渣 REO 含量, %,

2 结果及分析

2.1 酸矿比的影响

酸矿比是影响焙烧矿分解率的重要原因, 酸矿比过低, 导致焙烧矿的分解率偏低, 外排渣中 REO 含量升高; 酸矿比过高, 未反应的硫酸从回转窑的窑头流出, 导致硫酸浪费, 并且尾气处理系统负荷较大, 影响正常的生产过程。在试验过程中, 利用图 2 中的 2[#] 升温曲线进行氧化焙烧, 探索了不同酸矿比条件下, 完全氧化的钕铁硼废料料和未氧化的钕铁硼废料的分解率对比结果见表 6。

由表 6 可知, 酸矿比对焙烧矿的分解率影响较大, 酸矿比 1.5:1 时, 达不到公司内控指标 (分解率 >

表 6 不同废料在不同酸矿比对焙烧矿分解率的影响

Table 6 Effects of different waste materials on the decomposition rate of roasted ore at different acid ore ratios

酸矿比(质量比)/(g:g)	分解率(完全氧化)	分解率(未氧化)
1.5:1	88.25	90.31
1.7:1	94.63	94.33

94%); 提高酸矿比, 焙烧矿的分解率有了明显的上升, 对后续硫酸稀土浸出具有重要意义。许轩^[16]和刘宇航^[17]的研究表明, 当浓硫酸质量为钕铁硼废料理论反应量的 2 倍时, 废料中的金属元素与硫酸完全反应, 稀土元素转化为硫酸稀土, 铁元素转化为硫酸亚铁和硫酸铁。选用酸矿比 1.7:1 进行后续试验。

2.2 升温曲线的影响

稀土精矿与钕铁硼废料混合硫酸焙烧过程中, 浓硫酸在 338℃ 左右会开始分解, 生成水、二氧化硫和三氧化硫。所以精矿在分解过程中, 温度在 338℃ 以下焙烧大约 120 min, 使得稀土精矿和钕铁硼废料得到充分的反应。酸矿比控制在 1.7:1 的条件下, 探索不同升温曲线 (图 2) 对分解率的影响, 结果见表 7。

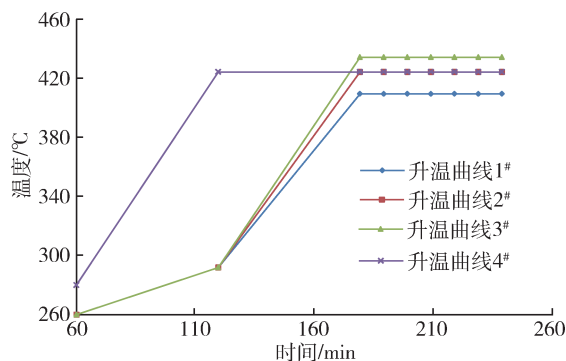


图 2 焙烧矿升温曲线图

Fig. 2 Heating curve of roasted ore

由图 2 及表 7 可以得出, 在稀土精矿与钕铁硼废料焙烧过程中, 4[#] 升温曲线由于升温过快, 在 338℃ 以下停留时间太短, 导致部分物料没有完全反应而浓硫酸已经分解完全; 按照 2[#] 升温曲线进行焙烧, 完全氧化料和未氧化料分解率基本相差不大。对比 1[#]、2[#] 和 3[#] 升温曲线, 发现焙烧终点温度不同对

表7 不同升温曲线对应的焙烧矿的分解率

Table 7 Decomposition rate of roasted ore corresponding to different heating curves %

升温曲线	分解率(完全氧化料)	分解率(未氧化料)
1 [#]	95.48	92.19
2 [#]	94.63	94.33
3 [#]	93.84	93.89
4 [#]	92.97	92.88

焙烧矿的分解率影响较大,温度过高分解率反而降低。实际生产中,对钕铁硼废料进行氧化需要增加天然气等成本,采用的是未氧化废料,因此优选2[#]升温曲线为最佳升温曲线。

2.3 温度对分解率的影响

焙烧终点温度直接影响焙烧矿的分解率,温度过高导致精矿中的 Ce^{3+} 转化为 Ce^{4+} ,而 Ce^{4+} 以 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 的形式存在,在硫酸镁废水溶液浸出过程中不溶,所以在水浸过程中 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 会进入外排渣中,导致外排渣REO含量偏高。在焙烧过程中控制适当的温度,使稀土元素尽可能地转化为硫酸稀土进入水浸液。试验过程中分别探索410℃、425℃、436℃终点温度下焙烧矿的分解率情况,结果见图3。

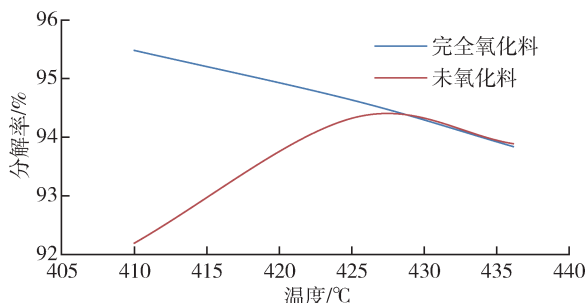


图3 不同温度下焙烧矿的分解率

Fig. 3 Decomposition rate of roasted ore at different temperatures

由图3可得,当废料未氧化时,分解率随着温度的升高先升高后降低,当温度在425℃时,分解率可以达到94.33%;当使用完全氧化料进行焙烧试验,随着温度的升高,分解率在逐渐降低,410℃时分解率为95.48%。

2.4 钕铁硼废料焙烧前后的影响

钕铁硼废料中含有30%左右的 Fe^{2+} ,如果对废料不进行氧化处理,水浸液中的 Fe^{2+} 含量将会不达

标,影响一浸液的中和和分离纯化工序。试验也证实了水浸液中的 Fe^{2+} 在6 g/L左右,导致水浸液 Fe^{2+} 含量超标。当对钕铁硼废料经过800℃重复4次氧化后,水浸液中 Fe^{2+} 含量小于0.5 g/L。但是,由于试验室采用马弗炉进行试验,马弗炉内为密闭空间,几乎没有空气,而在实际生产过程中主要采用的热源为天然气燃烧,由鼓风机引入大量的空气,焙烧矿在氧化分解的过程中会将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} ,浸出液产品质量合格。

2.5 焙烧过程的TG、DTG分析

稀土精矿与钕铁硼废料混合硫酸焙烧过程中,每间隔5 min记录一次焙烧矿的质量和温度,然后根据化学反应速率公式计算化学反应速率,并且绘制失重曲线图和温度与化学反应速率的关系图^[18],如图4—6所示。

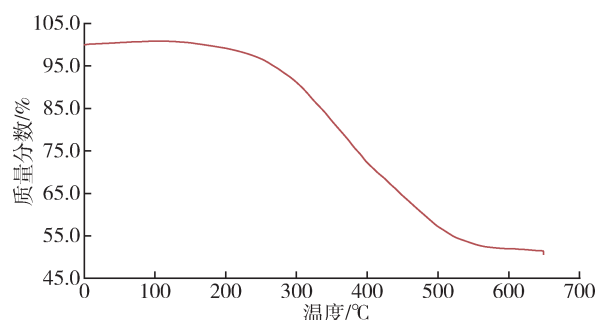


图4 温度与焙烧矿质量分数的关系图

Fig. 4 Relationship between temperature and roasted ore mass fraction

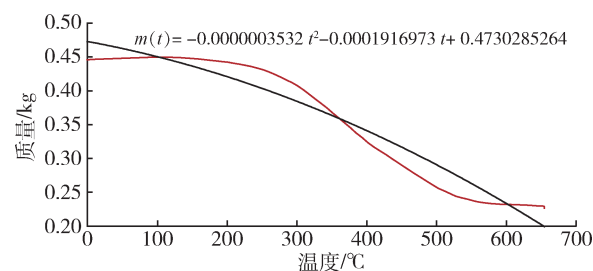


图5 温度与质量的TG曲线图

Fig. 5 TG curve of temperature and mass

由式(1)—(12)和图4可以得出,随着反应温度的升高,化学反应正向进行,由于反应体系是敞开体系,反应过程中产生的挥发性气体溢出体系,致使焙烧矿的质量减少,质量分数逐渐降低。同时可得反应(1)—(10)是吸热反应,反应物吸收的总热量等于生成物内能的增量和溢出气体的内能增量

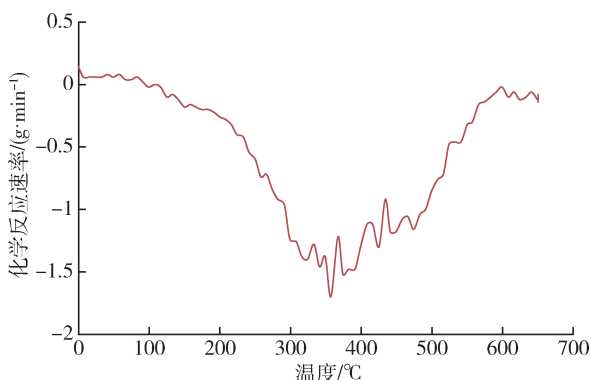


图6 温度与化学反应速率的DTG关系图

Fig. 6 DTG relationship between temperature and chemical reaction rate

之和。马弗炉对系统做的功约等于焙烧矿的内能增量、环境间的物质和能量交换以及气体内能的增量。根据图5温度与质量的关系拟合曲线,利用式(17)和图5中的拟合公式计算该过程理想状态下反应物吸收的热量约为589 kJ。

$$Q = C \int_0^{650} m(t) dt \quad (17)$$

由式(1)~(12)、图4~6可以得出,在焙烧过程中发生的是平行反应,即有主反应和副反应两种反应历程。根据图所示,焙烧矿在不同温度下反应速率有所不同。温度在180℃以下时,化学反应速率较低,焙烧矿质量减小较少,主要发生有少量气体产生的化学反应式(1)、(5)和(6),当温度持续升高至350℃时,稀土精矿和钽铁硼废料中的分子获得能量,原本能量较低的分子转化为活化分子,单位时间内活化分子之间的有效碰撞次数逐渐增加,致

使化学反应速率加快,所以稀土精矿和钽铁硼分解时的活化能大于其他副反应的活化能,化学反应速率最快为1.7 g/min,主要发生(1)、(2)、(8)、(9)和(10)主反应和(3)~(7)副反应。当温度继续升高时,化学反应速率逐渐降低,最后趋于0,温度在350℃以上时,主要发生的是副反应,即副反应的活化能大于稀土精矿和钽铁硼废料分解时的活化能。根据TG和DTG曲线所示,随着温度的升高,大约在250℃左右,化学反应速率逐渐加快,重量损失逐渐增大,此温度为反应的初始温度,当温度升高至600℃时,化学反应速率趋于0,重量损失趋于平稳,该温度为化学反应的终点温度。

试验开始前对钽铁硼废料粉碎过筛处理有助于增加固体反应物的比表面积,增加活化分子的有效碰撞次数,增加化学反应速率。在表5中可以看出,当提高反应物浓硫酸的质量时,主反应稀土精矿和钽铁硼废料的分解率明显上升,说明稀土精矿和钽铁硼废料分解时的化学反应级数大于其他副反应的反应级数。该反应在常压下进行,并未加入催化剂,所以压力和催化剂对该反应过程基本没有影响。

3 验证试验

根据单因素实验最终确定了最佳的焙烧工艺条件(酸矿比1.7:1,酸化时间0.5 h,2#升温曲线),按照试验方法进行3次验证试验,分析焙烧矿及浸出液中稀土含量,并计算所需指标,结果见表8。

表8 验证试验结果

Table 8 Optimal process conditions and data

试验 编号	焙烧矿 REO/g	一浸液 REO 含量/(g·L ⁻¹)	二浸液 REO 含量/(g·L ⁻¹)	三浸液 REO 含量/(g·L ⁻¹)	外排渣 质量/g	外排渣 REO 含量/%	分解 率/%	一次浸 出率/%	以渣反推 收率/%	浸出总 收率/%	浸出平 衡/%
No.1	79.96	64.64	1.96	0.5	51.82	3.96	95.66	84.83	97.34	91.62	94.18
No.2	79.96	65.36	4.3	0.5	65.08	3.98	94.72	84.15	96.76	93.51	98.24
No.3	79.96	65.36	4.74	0.43	64.1	3.99	95.7	85.16	96.79	96.0	99.67

由表8中实验数据并结合式(13)~(15)进行分析,在焙烧和浸出过程中的试验数据均达到公司内控标准。在中试过程中,稀土精矿和钽铁硼废料经过浓硫酸酸化后,从回转窑窑尾进入,经过氧化焙烧后浸出,固液分离。外排渣的含量和浸出液中

的磷酸根和铁元素均达到公司内控标准,实现铁元素的循环利用和稀土元素的回收。浸出过程中产生的硫酸稀土混合溶液进入转型萃取线分离,而外排渣作为固废堆积在固废堆场。根据表3计算,回收每吨废料大约产生15.5万元左右经济效益。

4 结论

针对稀土冶炼过程铁粉和硫酸成本高、钕铁硼废料回收流程长及铁元素利用率低的问题,本研究采用硫酸焙烧-硫酸镁废水浸出工艺协同处理钕铁硼废料和稀土精矿,在分析可能性化学反应基础上,优化了工艺参数对分解率及稀土浸出率的影响,并进行了热重分析,进一步验证反应机理,得到以下主要结论。

1) 钕铁硼废料中的铁元素可与稀土精矿中的磷酸根通过高温焙烧形成焦磷酸铁(浸出过程不溶解,作为沉淀物进入渣中),代替现有的稀土精矿硫酸高温焙烧工艺中的铁粉,降低稀土冶炼成本。

2) 钕铁硼废料和稀土精矿协同处理的最佳工艺条件为酸矿比1.7:1(g:g)、酸化时间0.5 h、2#焙烧升温曲线,在此条件下,焙烧矿分解率在94%以上,同时外排渣中的稀土氧化物含量小于4%,稀土一次浸出率超过84.83%,三次浸出总收率达到90%以上。

3) 热重分析表明,焙烧过程为吸热反应,理想状态下反应物吸收的热量约为589 kJ;温度达到350℃时,稀土精矿和钕铁硼的分解活化能大于其他副反应,化学反应速率最大值1.7 g/min,继续升温,反应速率降低。

4) 验证试验表明,钕铁硼废料与稀土精矿协同处理工艺中的关键指标外排渣中的稀土氧化物含量和收率均达到公司内控标准;该工艺使得废料中的铁元素得到了二次利用,有效减少了固废排放量,同时降低了生产运行成本。

[参考文献]

- [1] 邓华军,段月红,邓庚凤. 钕铁硼废料中稀土的回收[J]. 矿冶工程, 2019, 39(1): 76-78.
DENG Huajun, DUAN Yuehong, DENG Gengfeng. Recovery of Rare Earth from NdFeB waste [J]. Mining And Metallurgical Engineering. 2019, 39(1):76-78.
- [2] 中国行业稀土协会. 2019年中国稀土行业协会工作报告[J]. 稀土信息, 2020(10): 10-18.
China Rare Earth Industry Association, 2019 Work Report of China Rare Earth Industry Association [J]. Rare Earth Information, 2020(10): 10-18.
- [3] 肖荣晖. 钕铁硼生产中废料的回收及利用[J]. 有色冶炼, 2001(1): 23-25.
XIAO Ronghui. Recovery and utilization of waste from Neodymium Ferroboration Production [J]. Non-Ferrous Smelting. 2001(1): 23-25.
- [4] 张福良,李雨潼,李晓宇. 国内外稀土资源开发利用现状及新时期我国稀土管理建议[J]. 现代矿业, 2018, 34(12): 11-20.
ZHANG Fuliang, LI Yutong, LI Xiaoyu. The current situation of Rare Earth resource development and utilization at home and abroad, and suggestions for Rare Earth management in China in the new era [J] Modern Mining. 2018, 34(12): 11-20.
- [5] FIRDAUS M, RHAMDHANI M A, DURANDET Y, et al. High temperature oxidation of Rare Earth permanent magnets. Part 2-Kinetics[J]. Corrosion Science, 2018, 133: 318-326.
- [6] TAKEDAO, NAKANO K, SATO Y. Recycling for the waste derived from Rare Earth magnets by using molten fluoride [J]. Rare Earths (In Japanese), 2009, (54): 32-33.
- [7] SAITO T, SATO H, OZAWA S, et al. The extraction of Nd from waste Nd-Fe-B alloys by the glass slag method [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2003, 353(1): 189-193.
- [8] JIANG J Z, OZAKI T, MACHIDA K I, et al. Separation and recovery of Rare Earths via a dry chemical vapour transport based on halide gaseous complexes [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1997, 260 (1-2): 222-235.
- [9] CHAE H J, DO K Y, KIM B S, et al. Experimental investigation of diffusion behavior between molten Mg and Nd-Fe-B magnets [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 586: 143-149.
- [10] LEE C H, CHEN Y J, LIAO C H, et al. Selective leaching process for neodymium recovery from scrap Nd-Fe-B magnet [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2013, 44 (13): 5825-5833.
- [11] TANAKA M, OKI T, KOYAMA K, et al. Recycling of Rare Earths from scrap. Handbook on the physics and chemistry of Rare Earths[M]. Berlin: Elsevier, 2013. 159-211.
- [12] KAMIMOTO Y, ITOH T, KURODA K, et al. Recovery of Rare-Earth elements from neodymium magnets using molten salt electrolysis [J]. Journal of Material Cycles and Waste Management, 2017, 19, 1017-1021.
- [13] VENKATESAN P, VANDER H T, BINNEMANS K, et al. Selective extraction of Rare-Earth elements from Nd-Fe-B magnets by a room-temperature electrolysis pretreatment step [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(7): 9375-9382.
- [14] FALOLA B D, SUNI I I. Low temperature electrochemical deposition of highly active elements [J]. Current Opinion in Solid State & Materials Science, 2015, 19(2): 77-84.
- [15] 徐光宪. 稀土[M]. 北京:冶金工业出版社, 1995:408-412.
XU Guangxian. Rare Earth [M]. Bei Jing: Metallurgical industry press, 1995: 408-412.
- [16] 许轩,贾晓峥,荆鹏等. 钕铁硼废料综合回收技术的研究进展[J]. 稀土, 2023, 44(1): 32-53
XU Xuan, JIA Xiaozheng, JING Peng, et al. Research progress

- and prospect of comprehensive recycling technologies for NdFeB magnet waste[J]. Chinese Rare Earths, 2023, 44(1): 32-53.
- [17] 李宇航, 邓永春, 姜银举等. 硫酸化焙烧-选择性分解-水浸法回收钕铁硼废料中稀土[J]. 稀有金属与硬质合金, 2022, 50(1): 1-9.
- LI Yuhang, DENG Yongchun, JIANG Yinjuet al. Recovery of Rare Earth from CeFeB waste by sulfation roasting-selective decomposition-water leaching [J]. Rare Metals and Cemented Carbides. 2022, 50(1):1-9.
- [18] 徐光宪. 稀土[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1995: 399-401.
- XU Guangxian. Rare Earth [M]. Bei Jing: Metallurgical industry press, 1995: 399-401.

Co-processing experiment of NdFeB waste and rare earth concentrate

ZHU Zhiming, LI Xiangdong, MENG Yuqin, HU Guangshou

(Rare Earth Research Institute, Gansu Rare Earth New Materials Co., Ltd., Gansu Baiyin 730900)

Abstract: ; In view of the high cost of iron powder in rare earth metallurgy and the low utilization rate of iron in NdFeB waste recovery process, this paper proposes a co-processing of rare earth concentrate with NdFeB waste sulfuric acid roasting - magnesium sulfate wastewater leaching. The purpose is to use the iron in NdFeB waste instead of iron powder in rare earth metallurgy process. The parameters of sulfuric acid roasting-magnesium sulfate wastewater leaching process were optimized by single factor test. Thermogravimetric analysis was carried out to further verify the reaction mechanism, and the following main conclusions were obtained. The optimal parameters of the co-processing are the acid-to-ore ratio of 1.7: 1, the acidification time of 0.5 h, and the 2[#] roasting temperature curve. Under this condition, the decomposition rate of the roasted ore reaches more than 94.0%, and the REO content in the discharged slag is less than 4.0%. Thermogravimetric analysis shows that the roasting process is an endothermic reaction, and the heat absorbed by the reactants in the ideal state is about 589 kJ. When the temperature reaches 350°C, the decomposition activation energy of rare earth concentrate and NdFeB is greater than other side reactions, and the chemical reaction rate reaches a maximum of 1.7 g/min. The verification test shows that the key indicators of the process, the content of REO in the discharge slag and the yield of REO, meet the requirements of the company's internal control, and the iron element in the waste is reused, which effectively reduces the discharge of solid waste and reduces the production cost. The results of this paper can provide reference for rare earth smelting enterprises and the treatment of NdFeB waste.

Key words: rare earth metallurgy; NdFeB waste; co-processing; sulfuric acid roasting-magnesium sulfate wastewater leaching; iron resource utilization; low-cost smelting; rare earth recovery