

有色综述

引文格式:董静静,石俊杰,邱玉超,等.废弃钕铁硼磁体稀土元素回收工艺研究现状及展望[J].中国有色冶金,2025,54(1):30-41.

DONG Jingjing, SHI Junjie, QIU Yuchao, et al. Review and perspective of rare earth element recovery process for scrap NdFeB magnets[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2025, 54(1): 30-41.

废弃钕铁硼磁体稀土元素回收工艺研究现状及展望

董静静^{1,2}, 石俊杰^{1,2}, 邱玉超^{1,2}, 陈东^{1,2}, 侯长乐^{1,2}, 李建中^{1,2}

(1. 东北大学 多金属共生矿生态化冶金教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110819;

2. 东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

[摘要] 本文以典型钕铁硼磁体的成分及物相特征为基础,阐述了国内外钕铁硼废料回收工艺的发展现状,其中,直接回收工艺能耗低、环境友好,但其仅适用于结构保存相对完整的钕铁硼磁体废料;湿法工艺可以有效提取钕铁硼磁体废料中的稀土和铁等元素,但流程相对复杂、耗酸量大,且会产生二次废酸废碱;火法回收工艺流程短,适合大规模操作,但存在耗能高,稀土元素回收率相对较低的问题;联合工艺克服了湿法和火法工艺的缺点,具有较好的应用前景。未来钕铁硼回收工艺的开发应着重解决现行技术存在的资源环境污染等问题,同时也应加大基础相变热力学数据库及有价金属微观迁移动力学模型的建立,兼顾非稀土金属的循环高值利用,促进钕铁硼回收产业朝着绿色化、低成本、短流程、高收率的方向发展。

[关键词] 钕铁硼磁体废料;回收工艺;热力学数据库;反应动力学;绿色低碳

[中图分类号] TF125.2⁺4; TF845 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2025)01-0030-12

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2025.01.004

0 引言

钕铁硼磁体是一种稀土永磁材料,其以剩余磁通密度大、矫顽力高、磁能积大、稳定性好等优点,广泛应用于新能源、电子信息等产业,成为最重要且应用规模最大的稀土材料^[1]。然而,钕铁硼磁体使用寿命有限,电子产品的使用寿命仅为2~3年,风力

涡轮机使用寿命约为20~30年不等,预计到2034年,仅风电发动机中的钕铁硼磁体报废量将达到5000t^[2]。钕铁硼废料的堆积不仅会占用大量土地资源,其含有的重金属元素通过雨水下渗亦会对土壤健康造成严重污染;另外,钕铁硼磁体中还蕴含Pr、Nd、Dy、Tb等大量高附加值稀土金属,如不回收利用将造成资源的极大浪费^[3]。同时,随着稀土矿产的过度开发和消耗,我国稀土储量逐年下降,自1970年至2022年,我国的稀土资源储量由世界总储量的74%降至33%左右^[4]。

钕铁硼磁体废料中Nd、Pr、Dy、Gd等稀土元素含量高达30%,远高于稀土矿中的含量(4.02%)^[5],是名副其实的二次宝贵资源。Rademker等^[6]曾估计了2011—2030年期间来自钕铁硼磁体废料中的稀土元素Nd在计算机硬盘驱动

[收稿日期] 2024-08-10

[第一作者] 董静静(1998—),女,山东菏泽人,硕士研究生,研究方向为稀土资源回收。

[通信作者] 石俊杰(1988—),男,湖北随州人,博士,副教授,博士生导师,研究方向为冶金氧化物体系热力学、城市矿产资源回收、氧化物涂层材料设计开发等。

[基金项目] 国家自然科学基金青年科学基金项目(No.52204310);中央高校基本科研业务费专项资金(N2125010)。

器、风力涡轮机和汽车行业三个领域中的回收潜力；Habib 等^[7]研究同样表明 2100 年回收利用二次含稀土资源供应可满足 50% 左右的稀土需求。

为了促进稀土资源高效利用,稀土行业持续健康发展,相关部门出台了一系列与稀土元素回收利用的政策和措施^[8];2011 年国务院新闻办发布《促进稀土行业持续健康发展的若干意见》,2013 年国土资源部发布《关于开展稀土开采及工程建设项目稀土资源回收利用全面排查的通知》,2016 年工信部印发《稀土行业发展规划(2016—2020)》,2021 年,国家发改委发布《“十四五”循环经济发展规划》,2022 年我国财政部和国家税务总局联合发布《资源综合利用产品和劳务增值税优惠目录》。这些政策和措施的颁布既规范了稀土材料产业发展模式,也为含稀土废料高附加值回收提供了持续政策支持。

本文系统阐述了钕铁硼磁体废料主要回收工艺,在对全球主要钕铁硼磁体废料回收企业分析的基础上,指明了钕铁硼废料回收新工艺开发需要着重考虑基础热力学数据库的完善、钕铁硼废料中高附加值回收过程副产品的无害化处理等关键问题。

表 1 钕铁硼磁体废料中元素的含量(质量比)

Table 1 The contents of main elements in NdFeB magnet scrap(mass percent)

| 元素 | Fe | Nd | Gd | Pr | Ce | Al | Si | Cu | Pd | Cr | % |
|----|-------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|---|
| 含量 | 63.93 | 23.85 | 4.05 | 2.39 | 0.68 | 0.58 | 0.33 | 0.19 | 0.19 | 0.07 | |

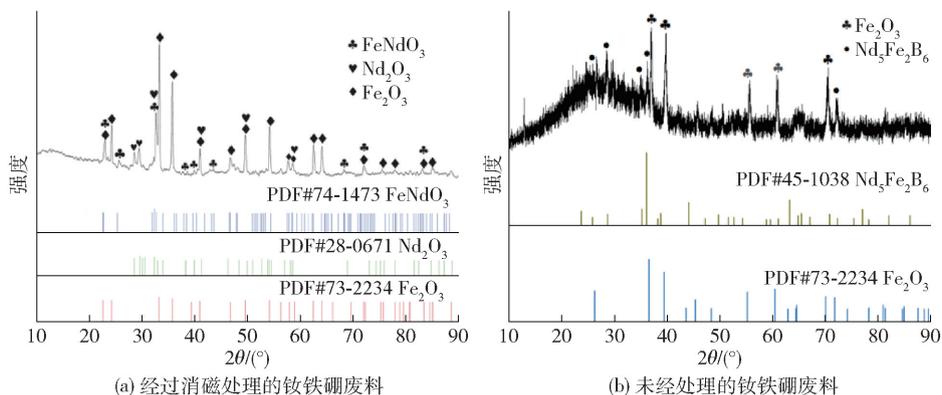


图 1 钕铁硼磁体废料中主要物相

Fig. 1 Main phases in NdFeB magnet scrap

2 钕铁硼磁体废料回收工艺

钕铁硼磁体废料中稀土元素的回收主要有以

1 钕铁硼磁体废料工艺矿物学特征

钕铁硼磁体废料主要来源于钕铁硼磁体加工过程中产生的不合格产品、边角料和退役产品。工艺矿物学研究表明,钕铁硼磁体废料中主要含有 Nd、Pr、Dy、Fe、Al、B 等元素,典型成分如表 1 所示;XRD 衍射分析(图 1)表明,其中图(a)为钕铁硼磁体废料经过消磁处理(空气条件下,800 ℃,焙烧 2 h),主要物相为 Nd_2O_3 、 Fe_2O_3 、 FeNdO_3 、 $\text{Nd}_5\text{Fe}_2\text{B}_6$ 等^[9],消磁处理后的钕铁硼废料的微观形态如图 2 所示。此外,不同来源的钕铁硼废料中元素种类有所差异,如 Al、Co、Cu、Mo、Ni、Zr、Tb 等元素。 NdFeB 物相的晶体结构如图 3 所示,为典型的八面体结构,每一个结构单元由 4 个 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 分子组成,总共有 68 个原子,分别为 8 个原子 Nd、56 个 Fe 原子以及 4 个 B 原子,其中 Nd 原子占据 4f 和 4g 两个晶位,B 原子占据 4g 晶位^[10];钕铁硼磁体中的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物基体使得稀土原子与其他金属原子之间紧密结合形成金属键,熔点高达 1 458 K,使得该结构非常稳定,导致普通的磨选、浮选等选矿工艺难以高效回收其所蕴藏的稀土元素^[11-13]。

下方法:①直接回收工艺;②湿法冶金方法;③火法冶金工艺;④湿法和火法联合工艺;⑤新型回收工艺。

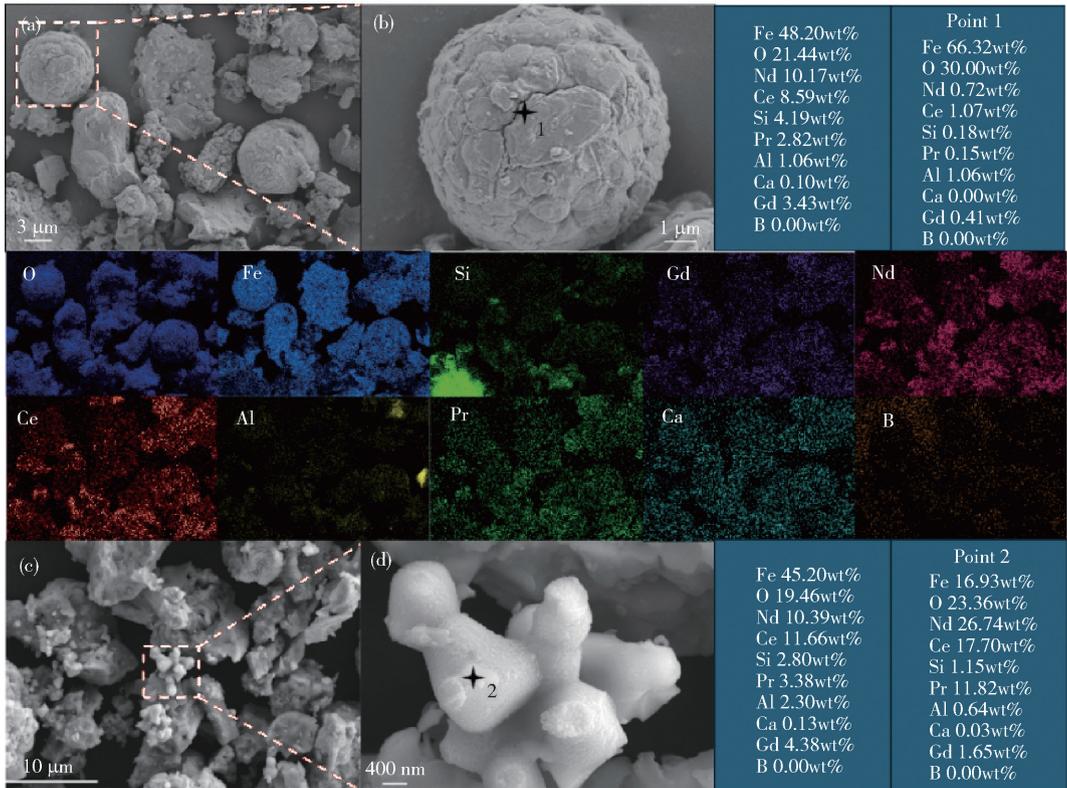


图2 消磁处理后钕铁硼磁体废料 SEM 图
Fig.2 SEM image of NdFeB magnet scrap

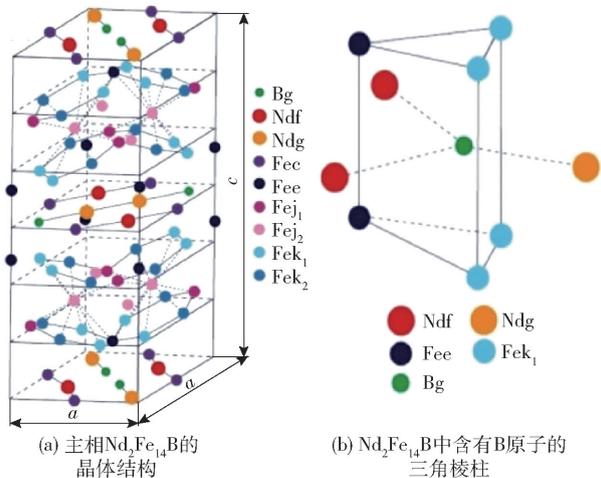


图3 钕铁硼磁体晶体结构^[14]

Fig.3 Crystal structure of the main phase $Nd_2Fe_{14}B$ ^[14]

2.1 直接回收工艺

针对风力涡轮机、混合动力和电动汽车等大型设备中易于分离的大型磁体,由于其结构相对完整,因此可以采用直接回收工艺处理,主要流程如图4

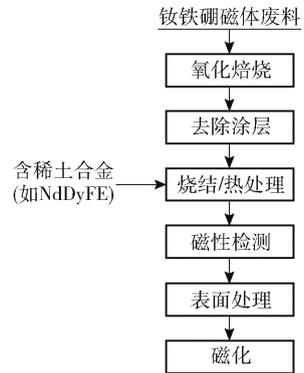


图4 直接回收工艺流程图

Fig.4 Direct recovery process flow chart

所示。其中氧化焙烧、去除涂层、烧结、磁性检测、表面涂层、磁化等步骤是直接回收工艺的核心环节;焙烧的目的是让新加入的稀土合金能够充分熔于钕铁硼磁体废料中。Zakotnik 等^[15]曾通过在钕铁硼磁体废料中直接加入 NdDyCuFe 合金制备新的磁体,使新磁体的矫顽力得到了进一步的提高(>2 000 kA/m),该方法可以减少反应流程,降低生产成本,对回收钕铁硼磁体综合利用有巨大经济价值。

直接回收工艺具有能耗低、化学品用量少、环境友好的优势,成为较为经济的钕铁硼磁体废料回收工艺,但该工艺仅适用于结构保存相对完整的钕铁硼磁体废料,对于杂质含量高的粉末状废料无法进行回收^[16]。

2.2 湿法回收工艺

2.2.1 全溶法

全溶法一般采用盐酸为溶剂,在严格控制 pH 值及稀土浓度的条件下将废料中的稀土元素及金属铁全部溶解为离子状态,然后通过除铁、萃取分离等工序得到稀土氧化物,因此也被称为萃取法^[17-18],其典型工艺流程如图 5 所示。全溶法主要工序包括酸溶解、氧化、萃取分离、沉淀、氧化焙烧等。该工艺流程各阶段衔接紧凑,没有繁杂化学处理,自动化程度高,产品质量稳定,回收率高,不产生新的污染。

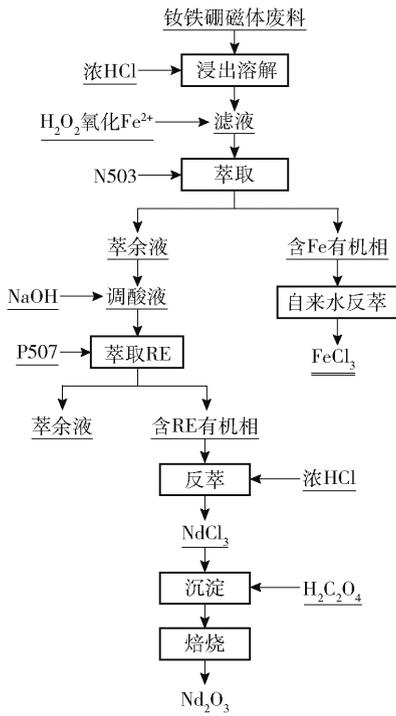
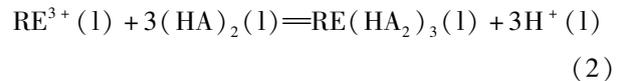
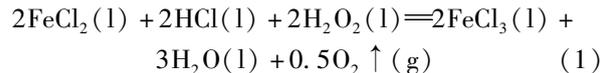


图 5 全溶法回收工艺流程图

Fig. 5 Flow chart of the recovery process by total dissolution method

陈锦云等^[19]以盐酸作为溶剂,在溶液 pH 值为 2.0~2.5 的条件下,将钕铁硼磁体废料中的元素全部溶解为离子,再用 H_2O_2 将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} , 涉及到的方程见式 (1)~(2); 进而利用 N503 萃取 Fe^{3+} , 萃取 Fe^{3+} 后用 P507 萃取稀土, 得到的稀土的有机相进行分段反萃, 得到纯度大于 99% 的稀土氧

化物,。Tian 等^[20]采用盐酸作为浸出剂溶解钕铁硼废料,之后再利用酒石酸作为螯合剂来提取废料中的稀土元素,在最佳条件下稀土的提取效率高达 90% 以上。Liu 等^[21]同样通过全溶法探索出一种采用草酸溶解钕铁硼磁体废料提取稀土元素的新工艺,结果表明在草酸浓度 2 mol/L、固液比 60 mg/L、溶解温度 90 °C、溶解时间 6 h 的条件下,废料中 Fe 浸出率为 93.89%,稀土草酸盐沉淀率为 93.17%,得到的稀土草酸盐通过高温焙烧形成稀土氧化物,可以直接用于制备稀土合金。



全溶法可有效提取钕铁硼磁体废料中的稀土和铁等元素,但此方法耗酸量较大,会加大后续除铁时碱的使用量,从而导致二次废液量增加。

2.2.2 盐酸优溶法

盐酸优溶法能够有效解决全溶法耗酸量大的问题,该工艺主要包括氧化焙烧、分解除杂、萃取分离、沉淀灼烧 4 个过程^[22],其流程如图 6 所示。其原理是严格控制工艺条件,让钕铁硼磁体废料中的稀土氧化物在盐酸溶液中选择性优先溶解。此方法使用酸量较少,且萃取液可实现晶型碳酸稀土沉淀^[23],产生废水相对较少。Wang 等^[24]采用盐酸优溶法回收钕铁硼磁体废料中的稀土元素,首先通过氧化焙烧将稀土转化为氧化物,分次加入盐酸盐调整 pH 值使稀土氧化物转化为稀土氯化物优先溶解进入溶液,而氧化铁则成为熔渣,从而将稀土氧化物与氧化铁分离。将含稀土氯化物的溶液通过萃取分离制得单一的稀土氯化物,最后加入沉淀剂草酸,得到稀土草酸盐沉淀,在 1 273 K 下对沉淀物进行焙烧得到钕氧化物,稀土回收率可达 99%。刘明清等^[25]先将钕铁硼废料在回转窑氧化焙烧转型,然后采用盐酸优溶法从钕铁硼废料中提取稀土元素,结果显示稀土回收率达 95% 以上,纯度可达 99%,目前该工艺已逐渐得到推广。

2.2.3 复盐沉淀法

肖荣辉^[26]于 2001 年提出从钕铁硼磁体废料中提取稀土元素的复盐沉淀法,其流程如图 7 所示。整个工艺通过使用硫酸来溶解氧化焙烧后的钕铁硼废料,然后在较高温度下加入硫酸钠与稀土元素反

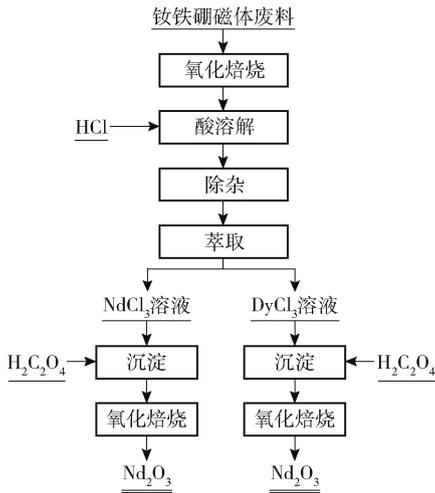
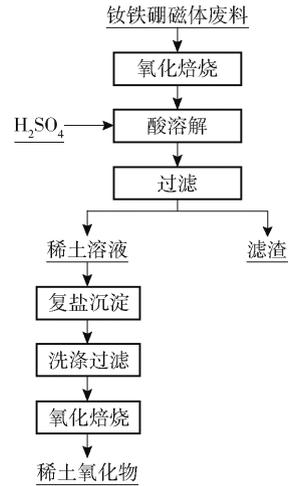
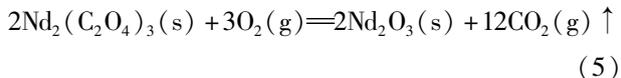
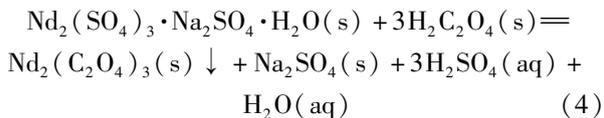
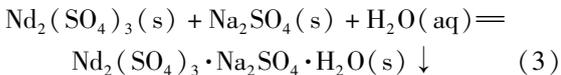
图6 盐酸优溶法回收工艺流程图^[22]Fig. 6 Schematic diagram of the process of hydrochloric acid solution^[22]

图7 复盐沉淀法回收工艺流程图

Fig. 7 Double salt precipitation recovery process flow chart

应^[27],形成稀土复盐沉淀,然后再加碱转化,草酸沉淀稀土,最后灼烧得到稀土氧化物^[28],涉及反应见式(3)~(5)。唐杰等^[29]通过硫酸溶解、稀土沉淀、NaOH溶解和灼烧得到Nd₂O₃,结果表明采用硫酸复盐沉淀法稀土元素沉淀比较完全,所得产品纯度较高且Nd₂O₃的回收率可达82%以上。许涛等^[30]根据废料中所含元素的化学性质,选择采用2 mol/L的硫酸溶解钕铁硼磁体废料,硫酸钠与硫酸稀土在一定条件下能生成稳定的难溶稀土硫酸钠复盐等,然后通过高温分解得到纯度较高的氧化钕、氧化镨及氧化钆。



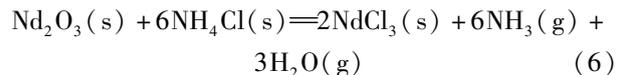
2.3 火法回收工艺

火法回收工艺克服了湿法回收工艺耗酸量大和对设备腐蚀严重的问题。由于其操作流程相对较短,工艺难度小,因而适合大规模操作。但火法回收工艺耗能较高,稀土元素回收率相对低于湿法冶金工艺。

2.3.1 选择性氯化法

选择性氯化法又称氯化法,是典型的火法回收

工艺。氯化法原理是根据钕铁硼磁体废料中不同元素与氯亲和力的差异,以及各元素所形成氯化物性质不同,从而实现稀土与金属铁分离。Uda^[31]曾采用氯化法提取钕铁硼磁体废料中的稀土,流程如图8所示。试验过程中以FeCl₂为氯化剂,活性炭为还原剂,在1073 K下加热12 h,结果表明使用此方法稀土回收率为95.9%,产品纯度可达99.2%;得到的稀土氯化物通过热水解反应转化为相应的氧化物,反应过程产生的HCl可将金属铁选择性氯化形成FeCl₂。该工艺原则上不产生任何有毒污染物和废水。Shirayama等^[32]开发了一种从钕铁硼磁体废料中提取稀土元素的高效回收工艺,将NdFeB磁铁废料在1273 K熔融氯化镁中反应3~12 h,大约80% Nd和Dy被成功提取到熔融的MgCl₂中,留下固体Fe-B合金,通过固液分离将固态Fe-B合金从MgCl₂熔盐中去除。Itoh等^[33]采用NH₄Cl为氯化剂从钕铁硼磁体废料中提取稀土元素,在573 K下选择性氯化3 h,废料中Nd₂Fe₁₄B主相中稀土元素被氯化为稀土氯化盐,在最优条件下稀土的回收率达90%以上,该方法所涉及反应见式(6)。



2.3.2 渣金溶分法

渣金溶分法回收钕铁硼磁体废料中的稀土元素是利用稀土元素和铁元素之间氧亲和力差别和碳的还原性,使其中稀土元素被选择性氧化为稀土氧化

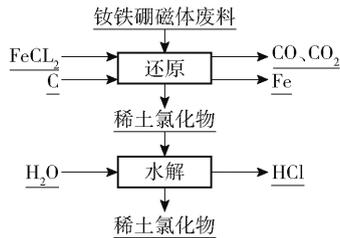


图8 以 FeCl_2 为氯化剂采用氯化法回收钕铁硼磁体废料工艺流程^[31]

Fig. 8 Process flow of NdFeB magnet scrap recovery by chlorination method using FeCl_2 as chlorinating agent^[31]

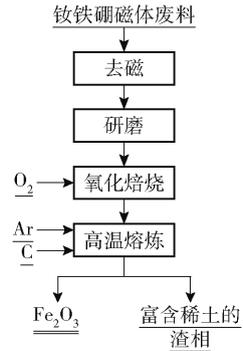
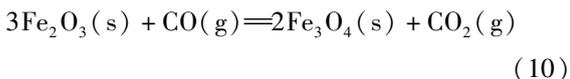
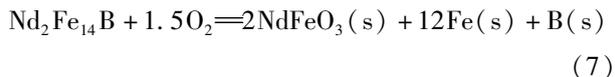


图9 渣金溶分法试验流程图

Fig. 9 Flow chart of the slag gold melting method

物,而铁元素仍然以金属形式存在的一种回收方法^[32]。主要工艺路线为首先将钕铁硼废料机械粉碎为合金粉末,然后在空气条件下,利用马弗炉加热,使材料中所有元素转变为对应的氧化物,使用碳还原上述氧化物,在还原过程中通过控制还原条件,氧化铁被还原为金属铁,而稀土氧化物由于很难被还原,而以渣相存在^[33]。渣金溶分法避免使用酸和卤化物,因此认为是比其他回收技术更为环保的方法^[34]。Stopic 和 Chung 等^[35-36]采用渣金溶分法回收钕铁硼磁体废料中稀土元素,流程如图9所示;该方法以空气中的氧气为氧化剂对磁体废料进行氧化,石墨坩埚作为接触材料为还原反应提供碳源, Nd-Fe-B 三元相图相图为基础确定冶炼温度,通过火法冶炼,将磁体分离成金属相和富稀土氧化物的渣相,涉及到的化学反应见式(7)~(10);结果显示,在1400℃时金属相中Nd、Pr和Dy的分离效率分别可达到96.9%、97.2%和95.8%;但是此种方法需要在高温下进行,且一般大于1000℃,反应过程会产生 CO_2 和 CO ,对环境造成一定的破坏。

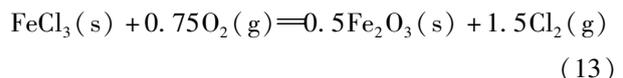
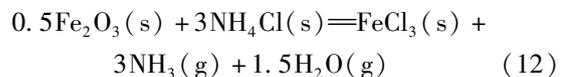
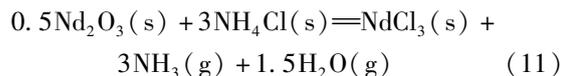


2.4 湿法和火法联合工艺

湿法和火法联合工艺克服了湿法回收工艺耗酸量大、产生废水多,火法冶金工艺耗能大、产生废气多的问题。该方法是利用易分解的金属硫酸盐或金属氯化盐在高温下分解气体的特性将稀土元素转化

为稀土硫酸盐或稀土氯化盐。根据稀土和金属铁对应的盐类的热力学差异来分离稀土元素与金属铁^[37]。

Liu 等^[9]开发了一种湿法和火法冶金相结合的硫化焙烧回收工艺,流程如图10所示;试验过程采用腐蚀性较小且低温下易于分解的硫酸铵进行两段硫化焙烧,将钕铁硼磁体废料中稀土元素转化为稀土硫酸盐,金属铁转化为 Fe_2O_3 ,然后根据焙烧产物在水中溶解性不同,通过水浸处理从钕铁硼磁体废料中提取稀土元素;焙烧过程中产生的废气,如 NH_3 、 SO_2 和 SO_3 被回收并重新应用于制备 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$,整个流程避免使用酸,且无废气产出,具有相当大的环境和经济优势。Kumari 等^[38]采用氯化焙烧-水浸工艺,以 NH_4Cl 为氯化剂对钕铁硼废料进行氯化焙烧,废料中的稀土元素以氯化盐的形式存在,金属铁以氧化物的形式存在,根据稀土氯化盐与氧化铁在水溶液中的溶解性不同进行湿法水浸处理,成功从废料中提取出稀土元素;在最佳条件下,稀土元素的浸出率可达98%以上,该方法所涉及的反应见式(11)~(13)。



2.5 新型回收工艺

近年来,国内外诸多科研工作者针对钕铁硼废料回收进行了大量研究,提出了诸多新型回收工艺,主要包括钙还原扩散法、微波法、氢爆法等^[39-41]。

A. Saguchi 等^[42]提出钙还原扩散工艺,该方法

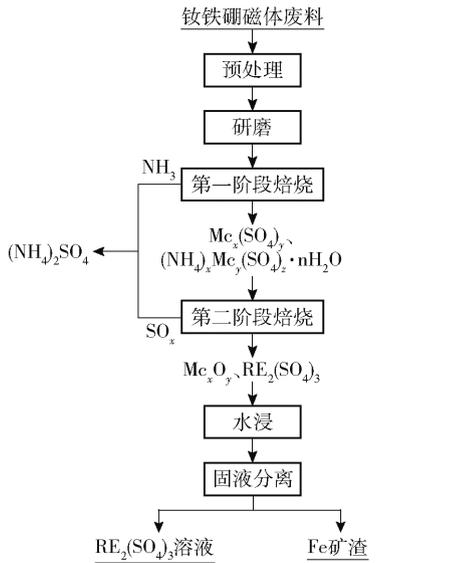
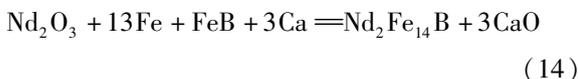


图 10 两级硫酸铵焙烧工艺从钕铁硼废料中选择性地回收稀土元素的流程图

Fig. 10 Proposed flowsheet for the selective recovery of REEs from NdFeB sscrap materials by a two-stage ammonium sulfate roasting process

以钙、氢化钙或其混合物为还原剂,将铁、铁硼或稀土化合物还原为单质金属钕,并进一步与铁、硼相互扩散得到钕铁硼合金,其流程如图 11 所示;流程主要包括氧化焙烧除碳、钙还原除氧、压实、感应熔炼等过程,涉及到的反应见式(14);回收的钕铁硼合金可以进入感应熔炼作为生产烧结钕铁硼磁体的母合金原料。钙还原扩散法工艺可以直接以稀土氧化物为原料,且具有成本低、流程短、能耗低等优势。北京工业大学的徐海波^[43]以 CaH₂还原剂开发出利用钕铁硼磁体废料制备再生磁粉的新工艺,回收的磁粉通过掺杂富稀合金 Nd₄Fe₁₄B 和高剩磁合金 Nd₂Fe₁₄B 粉末,制备了高性能的再生烧结钕铁硼磁体。Itoh 等^[44]采用钙还原扩散法将钕铁硼磁体废料与金属钙在 900 ~ 1 100 °C 氩气气氛下进行钙还原扩散反应,所得粉未经洗涤去除钙金属后与环氧树脂混合制成再生磁体,实现了钕铁硼磁体废料回收再利用的过程,为钕铁硼废料的回收提供了新思路。



微波法是回收废弃稀土资源的有效方法之一,该方法利用微波辐射来富集钕铁硼磁体废料中铁

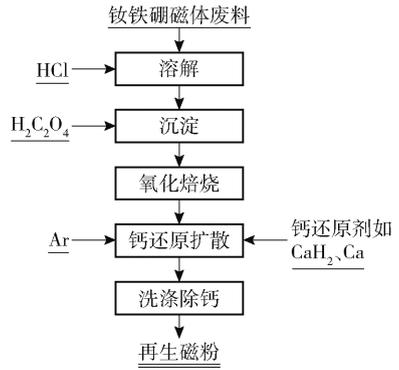


图 11 钙还原扩散法回收钕铁硼磁体废料流程图

Fig. 11 Flow chart of NdFeB magnet sscrap recovery by calcium reduction diffusion method

相,并提高稀土回收率。Tanvar 等^[45]采用微波法从钕铁硼磁体废料中提取稀土,研究发现,采用浸出和沉淀的方法处理微波辐射过的废料,钕和镧氧化物回收率为 56%,纯度超过 98%,铁则以氧化铁的形式存在,流程如图 12 所示;该方法流程简单,且能耗较低、无污染,研究结果为采用微波处理钕铁硼磁体废料提供了支持。宋金桥等^[46]采用微波在加热条件下络合分解包头混合稀土精矿,探索包头稀土精矿在微波条件下的浸出规律,确定了最佳的反应条件及元素迁移方向;结果表明,混合稀土精矿中的氟碳铈矿几乎全部被分解。

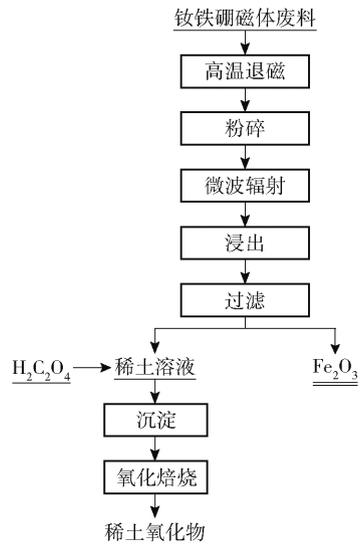
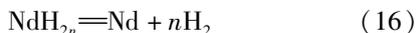


图 12 微波法回收钕铁硼磁体废料流程图^[45]

Fig. 12 Flow chart of NdFeB magnet sscrap recovery by microwave method^[45]

氢爆法(HD)是基于NdFeB化合物吸氢后易引起晶界断裂的原理展开的针对性研究,研究人员通过将钕铁硼废料置于H₂的气氛中,使细小稀土颗粒从材料中脱离形成均质金属粉末,该方法适用于电子产品中的块状钕铁硼废料^[47],主要流程为气流粉碎、加压、真空烧结等,涉及的反应见式(15)~(16)。使用氢爆法一方面可以通过脱氢过程制备再生粘结磁体或热压磁体;另一方面,可以通过脱氢、磨粉、取向压型、烧结和回火制备再生烧结磁体。Sheridan等^[48]曾采用使用氢爆法工艺对钕铁硼磁体废料进行回收,并成功得到各向异性粉末,为钕铁硼磁体废料绿色高效回收提供了新思路。



上述新型回收方法为钕铁硼磁体废料的回收开辟了新道路,但仍处于试验室阶段,离工业应用距离尚远,在后续的工艺开发过程中需要综合考虑稀土元素收率、操作成本、流程能耗、环境影响等因素。

2.6 不同回收工艺的对比

目前,国内主要利用湿法冶金工艺对钕铁硼磁体废料进行回收,国外主要利用火法冶金工艺对稀土进行回收^[12],不同回收工艺所对应的优缺点见表2。

3 全球主要回收企业

根据美国地质调查局(USGS)公布数据显示,全世界每年消耗的稀土大约在14~16万t之间(以REO计)^[49],全球大约26400t的稀土氧化物被用于钕铁硼磁体市场,在所有的稀土氧化物消耗量中

占比最大,但却有极少量稀土被回收。目前全球主要回收钕铁硼磁体废料的企业分布及基本信息见表3,国外排名靠前的钕铁硼磁体回收企业主要有加拿大Geomega resources inc、美国REEcycl、法国Rhodia SA、日本日立金属公司等。中国稀土行业协会对国内稀土废料回收企业进行了调研,调查结果显示,全国主要稀土废料综合回收企业共有56家^[50],从企业分布情况来看,主要分布在江西、江苏、内蒙古。国内主要的稀土回收企业有赣州晨光稀土新材料有限公司、江苏华宏科技股份有限公司、中稀天马新材料科技股份有限公司等。

表2 钕铁硼磁体废料回收工艺优缺点

Table 2 Advantages and disadvantages of NdFeB magnet scrap recycling process

| 回收工艺 | 优点 | 缺点 |
|-----------|----------------------|---|
| 直接回收工艺 | 不产生废物、能源投入少、对环境友好 | 适用于大型易获得的磁铁 易产生废酸废碱,造成二次污染、工艺步骤繁杂、消耗大量化学药品 |
| 湿法冶金工艺 | 适用于所有类型的磁铁、易于大规模生产 | 操作流程相对较短、工艺难度小、不产生废酸和废水、适合大规模操作 |
| 火法冶金工艺 | 能源投入较少、化学药品消耗少 | 耗能高、产生大量的固体废物 |
| 湿法和火法联合工艺 | 能源输入较少、不产生废物、化学药品消耗少 | 易产生的有毒气体 |
| 新型回收工艺 | | 不适用于混合碎屑废料 |

表3 钕铁硼回收企业的基本信息

Table 3 Basic information of NdFeB recycling corporation

| 企业名称 | 国家 | 主要回收产品 | 生产产品 | 年产量 |
|-----------------------|-----|-------------------|---|-------------------|
| Geomega resources inc | 加拿大 | 磁体生产过程的废料以及报废磁铁 | 稀土氧化物 | — |
| REEcycle | 美国 | 重点回收钕铁硼磁体 | 含稀土元素的浓缩物 | — |
| Rhodia SA | 法国 | 主要回收用于电动汽车和硬盘中的磁体 | 稀土元素浓缩萃取液 | — |
| 日立金属公司 | 日本 | 钕铁硼磁体废料 | 磁性应用部件、显示屏、计算机和半导体集成电路器件 | — |
| 赣州晨光稀土新材料有限公司 | 中国 | 钕铁硼废料及荧光粉废料 | 单一稀土金属、混合稀土金属以及稀土合金生产 | 年处理1万t钕铁硼废料 |
| 江苏华宏科技股份有限公司 | 中国 | 钕铁硼废料、荧光粉废料 | 生产高纯度稀土氧化物以及稀土永磁材料(烧结钕铁硼磁钢毛坯产品和烧结钕铁硼磁钢成品) | 年产能3000t |
| 中稀天马股份有限公司 | 中国 | 钕铁硼磁体废料 | 主要产品为镨钕、钆、铽、镝、铈等稀土氧化物及稀土金属 | 钕铁硼废料年处理能力达10000t |

4 总结与展望

稀土为不可再生资源,并且在采矿和新材料深加工过程中会产生大量的废物,造成环境污染和资源浪费,所以稀土回收工作已迫在眉睫。通过火法、湿法和直接回收的冶金工艺回收废弃钕铁硼磁体可以获得高附加值的稀土化合物,符合国家发展循环经济的产业政策。但传统的单一湿法和火法冶金工艺具有产生废酸、废水,且耗能高的缺陷,新型创新工艺还处于研究和开发阶段,未进行大规模产业化生产,为解决当前钕铁硼磁体废料回收工艺存在的主要问题,未来钕铁硼废料回收技术的开发还应着重考虑以下几个方面。

1)实时调整稀土资源回收政策,规范行业标准。尽管当前我国已出台相关支持稀土回收的政策,但随着国内外形势不断变化,废弃稀土资源回收利用的产业结构、发展规划等也须不断做出调整。政府应该在不同时期,针对稀土资源回收政策作出适时调整,以提高稀土行业及社会对稀土回收的重视程度。随着“碳达峰和碳中和”等节能减排政策推行,对钕铁硼废料回收工艺的环保要求也日益提高,但目前有关稀土资源回收的行业标准尚未规范,国家应出台针对性的政策及建议,从国家、行业、企业层面形成一体的行为指南,使稀土回收产业朝着有序的方向发展。

2)钕铁硼废料中高附加值回收过程副产品的无害化处理与有价金属的协同回收。尽管目前有大量钕铁硼磁体废料回收稀土元素技术,但其面临的资源环境问题仍非常突出,依然存在含盐废水产生量大、稀土元素提取率不高、反应能耗高等问题。此外,钕铁硼磁体废料作为典型的二次资源,除了含有稀土金属 Nd、Pr、Dy 之外,同时也蕴含大量的 Fe、Al、Cu 等金属。因此,未来钕铁硼废料回收工艺的开发在回收 Nd 的同时,仍需加大其他有价金属元素的协同回收。

3)开发数据完整精确的钕铁硼磁体反应的热力学数据库。吉布斯自由能、相图、溶解度等热力学信息对钕铁硼磁体回收工艺中温度、气氛等参数设计至关重要,而目前国内外针对钕铁硼磁体废料参与化学的反应热力学性质的研究均不充分。为了保持我国在稀土产业的领先地位,必须加快与钕铁硼磁体相关热力学数据库的开发进程。此外,针对钕

铁硼磁体焙烧过程的氧化物、硫化物烧体系、浸出的水溶液体系和酸碱体系等热力学性质如溶解度、电位-pH图、优势区域图等的研究,对于全面优化从钕铁硼磁体废料提取高附加值稀土元素工艺参数均具有重要的指导意义。

[参考文献]

- [1] 2014年度中国稀土行业运行报告[J]. 稀土信息,2015,4: 14-17.
China Rare Earth Industry Operation Report 2014[J]. China Rare Earth Information,2015,4: 14-17.
- [2] YANG Yongxiang, WALTON Allan, SHERIDAN Richard, et al. REE Recovery from End-of-Life NdFeB Permanent Magnet Scrap: A Critical Review[J]. Journal of Sustainable Metallurgy, 2016, 3(1): 122-149.
- [3] KAMRAN Mashaal, RAUGEI Marco, HUTCHINSON Allan. Critical elements for a successful energy transition: A systematic review[J]. Renewable and Sustainable Energy Transition, 2023, 4.
- [4] 左更. 我国稀土行业现状分析与建议[J]. 冶金经济与管理, 2023, (6): 4-8.
ZUO Geng. Metallurgical economy and management [J]. Metallurgical economy and management, 2023, (6): 4-8.
- [5] 伍天华,高永涛,宋振,等. 稀土尾矿资源综合利用研究现状及展望[J/OL]. 中国稀土学报, 2024: 1-39.
WU Tianhua, GAO Yongtao, SONG Zhen, et al. Comprehensive utilization of rare earth tailings resources: A review [J/OL]. Journal of Rare Earths, 2024: 1-39.
- [6] 2018年稀土行业整体运行报告[J]. 稀土信息,2019,(5): 12-17.
China Rare Earth Industry Operation Report 2018[J]. China Rare Earth Information,2019,(5): 12-17.
- [7] HABIB Komal, WENZEL Henrik. Exploring rare earths supply constraints for the emerging clean energy technologies and the role of recycling[J]. Journal of Cleaner Production, 2014, 84(1): 348-359.
- [8] 王媛,张雅楠. 中西方稀土政策演变及启示[J]. 对外经贸, 2020,(8): 6-8.
WANG Yuan,ZHANG Yanan. The Evolution of Rare Earth Policy of China and Western Countries and its Enlightenment [J]. Foreign Economic Relations & Trade,2020,(8): 6-8.
- [9] LIU Fupeng, CHEN Feixiong, WANG Longjun, et al. Selective separation of rare earths from spent Nd-Fe-B magnets using two-stage ammonium sulfate roasting followed by water leaching[J]. Hydrometallurgy, 2021,203(5): 105626.
- [10] 孔梦燃,田晓,王瑜,等. 烧结钕铁硼磁体的组织结构及合金成分优化研究进展[J]. 材料导报,2023, 37(S1): 321-329.
KONG Mengran,TIAN Xiao,WANG Yu,et al. Research Progress on Microstructure and Alloy Composition Optimization of Sintered

- Nd-Fe-B Magnets, *Materials Review*, 2023, 37 (S1): 321 - 329.
- [11] 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 - 2): 189 - 193.
- [12] 杨凯. 烧结钕铁硼磁体稀土资源的综合利用及热稳定性研究 [D]. 太原理工大学, 2022.
- YANG Kai. Thermal stability and comprehensive utilization of rare earth resources in sintered NdFeB magnets [D]. *College of Material Science and Engineering*, 2022.
- [13] 付利雯, 汪金良, 雷翔, 等. 钕铁硼废料资源化回收利用研究进展 [J]. *有色金属科学与工程*, 2020, 11 (1): 6.
- FU Liwen, WANG Jinliang, LEI Xiang, et al. Research progress on the recycling and utilization of Nd - Fe - B wastes [J]. *Nonferrous Metals Science and Engineering*, 2020, 11 (1): 6.
- [14] SAXMAN D. DOE Critical Materials Strategy [J]. *Power Sources and Advanced Vehicle Progress*, 2012: 1.
- [15] ZAKOTNIK M, TUDOR C. Commercial-scale recycling of NdFeB-type magnets with grain boundary modification yields products with ‘designer properties’ that exceed those of starting materials [J]. *Waste Management*, 2015, 44: 48 - 54.
- [16] OPOKU E O, KHAN Hiba, et al. Rare Earth Magnet Recycling Via Liquid Magnesium Leaching and Distillation. *Rare Metal Technology*, 2024.
- [17] ELLIS T W, SCHMIDT F A, JONES L L. Methods and opportunities in the recycling of rare earth based materials [J], 1994.
- [18] DUDARKO O, KOBYLINSKA N, KESSLER V, et al. Recovery of rare earth elements from NdFeB magnet by mono and bifunctional mesoporous silica: Waste recycling strategies and perspectives. *Hydrometallurgy*, 2022, 210 (4): 105855.
- [19] 陈云锦. 全萃取法回收钕铁硼废渣中的稀土与钴 [J]. *中国资源综合利用*, 2004 (6): 10 - 12.
- CHEN Yunjin. Recovery of rare earths and cobalt from NdFeB slag by total extraction method [J]. *China Resources Comprehensive Utilization*, 2004 (6): 10 - 12.
- [20] TIAN Yilan, LIU Zhongwu, ZHANG Guoqing. Recovering REEs from NdFeB wastes with high purity and efficiency by leaching and selective precipitation process with modified agents [J]. *Journal of Rare Earths*, 2019, 37 (2): 205 - 210.
- [21] LIU Qingsheng, TU Tao, GUO Hao, et al. High-efficiency simultaneous extraction of rare earth elements and iron from NdFeB waste by oxalic acid leaching [J]. *Journal of Rare Earths*, 2021, 39 (3): 323 - 330.
- [22] 王毅军, 刘宇辉, 翁国庆, 等. 盐酸优溶法回收 NdFeB 废料中稀土元素的研究与生产 [J]. *稀有金属与硬质合金*, 2007, 35 (2): 4.
- WANG Yijun, LIU Yuhui, WENG Guoqing, et al. Study and Practice of Selective Dissolution with HCl for the Recovery of RE Elements from NdFeB Scrap [J]. *Rare Metals and Cemented Carbides*, 2007, 35 (2): 4.
- [23] 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, (4): 195 - 197.
- WANG Yijun, LIU Yuhui, GUO Junxun. Recovery of Rare Earth Metals From NdFeB Waste Materials Using Hydrochloric Acid [J]. *Hydrometallurgy*, 2006, (4): 195 - 197.
- [24] 王毅军, 郭军勋. 晶型碳酸镨钕沉淀制备工艺的研究 [J]. *稀有金属与硬质合金*, 2003, (2): 12 - 14.
- WANG Yijun, GUO Junxun. Study of Preparation Process for Crystalline Promethium-neodymium Carbonate [J]. *Rare Metals and Cemented Carbides*, 2003, (2): 12 - 14.
- [25] 刘名清. NdFeB 废渣中回收稀土的探讨 [J]. *科技资讯*, 2009, (21): 131.
- LIU Mingqing. Discussion on the Recovery of Rare Earths from NdFeB Waste Slag [J]. *Science & Technology Information*, 2009, (21): 131.
- [26] 肖荣晖. 钕铁硼生产中废料的回收及利用 [J]. *有色冶炼*, 2001: 23 - 25.
- XIAO Ronghui. Recovery and Utilization of Waste from Neodymium Ferroboron Production [J]. *Non-Ferrous Smelting*, 2001: 23 - 25.
- [27] 栗健茹, 徐存英, 卢精灵, 等. 从废钕铁硼中湿法回收稀土研究进展 [J], *湿法冶金*, 2022, 41 (2): 97 - 103.
- LI Jianru, XU Cunying, LU Jingling, et al. Research Progress on Recycling of Rare Earth Elements From NdFeB Waste [J]. *Hydrometallurgy of China*, 2022, 41 (2): 97 - 103.
- [28] YU Guisu, NI Shuainan, GAO Yun, et al. Recovery of rare earth metal oxides from NdFeB magnet leachate by hydrophobic deep eutectic solvent extraction, oxalate stripping and calcination [J]. *Hydrometallurgy*, 2024, 223 (5): 106209.
- [29] 唐杰, 魏成富, 赵导文, 等. 烧结钕铁硼废料中 Nd₂O₃ 的回收 [J]. *稀有金属与硬质合金*, 2009, 37 (1): 4.
- TANG Jie, WEI Chengfu, ZHAO Daowen, et al. Nd₂O₃ Recovery from Sintered NdFeB Scrap [J]. *Rare Metals and Cemented Carbides*, 2009, 37 (1): 4.
- [30] 许涛, 李敏, 张春新. 钕铁硼废料中钕、镨及钴的回收 [J]. *稀土*, 2004, (2): 31 - 34.
- XU Tao, LI Min, ZHANG Chunxin. Reclamation of Nd, Dy and Co Oxides from NdFeB Scrap [J]. *Chinese Rare Earths*, 2004, (2): 31 - 34.
- [31] TETSUYA Uda. Recovery of Rare Earths from Magnet Sludge by FeCl₂ [J]. *Materials Transactions*, 2002, 43 (1): 55 - 62.
- [32] 栗健茹, 徐存英, 卢精灵, 等. 废旧钕铁硼火法回收现状及进展 [J]. *矿冶*, 2022, 31 (1): 61 - 69.
- LI Jianru, XU Cunying, LU Jingling, et al. Research situation and advances in pyrometallurgical recovery of waste NdFeB [J]. *Mining and Metallurgy*, 2022, 31 (1): 61 - 69.
- [33] 卞玉洋. 从钕铁硼废料中回收稀土元素的新工艺研究 [D]. 上海大学, 2016.
- BIAN Yuyang. Development of Novel Processes on the Recovery

- of Rare Earth Elements from NdFeB-based Permanent Magnet Wastes[D]. Shanghai University, 2016.
- [34] NISHIHAMA S, ITO H, and YOSHIZUKA K: Rare Earths, 2010; 200 – 201.
- [35] CHUNG Hanwen, STOPIK Srecko, EMIL-KAYA Elif, et al. Recovery of Rare Earth Elements from Spent NdFeB-Magnets: Separation of Iron through Reductive Smelting of the Oxidized Material (Second Part) [J]. Metals, 2022, 12(10): 1615.
- [36] STOPIK Srecko, CHUNG Hanwen, et al. Recovery of Rare Earth Elements through Spent NdFeB Magnet Oxidation (First Part) [J], Metals, 2022, 12(9): 1464.
- [37] KGOMOTSO M C, XOLISA G C, SEHLISELO N, et al. Investigations into the extraction of rare earth elements from Zandkopsdrift ore using the sulfation roasting process [J]. Minerals Engineering, 2023, 191(7): 107902.
- [38] KUMAARI A, RAJ R, RANDHAWA N S, et al. Energy efficient process for recovery of rare earths from spent NdFeB magnet by chlorination roasting and water leaching [J]. Hydrometallurgy, 2021, 201(3): 105581.
- [39] 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.
LI Shijian, CUI Zhenjie, LI Wentao, et al. Technical Actuality and Prospect of NdFeB Waste Recycling [J]. Materials Reports, 2021, 35(3): 3001 – 3009.
- [40] 强文江, 汤虹, 孙爱芝. HD 处理烧结磁体制备各向异性 NdFeB 磁粉[J]. 北京科技大学学报, 2004, (3): 285 – 288.
QIANG Wenjiang, TANG Hong, SUN Aizhi. Manufacture of Anisotropic NdFeB Powders Process from Sintered Magnets by HD [J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2004, (3): 285 – 288.
- [41] ZAKOTNIK M, HARRIS I, WILLIAMS A. Multiple recycling of NdFeB-type sintered magnets [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 469(1): 314 – 321.
- [42] ASABE K, SAGUCHI A, TAKAHASHI W, et al. Recycling of rare earth magnet scraps part I carbon removal by high temperature oxidation [J]. Materials Transactions, 2001, 42(12): 2487 – 2491.
- [43] 徐海波. 烧结钕铁硼油泥废料再生新技术及机理研究[D]. 北京工业大学, 2022.
XU Haibo. Study on New Technology and Mechanism of Regeneration of Sintered Nd-Fe-B Sludge waste [D]. Beijing University of Technology, 2022.
- [44] ITOH M, MASUDA M, SUZUKI S, et al. Recycle for Sludge Scrap of Nd-Fe-B Sintered Magnet as Isotropic Bonded Magnet [J]. Journal of Rare Earths, 2004, (1): 168 – 171.
- [45] TANVAR H, KUMAR S, DHAWAN N. Microwave Exposure of Discarded Hard Disc Drive Magnets for Recovery of Rare Earth Values [J]. JOM, 2019, 71(7): 2345 – 2352.
- [46] 宋金桥, 张晓伟, 张子木, 等. 包头稀土精矿在微波条件下的络合分解研究 [J]. 中国稀土学报, 2022, 40(5): 844 – 852.
SONG Jingqiao, ZHANG Xiaowei, ZHANG Zimu, et al. Complexation Decomposition of Baotou Rare Earth Concentrate under Microwave Condition [J]. Journal of Rare Earths, 2022, 40(5): 844 – 852.
- [47] SHERIDAN R S, WILLIAMS A J, HARRIS I R, A. Walton. Improved HDDR processing route for production of anisotropic powder from sintered NdFeB type magnets, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2014, 350: 114 – 118.
- [48] SHERIDAN R S, SILLITOE R, et al. Anisotropic powder from sintered NdFeB magnets by the HDDR processing route [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2012, 324(1): 63 – 67.
- [49] U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2024. <https://www.usgs.gov/centers/national-minerals-information-center/rare-earths-statistics-and-information>.
- [50] HARRIS I R, JEWELL G W. Rare-earth magnets: properties, processing and applications-ScienceDirect [J]. Functional Materials for Sustainable Energy Applications, 2012, 663(2): 600 – 639.

Review and perspective of rare earth element recovery process for scrap NdFeB magnets

DONG Jingjing^{1,2}, SHI Junjie^{1,2}, QIU Yuchao^{1,2}, CHEN Dong^{1,2}, HOU Changle^{1,2}, LI Jianzhong^{1,2}

(1. Key Laboratory for Ecological Metallurgy of Multimetallic Mineral (Ministry of Education),

Northeastern University, Shenyang 110819, China;

2. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: Based on the composition and phase characteristics of typical NdFeB magnets, this paper elaborates on the current development status of NdFeB waste recycling processes domestically and internationally. Among these, direct recycling processes demonstrate low energy consumption and environmental friendliness, but they are only applicable to NdFeB magnet waste with relatively intact structures. Hydrometallurgical processes can effectively extract elements such as rare earths and iron from NdFeB magnet waste, yet they involve relatively complex procedures, high acid consumption, and generate secondary acidic and alkaline waste. Pyrometallurgical recycling offers shorter process flows suitable for large-scale operations but suffers from high energy consumption and relatively

low rare earth element recovery rates. Hybrid processes overcome the shortcomings of both hydrometallurgical and pyrometallurgical methods, showing promising application prospects. Future development of NdFeB recycling technologies should focus on addressing existing issues such as resource and environmental pollution while strengthening the establishment of fundamental phase transformation thermodynamics databases and microscopic migration kinetics models for valuable metals. Concurrent efforts should prioritize the high-value recycling of non-rare earth metals, driving the NdFeB recycling industry toward greener, lower-cost, shorter-process, and higher-yield development directions.

Key words: NdFeB magnet waste; recycling process; thermodynamic database; reaction kinetics; green and low-carbon

中铝材料院与华为公司开展深入合作 加快 AI 在先进材料研发领域的应用

2 月 12 日,华为公司 AI 团队应邀到中铝材料院开展数字化技术交流。中铝材料院、中铝科学院相关领导专家及科研人员参加了此次交流研讨,中铝数为视频连线参加。

研讨会上,华为专家黄剑兴博士全面系统地介绍了 AI 技术在材料领域的应用进展以及华为 AI4Material 场景与方案。

参会方围绕 AI + 第一性原理计算、AI + 有限元模拟、AI + 工艺设计及落地、材料数据资源管理与治理等方面展开深入交流,探讨了人工智能技术在中铝材料院、中铝科学院的潜在应用方向,后续将选择若干切入点开展 POC 验证,加快推动 AI 在金属新材料开发中的应用。

近两年来,生成式 AI 技术取得突破后,AI 技术在材料领域的应用已经从材料性能预测、材料结构设计、优化实验等方向朝着预测和生成材料结构的方向发展,国内外 AI 技术公司已相继发布生成式新材料 AI 大模型,代表 AI 加速新材料开发的一种全新范式。

中铝材料院高度重视 AI 技术赋能材料研发领域的工作,积极开展了一系列数字化及 AI 项目,如材料数据库建设、知识库建设、材料数字化研发平台建设等,以及利用机器学习技术进行新型材料的成分设计和工艺优化。中铝材料院联合华为公司、中铝数为,基于视觉大模型成功开发了“金属智眼”金相自动识别分析系统,在中铝集团“坤安”大模型发布会上作为典型应用场景进行了展示。

双方合作中,华为公司深度参与了中铝材料院的 AI 技术开发工作,双方在人工智能技术的应用场景、行业大模型的落地等方面进行了紧密合作。

此次技术交流,不仅为双方在 AI + 材料研发领域的联合探索奠定了坚实基础,更为金属材料行业的未来发展提供了新的思路和方向。未来,双方将持续深化合作,共同推动 AI 技术在材料研发、生产过程质量管控等更多领域的应用,助力金属材料行业的高质量发展。

(资料来源:中国有色金属报)