

废旧稀土金属钕铁硼回收技术研究现状与展望

杨鹏举^{1,2}, 何 杰^{1,2*}

(1. 中国科学院金属研究所, 辽宁 沈阳 110016;

2. 中国科学技术大学 材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110016)

摘 要:稀土是重要的战略资源,也是世界强国资源争夺的核心。磁性材料尤其钕铁硼永磁体在生产制备和使用过程中产生大量废料,我国废旧钕铁硼产量逐年增多,形成了稀土“城市矿山”。研究废旧钕铁硼的回收利用技术,对我国稀土绿色和可持续发展具有重要意义。本文总结了国内外废旧稀土金属钕铁硼各种回收方法,综述了近年来稀土磁性废料回收技术研究进展,并面向保护环境和节约资源及低成本的发展趋势,对废旧稀土金属回收技术进行了展望。

关键词:稀土;稀土回收;废旧稀土金属;稀土磁性材料;钕铁硼

中图分类号:X705

文献标识码:A

文章编号:1004-0277(2024)02-0020-11

稀土是一种不可或缺和再生的战略性关键金属资源,也是制备高新材料的关键基础材料,被誉为“21 世纪的战略元素”^[1]。稀土及其化合物具有异常丰富且独特的光、电、磁、催化、活化等物理和化学特性,广泛应用于清洁能源、航空航天、电动汽车、智能制造以及国防高科技等领域^[2-4]。在众多稀土功能材料中,磁性材料是应用最广泛,同时也是稀土消费量最大的功能材料。稀土磁性材料主要包括稀土永磁、磁致伸缩、磁制冷材料^[5,6]。稀土钕铁硼永磁材料应用最广、产量最大、发展速度最快。我国供应全球钕铁硼 90% 以上的市场,是全球最大的稀土永磁体生产基地^[7,8]。

钕铁硼永磁材料中除钕外还含有镨、铽、镱等其他稀土元素,其稀土元素总含量约占磁体总量的 30%。高性能钕铁硼材料的制备对钕、镨、镱等稀土元素的需求量逐年增加。我国也成为最大的稀土矿进口国,中重稀土价格逐年走高。随着新兴产业的快速发展,中重稀土存在巨大供给缺口,稀土供需矛盾日益显现^[9,10]。稀土回收是解决这一问题的有效途径^[8]。从国内外发展趋势来看,如何实现废旧稀土金属的绿色高效率分离和有价金属综合回收再利用是技术突破的关键。

烧结钕铁硼永磁体是由 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物相和富 Nd 相以及少量富 B 相等组成的合金材料。

收稿日期:2022-01-14

基金项目:国家自然科学基金面上项目(51974288;51774264;52174380);中国科学院科研仪器设备研制项目(YJKYYQ20210012)

作者简介:杨鹏举(1996-),男,宁夏中卫人,博士研究生,主要从事废旧稀土金属资源回收的研究,E-mail:pjyang19s@imr.ac.cn

* 通讯作者:何 杰,研究员,E-mail:jiehe@imr.ac.cn

DOI:10.16533/J.CNKI.15-1099/TF.20240023

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 是主相,晶粒呈多边形,占材料体积分数 80% 以上,其熔点为 1185 ℃。富 Nd 相占材料体积分数的 5% ~ 15%,主要分布于 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相晶粒边界,其中 Nd 含量约为 75% ~ 95% (原子分数)^[11]。稀土元素 Nd 等分布于钕铁硼材料各物相中。钕铁硼磁体中稳定的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 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,难以实现稀土与铁、硼等元素绿色高效率分离。针对此难题,近年来废旧稀土金属的回收技术研究得到了金属回收领域的广泛关注,发展了多种回收方法和工艺路线。本文围绕废旧钕铁硼中稀土元素与铁、硼元素分离的关键科学问题,梳理了国内外钕铁硼的回收方法,综述了废旧稀土金属回收技术研究进展。

1 废旧稀土金属钕铁硼的产生

废旧稀土金属主要来源于产品制备加工过程中产生的废料和产品服役过程中产生的报废料。制备烧结钕铁硼的主要工艺流程为:合金熔炼→氢化→制粉→压型→烧结→加工→电镀→检测→充磁^[12]。在此过程中,尤其是加工环节不可避免产生废料,总废料量可达原料总量的 25% ~ 30%^[13]。烧结钕铁硼永磁材料产品制备加工过程中产生的废料,大多数以原料废料、边角料、残次品和磨削、线切割油泥废料等形式存在^[14]。近年来,随着大量新兴产业不断涌现和高新技术的快速发展,典型的烧结钕铁硼永磁材料的产量逐年增加,如图 1a 所示。

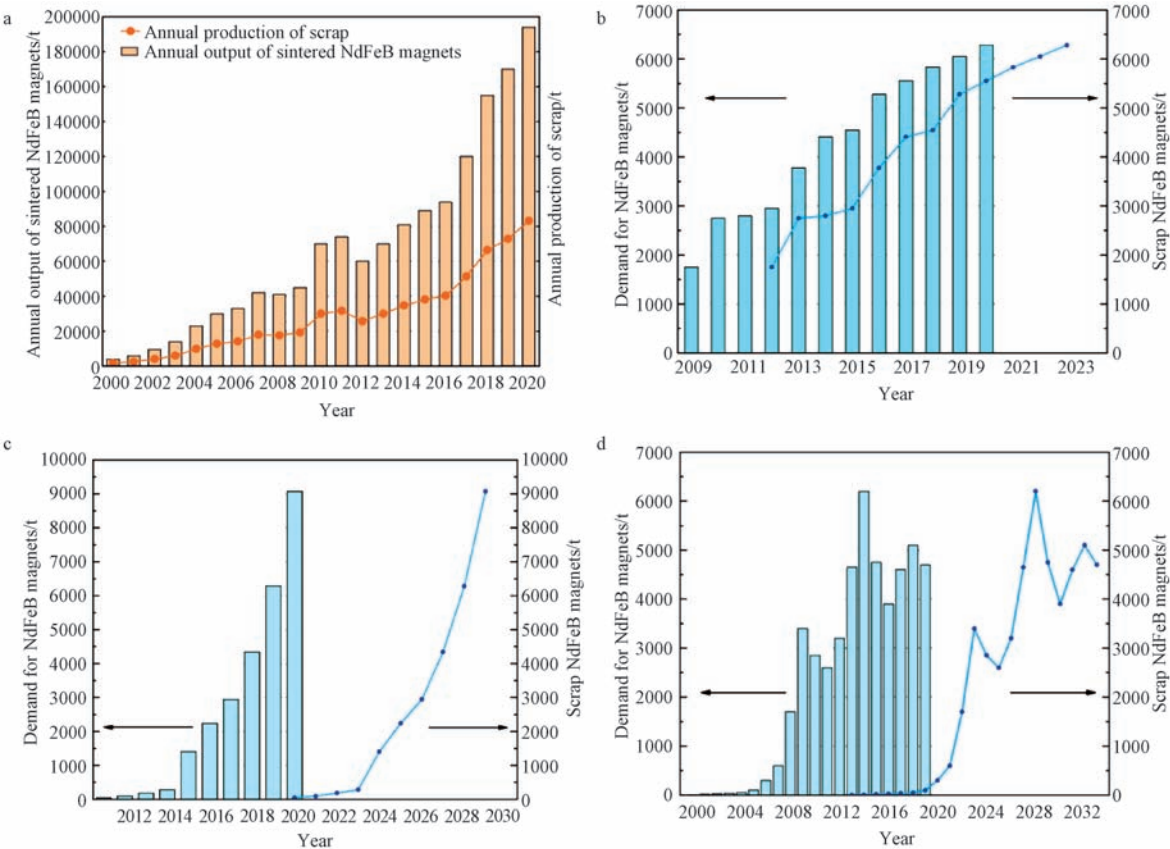


图 1 我国烧结钕铁硼年产量及废料产生量 (a) ;手机钕铁硼需求量与钕铁硼报废量预测 (b) ;新能源汽车钕铁硼需求量与钕铁硼报废量预测 (c) ;风力发电机钕铁硼需求量与钕铁硼报废量预测 (d)

Fig. 1 Annual output and waste production of sintered NdFeB magnets in China (a) ; Demand and scrap forecast for mobile phone of NdFeB magnets (b) ; Demand and scrap forecast for green car of NdFeB magnets (c) ; Demand and scrap forecast for wind turbine of NdFeB magnets (d)

我国烧结钕铁硼产量由 2014 年的 8 万吨增长到 2020 年的 19.4 万吨,2020 年我国钕铁硼制备加工过程中产生的废料约为 8 万吨。

另一方面,随着科学技术的不断进步和产品的更新换代,广泛应用于电子电器、医疗、通信、风力发电、工业电机、电动自行车、电动/混合动力汽车等行业的钕铁硼磁性材料,随着这些设备报废进而形成钕铁硼的固废^[15]。因手机更新换代产生的钕铁硼废料,预测 2023 年可达到 6281 吨,如图 1b 所示。在新能源汽车中钕铁硼磁体得到应用,但从 2022 年开始,其报废的钕铁硼量会有明显增加,预测到 2029 年新能源汽车报废产生的废旧钕铁硼将达到 9000 吨,如图 1c 所示。随着我国再生能源中长期规划的实施,近年来风力发电发展迅速,风力发电机报废产生的废旧钕铁硼也随之增加,2029 年将产生 6200 吨废旧钕铁硼磁体,如图 1(d) 所示。由此可见,我国稀土“城市矿山”在逐渐形成。毋庸置疑的是,开展废旧稀土金属钕铁硼的回收和综合利用对资源和环境具有重要的经济和社会效益。

2 稀土回收技术

2.1 湿法回收

湿法回收是通过控制元素在溶液中的稳定性、利用化学溶剂、借助化学反应,来实现稀土元素与过渡金属元素分离的冶金过程^[16-18]。本文主要介绍盐酸优溶法、盐酸全溶法、硫酸复盐沉淀法三种湿法工艺。

2.1.1 盐酸优溶法

盐酸优溶法是目前工业主流工艺,其原理是将钕铁硼材料中所有的元素进行氧化,然后利用稀土氧化物比其他元素氧化物优先溶于酸这一特性,使稀土以离子溶液形式与金属氧化物如氧化铁分离^[19]。如果盐酸优溶法与萃取分离相结合,可以单一稀土氧化。王毅军等^[20]利用典型的盐酸优溶法回收钕铁硼废料中的稀土钕和镨,其工艺流程分为四步,即氧化焙烧、分解除杂、萃取分离、沉淀灼烧,如图 2 所示,稀土回收率大于 92%,得到的 Nd_2O_3 、

Dy_2O_3 纯度大于 99%。吴继平等^[16]同样采用盐酸优溶法回收废旧钕铁硼中的稀土元素,稀土元素浸出率最高可达到 99.38%。为了减少处理过程中草酸与盐酸等化学试剂消耗量,在常规盐酸优溶方法的基础上,Hoogerstraete 等^[21]利用盐酸溶解焙烧后的钕铁硼废料,选择性浸出稀土元素,过滤出氧化铁渣后,在滤液中加入离子液体萃取溶液中的过渡金属元素(Co 、 Cu 、 Mn),然后在残余稀土离子溶液中加入草酸形成稀土草酸盐沉淀,再经沉淀过滤、沉淀灼烧获得稀土氧化物。该方法有效减少了草酸和盐酸的消耗量,且在草酸沉淀过程中产生的盐酸可循环利用,稀土回收率可达 99%。

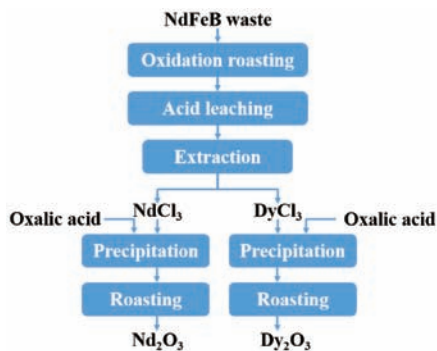


图 2 盐酸优溶法回收稀土流程

Fig. 2 Recovery process of rare earth by hydrochloric acid optimal solution

2.1.2 盐酸全溶法

盐酸全溶法是利用盐酸将废料全部溶解,使稀土与铁都以离子形式存在,再通过除铁以及萃取等工艺获得稀土氧化物。陈云锦^[22]将废旧钕铁硼磁体粉碎后加入浓盐酸溶解,利用双氧水氧化溶液中的 Fe^{2+} 得到 Fe^{3+} ,然后加入 N503 萃取剂萃取 Fe^{3+} 。去除铁离子后利用 P507 萃取剂分级萃取稀土离子,再经反萃、草酸沉淀、灼烧获得纯度大于 98% 的 Nd_2O_3 和 Dy_2O_3 ,回收路线如图 3 所示。

与陈等不同,近年来 Parhi 等^[23]利用盐酸溶解钕铁硼废料,通过调控溶液 pH 值去除铁离子。Kitagawa 等^[24]利用离子液体三己基氯化磷从盐酸溶液中提取 Fe^{3+} ,从而去除 Fe^{3+} 。将经过 NaCl 溶液

腐蚀的钕铁硼放入 0.2 mol/L 的 HCl 溶液中溶解，再加入离子液体三己基氯化磷和 10 mol/L 的 NH_4Cl 溶液后获得含有 Nd、Pr 离子的溶液，加入草

酸溶液形成稀土草酸沉淀。该方法稀土回收率可达到 97%，盐酸溶液可循环使用，在成本和环境友好性方面略有优势。

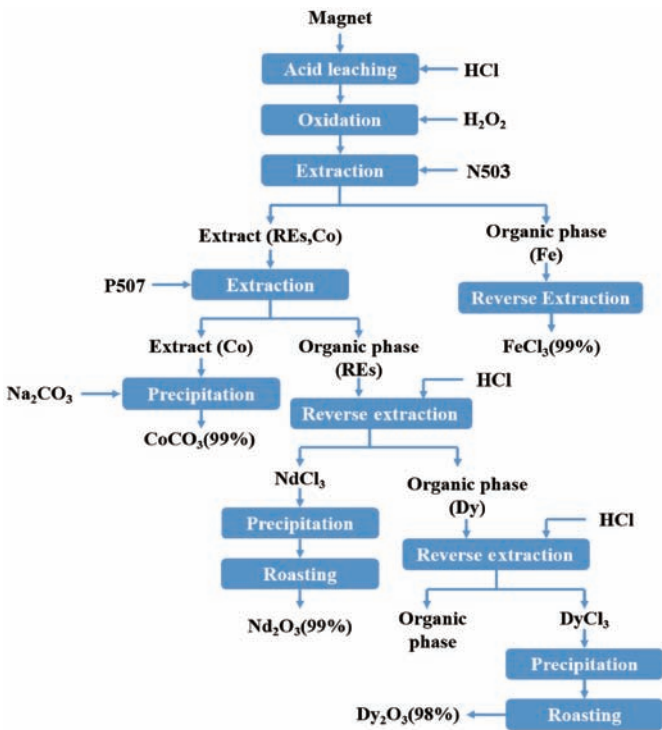


图 3 盐酸全溶法回收稀土流程

Fig. 3 Recovery process of rare earth by hydrochloric acid total solution

2. 1. 3 硫酸复盐沉淀法

硫酸复盐沉淀法是采用硫酸将废料溶解后调节 pH 值并加入硫酸盐得到硫酸复盐沉淀，再加入氢氟酸生成稀土氟化物沉淀或者加入草酸生成稀土草酸盐沉淀后煅烧得到稀土氧化物^[25,26]。Lyman 等^[27]将钕铁硼废料破碎后加入硫酸溶解至 pH 为 1，使稀土与铁元素以离子形式存在于溶液中并防止铁离子沉淀析出，然后加入 NaOH 或 NH_4OH 调节 pH 为 1.5，得到 $\text{NaNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=1$ 或 2) 或者 $\text{Nd}_2(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 沉淀。经过滤后再加入氢氟酸转化为稀土氟化物，经还原法可制得稀土金属；或加入草酸产生稀土草酸盐沉淀后过滤灼烧获得稀土氧化物。唐杰等^[28]采用硫酸复盐沉淀法回收钕铁硼废料中的稀土钕，主要包括硫酸分

解、稀土沉淀、沉淀溶解以及草酸沉淀灼烧四个过程。该工艺中硫酸浓度对稀土钕回收率具有很大影响，过高的硫酸浓度会影响稀土溶解，从而降低稀土回收率。此外唐杰等实验所用废旧钕铁硼为油泥边角料，油污较重，降低了稀土钕回收率， Nd_2O_3 回收率只有 82.098%。

2. 2 火法回收

火法回收是基于稀土和过渡金属元素具有不同的冶金物理化学性质，国内外发展了选择氧化法、选择氯化法、玻璃渣法、相分离法等工艺。

2. 2. 1 选择氧化法

选择氧化法是利用稀土元素较铁等元素优先氧化这一特性来实现稀土与其他金属分离与回收。稀土元素与氧的结合能力远强于铁元素和氧的结

合能力,在同一温度下其 $\Delta G^\ominus$ 相差约 600 kJ/mol。由氧化物氧势与温度关系 $\Delta G^\ominus = RT \ln P_{O_2}$ 可知,稀土元素被氧化所需要氧分压远低于铁元素被氧化所需要的氧分压,因此在反应过程中稀土元优先被氧化形成渣相,而铁元素等仍以合金形式存在,以此完成钕铁硼废料中稀土元素的分离回收。

Abrahami 等^[29]以 40% CaO-40% SiO₂-20% Al₂O₃ 和 35% CaO-65% CaF₂ 作为氧化介质氧化废料中的稀土元素。废料经破碎、筛分、退磁后与氧化剂混合进行氧化反应,反应结束后,采用两种氧化剂得到的稀土提取率都达到 99%。由于该方法获得的稀土氧化物纯度较低,又采用 Lyman 等^[27]的硫酸浸出工艺,溶解渣相中 97% 的稀土元素,可得到纯度为 98.4% 的稀土复盐 [NaNd(SO₄)₂ · H₂O], 再通过后续处理可得到高纯度稀土氟化物或者稀土氧化物。Nakamoto 等^[30]以稀土 Nd、Dy、Pr 分别与 Fe 和 O 元素组成的相图为参考依据,利用石墨坩埚控制体系氧分压,使得稀土元素被氧化形成氧化渣相,而铁元素仍以金属熔体形式存在,再进一步通过保温磁选分离稀土氧化物与铁。在反应温度为 1550 ℃、氩气流量 100 mL/min 的条件下,稀土氧化物与以铁为主的合金相分离较为彻底,稀土氧化物纯度高,合金中只含有少量稀土元素。

2.2.2 选择氯化法

选择氯化法与选择氧化法相类似,利用稀土元素比铁等其他元素优先氯化,使得稀土以氯化物形式与铁金属分离。稀土元素与氯的结合能力远强于铁和氯的结合能力,在同一温度下其 $\Delta G^\ominus$ 相差约 300 kJ/mol,因此稀土元素相较于铁元素更活泼,能和氯离子表现出更强亲和力。

Shirayama 等^[31]提出了一种回收废旧钕铁硼中稀土元素的氯化工艺,即利用熔融 MgCl₂ 回收废旧钕铁硼中的稀土 Nd 和 Dy,如图 4 所示。此工艺包含两个步骤:首先将废旧钕铁硼放入熔融 MgCl₂ 中充分反应,反应结束后分离熔盐相和金属渣相;第二步则是将熔盐相进行真空蒸馏,以除去多余的 MgCl₂ 和副产物 Mg。该工艺中 Nd 和 Dy 的提取率

最高分别为 87% 和 78%,且经过真空蒸馏后稀土氯化物中只有少于 0.5% (质量分数) 的副产物 Mg。Hua 等^[32]使用熔融 MgCl₂-KCl 提取废旧钕铁硼中的稀土元素。整个工艺同样分为两步,首先将钕铁硼废料与无水 MgCl₂ 与 KCl 混合均匀后加热反应 1 h~12 h,反应结束后分离出稀土氯化物和固体铁硼合金残渣;第二步则是电解获得的稀土氯化物获得 Mg-RE 合金。1000 ℃ 时,Nd、Pr、Dy 的提取率分别为 86.6%、89.2%、79.7%,即钕铁硼废料中的大多数稀土元素都可被提取至熔融氯化物中。

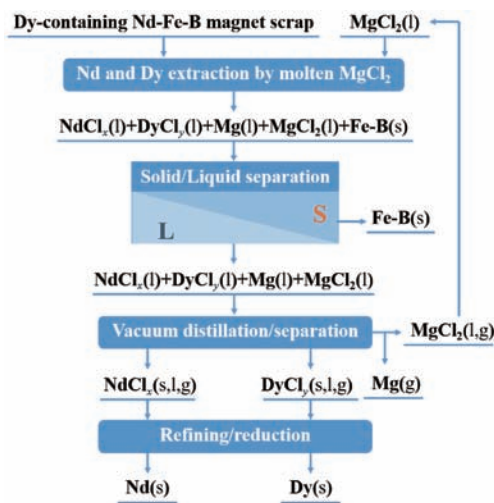
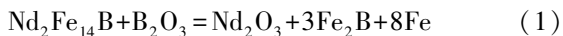


图 4 熔融 MgCl₂ 回收稀土

Fig. 4 Recovery process of rare earth by utilizing molten MgCl₂

2.2.3 渣相法

渣相法主要是基于稀土与氧化物更易结合发生氧化反应以及铁氧化物更易还原的特性进行稀土分离^[33,34]。Saito 等^[35]将少量废旧钕铁硼与 B₂O₃ 混合加入氯化硼坩埚中,在氩气气氛中缓慢加热至略高于 B₂O₃ 熔点的温度后再冷却至室温,钕铁硼废料被 B₂O₃ 包覆。而后将被 B₂O₃ 包裹的钕铁硼废料在氩气气氛下加热熔化并过热至 1650 K (高于液相线温度约 100 K),加热完毕后冷却至室温。反应完毕后即可得到渣相与金属相,该反应方程式如式(1)。

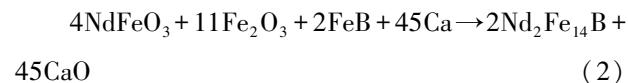


应用玻璃渣法回收钕铁硼废料中的稀土钕,最终得到金属相和渣相的混合物,其中金属相包含 α -Fe 和 Fe_2B ,而渣相中则含有稀土氧化物 Nd_2O_3 ,该渣相需要进一步处理。

卢小能等^[36]将预先氧化的钕铁硼粉末放入石墨坩埚中,再加入还原碳粉以及造渣剂 CaO 与 SiO_2 ,1500 °C 保温 4 h,充分反应后可以得到铁基合金相和稀土氧化物富集的渣相,使用该工艺获得的渣相中稀土氧化物含量可达到 82.72%。

2.2.4 钙还原法

钙还原法是利用还原钙将轻微氧化的废旧钕铁硼还原后再进一步烧结合金化制备出新的钕铁硼磁体。Saguchi 等^[37]首先将废旧磁体油泥在空气中灼烧脱除废料中的碳元素,获得稀土和铁元素的混合氧化物。进一步利用还原钙在氩气气氛下还原混合氧化物,得到 Nd-Fe 合金,并在 650 °C 条件下进行合金化,得到再生钕铁硼磁体。李现涛等^[15]利用还原钙将氧化物转化成为钕铁硼粉末,再向钕铁硼粉末中加入 0~20% 的纳米氢化钕颗粒,混粉球磨,然后进行压型与烧结,得到再生烧结磁体。使用该方法得到的再生烧结磁体的最大磁能积为 258.0 kJ/m³。Yin 等^[38]同样将处理后的油泥与钙在 1080 °C 进行还原扩散反应,其反应如式(2)。



为获得 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相,可在反应前加入适当比例 Fe 和 Nd_2O_3 ,反应结束后将产物破碎清洗后掺杂氢化钕进行充磁烧结,得到再生磁体,最大磁能积为 235.6 kJ/m³。

2.2.5 相分离法

针对钕铁硼磁性材料中稀土与铁元素分离难等技术瓶颈,近年来中国科学院金属研究所何杰等从“材料合成制备”与“废料分离回收”辩证统一的角度,对合金废料绿色高效分离回收方法提出了新

的学术思想^[39~43]。通常,高性能合金材料由混溶和相容性较强的多组元金属合成,这些组元原子间相互吸引,它们紧紧“抱团”键合在一起很难分开。从热力学角度来讲,组元间也存在生成焓为正的情况,这些组元原子之间“不和”相互排斥分离,两组元间互不相溶,即发生液-液相分离。利用元素间“相似相容、相异相斥”原理,何杰等建立了废旧钕铁硼绿色无酸相分离物理回收方法^[44,45]。将相分离元素与废旧钕铁硼混合加热到固定温度后发生液-液相分离过程,形成铁硼基合金与稀土基合金的分层结构,完成稀土元素与铁硼元素的分离。再基于相分离元素与稀土元素的巨大饱和蒸汽压差,利用真空蒸馏方法分离相分离元素与稀土元素,从而得到稀土单质金属,且相分离金属可重复利用。应用此方法可以完全提取废旧钕铁硼中的所有稀土元素,只留下铁硼合金,实验结果如图 5。该方法绿色环保,资源利用程度高,它不仅适应于钕铁硼永磁材料的回收,还适合其他废旧稀土磁性材料如钕钴合金和磁致伸缩、磁制冷材料以及稀贵金属合金、高温合金等废料的回收。美国 Ames 实验室^[46]开展了类似的工作,研究了金属镁提取钕铁硼废料中的稀土钕。他们将钕铁硼废料清洗、粉碎后放入不锈钢坩埚中加入镁块,在氩气气氛下感应加热,加热温度 675 °C~750 °C,加热时间 2 h~8 h。在提取过程中稀土钕元素溶解在液态镁中形成金属间化合物,钕铁硼中的稀土元素被镁提取后,残余的主要是铁硼基合金。Chae 等^[47]用同样的方法研究了液态镁对钕铁硼废料中稀土钕的提取效果,得出结论与 Ames 实验室研究结果一致,即液态镁可提取钕铁硼废料中的稀土钕,而铁、硼等元素仍留在原基体废料中。日本 Okabe 等^[48]自制了一个实验装置,利用金属镁与钕的饱和蒸汽压的差异($P_{\text{Nd}} = 10^{-6}$ atm, $P_{\text{Mg}} = 0.73$ atm, 1300 K),在高温下分离金属镁与稀土钕。稀土钕的提取、金属镁和钕的蒸馏分离和金属镁蒸汽冷凝回流形成完整闭环。

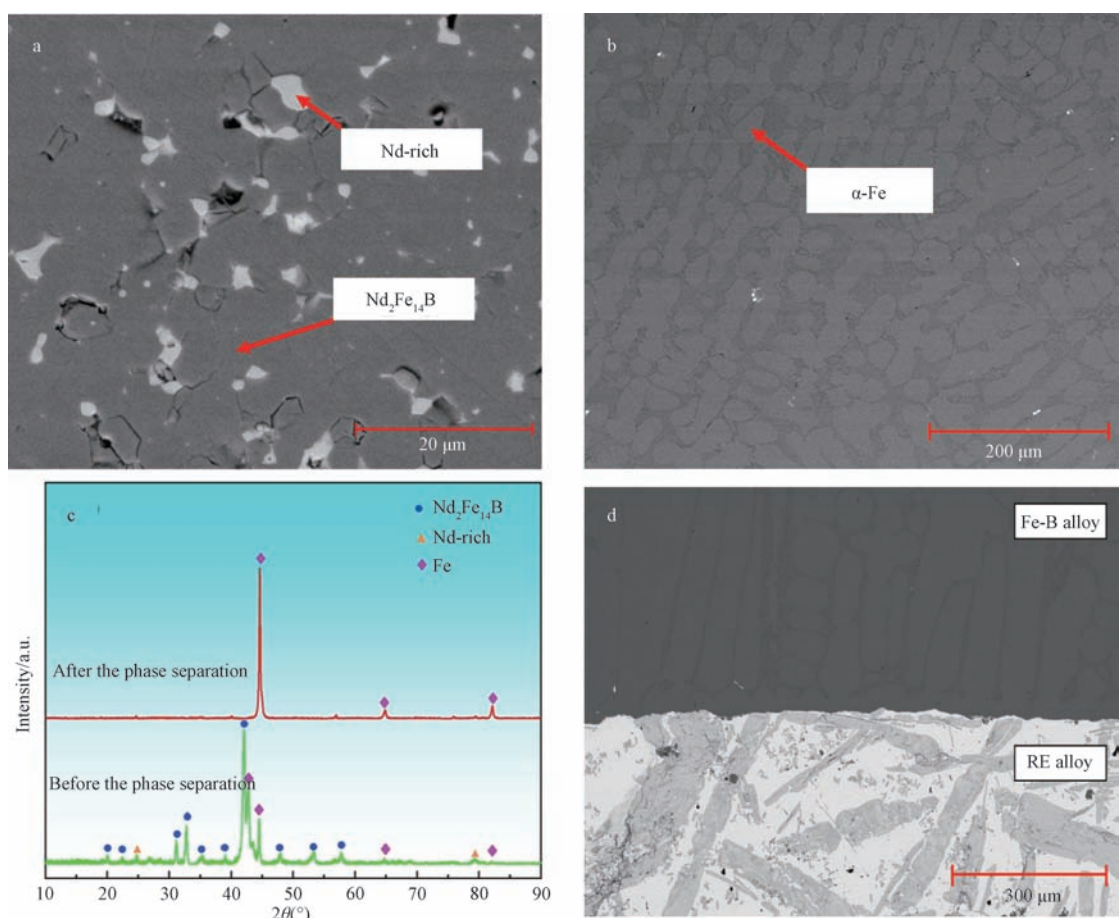


图 5 相分离前原始烧结钕铁硼 SEM 图 (a) ;相分离后得到的铁硼合金 SEM 图 (b) ;烧结钕铁硼相分离前后 XRD 图谱 (c) ;相分离分层结构 (d)

Fig.5 SEM micrograph of the original sintered NdFeB (a) ; SEM micrograph of the Fe-B alloy obtained after phase separation (b) ; XRD pattern of the sintered NdFeB before and after phase separation (c) ; Phase separation hierarchical structure (d)

3 展望

湿法工艺稀土的回收率和产品的纯度较高,通过分级萃取分离还可以得到单一的稀土氧化物。但是,湿法工艺中又存在一些问题,如化学试剂酸等需求量大,废液排放大,工艺流程长,污染严重,而且铁、硼、钴等其他有价金属无法回收。火法回收工艺流程相对较短,且对环境友好。选择氧化法工艺流程简单,但是得到的氧化渣相与合金相分离较困难,且氧化物纯度通常较低;选择氯化法总体来说其工艺操作较简单,且不会产生大量废水,对

环境友好,但是该方法获得的产品为稀土氯化物,仍需进一步处理才可得到稀土氧化物、稀土金属单质和稀土合金;渣相法能够回收钕铁硼废料中的稀土钕,但回收工艺成本较高,回收率较低;钙还原法流程简便,可直接得到钕铁硼合金,但对废料要求较高。对于废旧钕铁硼磁体中稀土元素传统回收过程中出现环境污染严重、资源利用率低、成本较高等问题,同时鉴于稀土是关键战略金属资源,探索颠覆性回收新技术,实现包括废旧钕铁硼在内的废旧稀土金属的绿色、高效回收再利用,对我国稀土资源可持续发展具有重要意义。

参考文献:

- [1] Cheisson T, Schelter E J. Rare earth elements: Mendeleev's bane, modern marvels[J]. Science, 2019, 363(6426): 489-493.
- [2] 黄小卫, 李红卫, 王彩凤, 王国珍, 薛向欣, 张国成. 我国稀土工业发展现状及进展[J]. 稀有金属, 2007, 31(3): 279-288.
- Huang X W, Li H W, Wang C F, Wang G Z, Xue X X, Zhang G C. Development status and research progress in rare earth industry in China[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2007, 31(3): 279-288.
- [3] Lei S, Na W, Shuai Z, Li G. Overview on China's rare earth industry restructuring and regulation reforms[J]. Journal of Resources and Ecology, 2017, 8(3): 213-222.
- [4] Dushyantha N, Batapola N, Ilankoon I M S K, Rohitha S, Premasiri R, Abeysinghe B, Ratnayake N, Dissanayake K. The story of rare earth elements (REEs): Occurrences, global distribution, genesis, geology, mineralogy and global production[J]. Ore Geology Reviews, 2020, 122: 103521.
- [5] 汪金良, 吴凯奇, 彭如振. 选择性还原钕铁硼废料中铁的试验研究[J]. 矿产保护与利用, 2020, 40(3): 51-55.
- Wang J L, Wu K Q, Peng R Z. Experimental research on selective reduction of iron in NdFeB scrap[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2020, 40(3): 51-55.
- [6] 刘晓杰, 许涛, 郝茜, 崔建国. 钕铁硼磁性材料生产工艺及其废料综合利用的研究进展[J]. 稀有金属与硬质合金, 2014, 42(3): 48-53.
- Liu X J, Xu T, Hao Q, Cui J G. The latest development of the production process of NdFeB magnetic materials and comprehensive utilization of NdFeB scraps[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2014, 42(3): 48-53.
- [7] 沈保根. 稀土磁性材料[J]. 科学观察, 2017, 12(4): 27-30.
- Shen B G. Rare earth magnetic material[J]. Science Focus, 2017, 12(4): 27-30.
- [8] 张博, 王威, 高照国. 废弃稀土功能材料的综合回收利用[J]. 矿产保护与利用, 2014, (6): 46-50.
- Zhang B, Wang W, Gao Z G. Comprehensive recycling of the abandoned rare earth functional materials[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2014, (6): 46-50.
- [9] 冯瑞华, 姜山, 马廷灿, 万勇. 我国稀土永磁材料发展战略和建议[J]. 科技管理研究, 2012, 32(15): 164-167.
- Feng R H, Jiang S, Ma T C, Wan Y. Development strategies and recommendations of rare earth permanent magnet in China[J]. Science and Technology Management Research, 2012, 32(15): 164-167.
- [10] 王新林, 韩晓英. 从稀土永磁大国走向稀土永磁强国[J]. 新材料产业, 2009, (10): 76-79.
- Wang X L, Han X Y. From rare earth permanent magnet power to rare earth permanent magnet power[J]. Advanced Materials Industry, 2009, (10): 76-79.
- [11] 刘海洲. 烧结钕铁硼永磁材料制备工艺的研究进展[J]. 稀有金属与硬质合金, 2012, 40(3): 44-46, 62.
- Liu H Z. The latest development of preparation process of sintered Nd-Fe-B permanent magnet[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2012, 40(3): 44-46, 62.
- [12] 利荣森, 唐焱, 徐晋勇, 甘家毅. 烧结钕铁硼永磁体制备工艺的研究进展[J]. 热加工工艺, 2019, 48(4): 10-14, 18.
- Li R S, Tang Y, Xu J Y, Gan J Y. Research progress of preparation process of sintered NdFeB permanent magnets[J]. Hot Working Technology, 2019, 48(4): 10-14, 18.
- [13] 巫剑, 徐鹏, 吴玉春, 黄招辉, 钟琦. 钕铁硼废料综合利用研究现状[J]. 山西冶金, 2018, 41(1): 48-50.
- Wu J, Xu P, Wu Y C, Huang Z H, Zhong Q. Present research status of comprehensive utilization of NdFeB waster[J]. Shanxi Metallurgy, 2018, 41(1): 48-50.
- [14] Yin X W, Yue M, Lu Q M, Liu M, Wang F, Qiu Y B, Liu W Q, Zuo T Y, Zha S S, Li X L, Yi X F. An effective method for preparing high-performance sintered

- magnets by recycling Nd-Fe-B sludge[J]. *Engineering*, 2020, 6(2): 138-153.
- [15] 李现涛, 岳明, 周少雄, 况春江, 张广强, 曾宏. 还原扩散法回收钕铁硼油泥制备再生烧结磁体研究[J]. *有色金属工程*, 2019, 9(11): 28-31.
- Li X T, Yue M, Zhou S X, Kuang C J, Zhang G Q, Zeng H. Study on preparation of regenerated sintered magnets by reduction diffusion recovery of NdFeB sludge[J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 2019, 9(11): 28-31.
- [16] 吴继平, 邓庚凤, 邓亮亮, 林程星, 潘贤斌. 从钕铁硼废料中提取稀土工艺研究[J]. *有色金属科学与工程*, 2016, 7(1): 119-124.
- Wu J P, Deng G F, Deng L L, Lin C X, Pan X B. Rare earth recovery from NdFeB magnet scrap[J]. *Nonferrous Metals Science and Engineering*, 2016, 7(1): 119-124.
- [17] Chen P, Yang F, Liao Q X, Zhao Z G, Zhang Y, Zhao P P, Guo W H, Bai R X. Recycling and separation of rare earth resources lutetium from LYSO scraps using the diglycol amic acid functional XAD-type resin[J]. *Waste Management*, 2017, 62: 222-228.
- [18] Su X, Wang Y L, Guo X G, Dong Y M, Gao Y, Sun X Q. Recovery of Sm(III), Co(II) and Cu(II) from waste SmCo magnet by ionic liquid-based selective precipitation process[J]. *Waste Management*, 2018, 78: 992-1000.
- [19] 刘名清. NdFeB 废渣中回收稀土的探讨[J]. *科技资讯*, 2009, 7(21): 131.
- Liu M Q. Discussion on recovery of rare earth from Nd-FeB waste residue[J]. *Science & Technology Information*, 2009, 7(21): 131.
- [20] 王毅军, 刘宇辉, 郭军勋, 王素玲, 翁国庆. 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.
- Wang Y J, Liu Y H, Guo J X, Wang S L, Weng G Q. Recovery of rare earth metals from NdFeB waste materials using hydrochloric acid[J]. *Hydrometallurgy of China*, 2006, 25(4): 195-197.
- [21] Vander Hoogstraete T, Blanpain B, Van Gerven T, Binnemans K. From NdFeB magnets towards the rare-earth oxides: A recycling process consuming only oxalic acid[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(109): 64099-64111.
- [22] 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, 22(6): 10-12.
- Chen Y J. Recovery of rare earth and cobalt from Nd-FeB waste residue by total extraction[J]. *China Resources Comprehensive Utilization*, 2004, 22(6): 10-12.
- [23] Parhi P K, Sethy T R, Rout P C, Sarangi K. Separation and recovery of neodymium and praseodymium from permanent magnet scrap through the hydrometallurgical route[J]. *Separation Science and Technology*, 2016, 51(13): 2232-2241.
- [24] Kitagawa J, Uemura R. Rare earth extraction from Nd-FeB magnet using a closed-loop acid process[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 8039.
- [25] 刘苏. 废钕铁硼综合再生工艺[J]. *中国物资再生*, 1996, 14(9): 10-12.
- Liu S. Comprehensive regeneration process of waste Nd-FeB[J]. *China Resources Comprehensive Utilization*, 1996, 14(9): 10-12.
- [26] 许涛, 李敏, 张春新. 钕铁硼废料中钕、镨及钴的回收[J]. *稀土*, 2004, 25(2): 31-34.
- Xu T, Li M, Zhang C X. Reclamation of Nd, Dy and Co oxides from NdFeB scrap[J]. *Chinese Rare Earths*, 2004, 25(2): 31-34.
- [27] Lyman J W, Palmer G R. Recycling of rare earths and iron from NdFeB magnet scrap[J]. *High Temperature Materials and Processes*, 1993, 11(1-4): 175-188.
- [28] 唐杰, 魏成富, 赵导文, 林红, 田桂华. 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): 9-11, 18.
- Tang J, Wei C F, Zhao D W, Lin H, Tian G H. Nd₂O₃ recovery from sintered NdFeB scrap[J]. *Rare Metals and Cemented Carbides*, 2009, 37(1): 9-11, 18.
- [29] Abrahams S T, Xiao Y, Yang Y. Rare-earth elements recovery from post-consumer hard-disc drives[J]. *Min-*

- eral Processing and Extractive Metallurgy, 2015, 124 (2): 106-115.
- [30] Nakamoto M, Kubo K J, Katayama Y, Tanaka T, Yamamoto T. Extraction of rare earth elements as oxides from a neodymium magnetic sludge [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2012, 43(3): 468-476.
- [31] Shirayama S, Okabe T H. Selective extraction and recovery of Nd and Dy from Nd-Fe-B magnet scrap by utilizing molten $MgCl_2$ [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2018, 49(3): 1067-1077.
- [32] Hua Z S, Wang J A, Wang L, Zhao Z, Li X L, Xiao Y P, Yang Y X. Selective extraction of rare earth elements from NdFeB scrap by molten chlorides [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2014, 2(11): 2536-2543.
- [33] 邓永春, 吴胜利, 姜银举, 李海啸. 直接还原-渣金熔分法回收钕铁硼废料[J]. 稀土, 2015, 36(5): 8-12.
- Deng Y C, Wu S L, Jiang Y J, Li H X. Recycling Nd-FeB scrap by direct reduction and melting separation [J]. Chinese Rare Earths, 2015, 36(5): 8-12.
- [34] 汪金良, 刘兴润. 钕铁硼废料焙砂的碳热还原试验研究[J]. 中国稀土学报, 2019, 37(1): 84-90.
- Wang J L, Liu X R. Carbon-thermal reduction of neodymium iron boron scrap [J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2019, 37(1): 84-90.
- [35] Saito T, Sato H, Ozawa S, Yu J, Motegi T. 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.
- [36] 卢小能, 邱小英, 张金祥, 杨新华. 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.
- Lu X N, Qiu X Y, Zhang J X, Yang X H. Study on the recovery of rare earth and iron from NdFeB ultrafine powder waste by slag gold melting method [J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2019, 37(1): 21-25.
- [37] Saguchi A, Asabe K, Fukuda T, Takahashi W, Suzuki R O. Recycling of rare earth magnet scraps: Carbon and oxygen removal from Nd magnet scraps [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2006, 408-412: 1377-1381.
- [38] Yin X W, Liu M, Wan B C, Zhang Y, Liu W Q, Wu Y F, Zhang D T, Yue M. Recycled Nd-Fe-B sintered magnets prepared from sludges by calcium reduction-diffusion process [J]. Journal of Rare Earths, 2018, 36(12): 1284-1291.
- [39] 何杰, 王中原, 郝红日, 杨志增, 孙倩, 赵九洲. 一种高效分离与回收废弃线路板中贵金属的方法 [P]. 中国: CN104328281A, 2015-02-04.
- He J, Wang Z Y, Hao H R, Yang Z Z, Sun Q, Zhao J Z. Method for efficient separation and recycling of precious metals in waste circuit board [P]. China: CN104328281A, 2015-02-04.
- [40] 何杰, 王中原, 郝红日, 陈书, 孙倩, 赵九洲. 电子垃圾中多金属组分自组装分离与资源化回收的方法 [P]. 中国: CN201410545252. 2, 2015-01-28.
- He J, Wang Z Y, Hao H R, Chen S, Sun Q, Zhao J Z. Method of self-assembly separation and recycling of polymetallic components in e-waste [P]. China: CN201410545252. 2, 2015-01-28.
- [41] Chen B, He J, Xi Y Y, Zeng X F, Kaban I, Zhao J Z, Hao H R. Liquid-liquid hierarchical separation and metal recycling of waste printed circuit boards [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 364: 388-395.
- [42] Chen B, He J, Sun X J, Zhao J Z, Jiang H X, Zhang L L. Separating and recycling metal mixture of pyrolyzed waste printed circuit boards by a combined method [J]. Waste Management, 2020, 107: 113-120.
- [43] 陈斌, 何杰, 孙小钧, 赵九洲, 江鸿翔, 张丽丽, 郝红日. Fe-Cu-Pb 合金液-液相分离及废旧电路板混合金属分级分离与回收 [J]. 金属学报, 2019, 55(6): 751-761.
- Chen B, He J, Sun X J, Zhao J Z, Jiang H X, Zhang L L, Hao H R. Liquid-liquid phase separation of Fe-Cu-Pb alloy and its application in metal separation and recycling of waste printed circuit boards [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2019, 55(6): 751-761.
- [44] 何杰, 陈斌, 赵九洲, 江鸿翔, 张丽丽, 郝红日. 一种金属铅液-液分离提取钕铁硼废料中稀土元素的方法 [P]. 中国: WO2020215857A1, 2020-10-29.

He J, Chen B, Zhao J Z, Jiang H X, Zhang L L, Hao H R. Method for extracting rare earth elements from neodymium-iron-boron waste by means of liquid-liquid separation [P]. China: WO2020215857A1, 2020-10-29.

[45] 何杰,陈斌,马浩博,赵九洲,江鸿翔,张丽丽,郝红日.一种液态金属铋萃取回收钕铁硼废料中稀土元素的方法[P]. 中国:WO2020151478A1, 2020-07-30.

He J, Chen B, Ma H B, Zhao J Z, Jiang H X, Zhang L L, Hao H R. Method for recovering rare earth elements from neodymium-iron-boron waste by means of extraction with liquid metal [P]. China: WO2020151478A1, 2020-07-30.

[46] Nlebedim I C, King A H. Addressing criticality in rare earth elements via permanent magnets recycling [J]. JOM, 2018, 70(2): 115-123.

[47] Chae H J, Do Kim Y, Kim B S, Kim J G, Kim T S. Experimental investigation of diffusion behavior between molten Mg and Nd-Fe-B magnets[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 586: S143-S149.

[48] Okabe T H, Takeda O, Fukuda K, Umetsu Y. Direct extraction and recovery of neodymium metal from magnet scrap [J]. Materials Transactions, 2003, 44(4): 798-801.

Current Status and Prospect of Recycling Technology of Waste NdFeB Permanent Magnets

YANG Peng-ju^{1,2}, HE Jie^{1,2*}

(1. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China;
2. School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Shenyang 110016, China)

Abstract:Rare earth is an important strategic resource and the core of resource competition among the world powers. Rare earth magnetic materials are the functional materials with the largest consumption of rare earth. Magnetic materials, especially NdFeB permanent magnets, produce a large number of waste materials in the process of production, preparation and service. The production of NdFeB in China has increased year by year, forming a rare earth “urban mine”. It is of great significance to research the recycling technology of waste NdFeB permanent magnets for green and sustainable development of rare earth in China. This article summarizes various recycling methods of waste NdFeB permanent magnets, and reviews the research progress of rare earth magnetic waste material recycling technology in recent years. According to the development trend of environmental protection, resource saving and low cost, the recycling technology of waste rare earth metal is prospected.

Key words:rare earth; rare earth recycling; waste rare earth metal; rare earth magnetic material; NdFeB