

# 从稀土储氢合金冶炼废渣中回收稀土镍钴合金的研究

姜银举<sup>1</sup>, 宋绍开<sup>1</sup>, 徐掌印<sup>1</sup>, 马小可<sup>2</sup>, 杨吉春<sup>1</sup>, 刘晓东<sup>2</sup>, 罗果萍<sup>1</sup>

(1. 内蒙古科技大学, 内蒙古 包头 014010;  
2. 长河科技有限公司, 内蒙古 包头 014010)

**摘 要:** 对于稀土储氢合金冶炼废渣粉, 采用水热酸溶-还原扩散-电弧熔炼的方法回收稀土氧化物和稀土镍钴合金。废渣粉首先用水热酸溶法分离其中的部分稀土氧化物, 得到的合金富集物配加金属钙粒用还原扩散法将其中剩余的稀土氧化物转化为 AB<sub>5</sub> 型合金, 还原扩散得到的合金粉采用电弧熔炼得到稀土镍钴合金。回收的合金杂质含量低, 可作为基础原料用于熔炼 AB<sub>5</sub> 型稀土储氢合金, 实现了稀土储氢合金冶炼废渣的循环利用。

**关键词:** 稀土储氢合金; 水热; 还原扩散; 电弧熔炼; 稀土镍钴合金

中图分类号: X758 文献标识码: A 文章编号: 1004-0277(2012)04-0086-04

AB<sub>5</sub> 型稀土储氢合金是通式 AB<sub>x</sub> 的化合物, 其中 A: 以 La、Ce 为主的稀土元素; B: 以 Ni、Co、Mn 为主的金属元素; x 约为 4.8 ~ 5.2。AB<sub>5</sub> 型稀土储氢合金作为镍氢电池的负极材料, 近年来产量迅速增加, 2008 年产量达 1.8 万吨<sup>[1]</sup>。

稀土储氢合金的生产伴随着废料的问题。合金采用感应炉熔炼法制取, 在合金熔炼过程中, 由于氧化、渣化作用, 形成了一定量废渣, 废渣占合金质量的 2% 左右。废渣中元素的赋存状态主要是 AB<sub>5</sub> 型合金和稀土氧化物, 同时含有少量的 Ni、Co 单质, 其所含 Ni、Co 和 RE 均为贵金属元素, 回收利用价值高。

废弃镍氢电池电极废粉的回收是研究热点, 有湿法冶金、火法冶金、合金再生等几大类方法<sup>[2~7]</sup>, 而稀土储氢合金冶炼废渣的回收研究却很少<sup>[8]</sup>, 生产上一般采用湿法回收方法, 可实现有价元素化合物的单独回收, 但流程长, 回收产品附加值低。从稀土储氢合金冶炼废渣中直接回收稀土镍钴合金, 可实现有价元素的高效利用, 但如何处理废渣中大量的稀土氧化物成为回收方法的技术难点, 为此, 开展了本论文的研究工作。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料及设备

**实验原料:**

某公司稀土储氢合金冶炼废渣料, 表 1 为主要金属元素成分; 金属钙粒, 纯度 99.9%, 粒度 1 mm ~ 3 mm; 冰醋酸(≥99.8%); 草酸(分析纯)。

表 1 稀土储氢合金冶炼废渣化学组成

Table 1 Chemical composition of waste residue from RE hydrogen storage alloy melting

元素	ΣRE	La	Ce	Pr	Nd	Ni
含量/%	43.54	34.00	6.79	0.86	1.67	39.45

**实验设备:**

恒温水浴箱、真空管式烧结炉、非自耗真空电弧炉。

### 1.2 实验方法

对于稀土储氢合金冶炼废渣粉, 采用水热酸溶-还原扩散-电弧熔炼的方法回收稀土氧化物和稀土镍钴合金。

① 收稿日期: 2011-08-30

作者简介: 姜银举(1965-), 男, 内蒙古土默特左旗人, 硕士, 教授; 研究方向: 冶金新工艺、新技术。

### 1.2.1 水热酸溶

将稀土储氢合金冶炼废渣破碎成 80 目以下粉末 称量 100 g 加入烧杯内 加入足量的水 在 95 °C 温度下水热处理 3 h 使其中的稀土氧化物转化为氢氧化物。

水热处理后的物料加入足量的醋酸(10%) 溶解其中的稀土氢氧化物。酸溶处理后物料过滤 水洗 2~3 次 50 °C ~80 °C 干燥 得到合金富集物。滤液采用草酸沉淀-焙烧法得到稀土氧化物。

水热酸溶处理产物为合金富集物和稀土氧化物 精确称量其质量 进行化学成分分析及合金富集物进行 X 射线衍射结构分析。

### 1.2.2 还原扩散处理

水热酸溶法得到的合金富集物在非自耗真空电弧炉内进行渣金熔分 以确定其中剩余的稀土氧化物量 为后续还原扩散过程金属钙的配加量提供依据。

取合金富集物 70 g 配加还原剂金属钙粒 钙粒的加入量为合金富集物中氧化物(按纯稀土氧化物计)理论需要量的 200% 计。合金富集物与钙粒混合均匀后放入金属镍坩锅中 坩锅送至真空管式烧结炉的恒温区 抽真空至  $6 \times 10^{-2}$  Pa 以下 充入氩气 在氩气保护气氛下 1100 °C 下保温 3 h 进行还原扩散处理 使其中剩余的稀土氧化物转化为 AB<sub>5</sub> 型合金。

物料冷却至 50 °C 以下出炉 放入水中浸泡 物料在水的作用下粉化 1 h ~2 h 使其中残余的金属钙和产物 CaO 转化为 Ca(OH)<sub>2</sub> 然后用足量的醋酸(10%) 溶解其中的 Ca(OH)<sub>2</sub> 水洗 2~3 次 50 °C ~80 °C 干燥 得到合金粉。

合金粉进行化学成分和 X 射线衍射结构分析。

### 1.2.3 电弧熔炼

取合金粉 50 g 压制成圆柱状料块 加入非自耗真空电弧炉的坩锅中 抽真空至 10 Pa 以下 充入氩气 在氩气保护气氛下熔炼。

对电弧熔炼得到稀土镍钴合金进行化学成分分析 合金表面附着的渣进行 X 射线衍射结构分析。

## 2 实验结果及讨论

### 2.1 水热酸溶处理结果及讨论

分离得到的稀土氧化物纯度( $\Sigma$ REO)为 99.0% 占废渣质量的 20.0%。表 2 是合金富集物的化学成分。图 1 是合金富集物的 X 射线衍射结构分析结果。

表 2 合金富集物的化学成分

Table 2 Chemical composition of material and alloy enrichment

元素	$\Sigma$ RE	La	Ce	Pr	Nd	Ni
含量/%	34.28	23.15	7.81	0.72	2.60	51.54

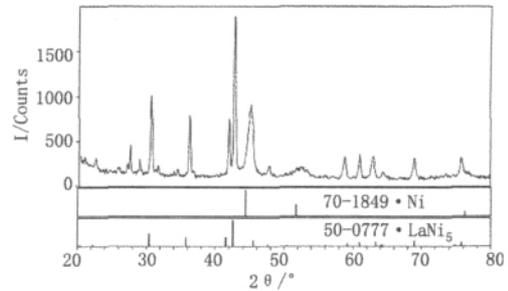


图 1 合金富集物的 X 射线衍射结构分析图谱

Fig. 1 XRD patterns of alloy enrichment

从图 1 合金富集物的 X 射线衍射结构分析图谱可看出 主相为 LaNi<sub>5</sub> 次相 Ni 还有其它杂相存在。合金富集物在非自耗真空电弧炉内进行渣金熔分 渣金比例为 1: 9 左右 表明废渣中稀土氧化物未完全分离。计算得出水热酸溶处理过程废渣中稀土氧化物分离率 70% 左右。

水热酸溶处理过程废渣中稀土氧化物未完全分离的原因可能是: (1) 高价稀土氧化物无法转化为氢氧化物。(2) 稀土氧化物与其它氧化物生成了复合物。

### 2.2 还原扩散处理结果及讨论

还原扩散处理得到合金粉 71.0 g 表 3、图 2 分别是合金粉的化学成分和 X 射线衍射结构分析结果。

表 3 合金粉的化学成分

Table 3 Chemical composition of alloy enrichment

元素	$\Sigma$ RE	La	Ce	Pr	Nd	Ni
含量/%	26.54	17.68	6.14	0.68	2.04	59.72

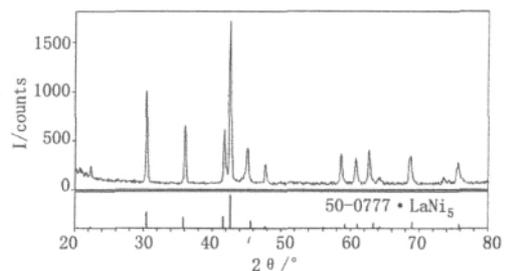


图 2 合金粉的 X 射线衍射结构分析图谱

Fig. 2 XRD patterns of alloy powers

还原扩散过程使用的是镍坩埚,实验发现,镍坩埚发生一定程度腐蚀,腐蚀率为 5.0% (占装入的合金富集物质量比),因此,合金粉的化学成分镍含量明显偏高,稀土含量明显偏低。

X 射线衍射结构分析结果说明合金粉为  $\text{LaNi}_5$  型结构。

### 2.3 电弧熔炼结果及讨论

电弧熔炼得到稀土镍钴合金 47.80 g,渣 2.10 g。表 4 是合金的化学成分,图 3 是渣的 X 射线衍射结构分析结果。

表 4 稀土镍钴合金的化学成分

Table 4 Chemical composition of RE - Ni - Co alloy									
元素	$\Sigma$ RE	La	Ce	Pr	Nd	Ni	Co	Mn	
含量 /%	26.29	16.53	6.91	0.74	2.11	59.01	8.43	3.31	
元素	Al	Fe	Si	Zn	Mg	O	N	Ca	
含量 /%	2.11	0.04	0.01	<0.01	<0.05	0.06	0.005	0.052	

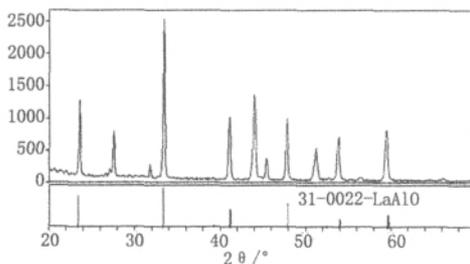


图 3 渣的 X 射线衍射结构分析图谱

Fig. 3 XRD patterns of slag

表 4 中从  $\Sigma$ RE 到 Al 等元素都是储氢合金的组成部分,其余元素均为杂质,杂质含量很低,低于  $\text{AB}_5$  型稀土储氢合金对杂质含量的要求,可作为基础原料用于熔炼  $\text{AB}_5$  型稀土储氢合金。

渣的 X 射线衍射结构分析表明,主相为稀土复合化合物  $\text{LaAlO}_3$ ,其余谱线比对了标准图谱库,未找到与其吻合的化合物,可能是没有标准图谱的新

型化合物。稀土储氢合金感应炉熔炼时,采用的是  $\text{Al}_2\text{O}_3$  坩埚;熔炼过程中,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  与  $\text{La}_2\text{O}_3$  (原料带入、熔炼过程氧化形成) 在高温下形成了复合化合物  $\text{LaAlO}_3$ 。研究同时说明,  $\text{LaAlO}_3$  是稳定的化合物,金属钙难以还原。

## 3 结论

1. 稀土储氢合金冶炼废渣粉水热酸溶处理可分离其中的部分稀土氧化物,稀土氧化物的分离率为 70%,分离得到的稀土氧化物纯度 ( $\Sigma$ REO) 为 99.0%。

2. 水热酸溶法得到的合金富集物配加金属钙还原扩散处理可将其中剩余的稀土氧化物转化为  $\text{AB}_5$  型合金。

3. 还原扩散得到的合金粉采用电弧熔炼可得到稀土镍钴合金,合金杂质含量低,可作为基础原料用于熔炼  $\text{AB}_5$  型稀土储氢合金。

参考文献:

- [1] 蒋利军. 稀土储氢材料现状及展望 [J]. 四川稀土, 2010, 3: 18-23.
- [2] Pingwei Zhang, Toshiro Yokoyama, et al. Recovery of metal values from spent nickel-metal hydride rechargeable batteries [J]. Power Source, 1999, 77: 116-122.
- [3] 林才顺. 废弃贮氢合金粉的湿法回收工艺 [J]. 电源技术, 2004, 128(3): 177-179.
- [4] 林才顺. 废旧 MH-Ni 电池负极材料的回收利用 [J]. 湿法冶金, 2005, 24(2): 102-104.
- [5] 张志梅, 张建, 张巨生. 废弃 MH-Ni 电池正极的回收 [J]. 电池, 2002, 32(4): 249-250.
- [6] 邓斌, 王荣, 阎杰, 等. 再生储氢合金粉性能的研究 [J]. 电池, 2003, 33(1): 15-17.
- [7] 海根 H. 从废镍氢电池中再生回收镍、钴和稀土金属的闭路循环 [J]. 国外稀土金属选矿, 2006, 6: 34-38, 14.
- [8] 郭长庆, 程军. 从废储氢合金中提取稀土镍钴合金的工艺 [P]. 中国: CN1932054, 2007-03-21.

## Research on Recycling RE - Ni - Co Alloy from Waste Residue of RE Hydrogen Storage Alloy Melting

JIANG Yin-ju<sup>1</sup>, SONG Shao-kai<sup>1</sup>, XU Zhang-yin<sup>1</sup>, MA Xiao-ke<sup>2</sup>,  
YANG Ji-chun<sup>1</sup>, LIU Xiao-dong<sup>2</sup>, LUO Guo-ping<sup>1</sup>

(1. Inner Mongolia University of Science and Technology Baotou 014010, China;

2. Changhe Science and Technology Co. Ltd, Baotou 014010, China)

**Abstract:** Recycling RE - Ni - Co alloy from waste residue powers of RE hydrogen storage alloy melting was researched by the method of water bathing and acid dissolving - reduction diffusion - arc melting. Firstly ,rare earth oxides were separated partly from waste residue powders in the process of water bathing and acid dissolving and alloy enrichment was obtained. Then , the rest rare - earth oxides were reduced into AB<sub>5</sub> type alloy by adding calcium granules into alloy enrichment in the process of reduction - diffusion and alloy powers were obtained. Finally ,RE - Ni - Co alloy was obtained from alloy powers in the process of arc melting. RE - Ni - Co alloy with low impurity can be used as basic material of AB<sub>5</sub> type hydrogen storage alloy.

**Key words:** RE hydrogen storage alloy; water bathing; reduction - diffusion; arc melting; RE - Ni - Co Alloy

## 《稀土》杂志稿件在线处理系统开通知

尊敬的本刊读者、作者和审稿专家:

首先感谢大家对《稀土》杂志的关心和支持! 为规范本刊稿件的处理流程,提高刊物质量,方便大家随时查询、处理所投稿件,提高采编工作效率,《稀土》编辑部建立了稿件在线处理系统用于网上投稿、审稿、采编。系统已于 2012 年 3 月正式开通(<http://xtbjb.cre.net/>),欢迎全国从事稀土科研开发、生产和应用的科技人员投稿。所投文章应为原创。

投稿系统试运行期间不接受邮箱投稿,文件格式为纯文本或 word,编辑部收到稿件后 3 个月内将处理结果通知作者。不采用的稿件原则上不退还打印稿,如作者索要可酌情退回。

网上投稿系统使用说明:

1. 投稿:

作者注册:

投稿者必须先在线上注册。注册时,“姓名”栏请填写文章第一作者真实姓名及其相关真实信息,以便编辑部及时与作者联系。

作者投稿:

作者投稿前请仔细阅读本刊“投稿须知”,按照本刊的要求撰写论文。投稿全文及修改稿的电子文档均采用 Word 格式。

点击“作者登陆”按钮,利用注册后的用户名和密码登陆后,点击“我要投稿”即可进入投稿界面。

注意事项:

(1)稿件在“未处理”、“退修”两种状态允许修改稿件的基本信息和稿件的全文,在“未收稿”时的“未处理”状态允许删除稿件。

(2)点击“稿件编号”可以查看稿件的详细信息,点击“进度”的状态可以查看各状态的处理情况。

(3)当“退修”状态已经把修改以后的稿件上传后,请点击“确定修回”进行修回确认。

(4)审稿费和版面费出现了金额后,请交相应的金额。

(5)稿件录用后请上传版权合同,上传的版权合同支持 jpg 和 gif 格式的图片,上传完电子版的版权合同后,请将纸质的版权合同同时邮寄给编辑部。

2. 审稿

审稿专家用其专属的用户名和密码从“审稿登陆”进入审稿界面。

请点击全文下的“下载”,将作者的原稿下载后进行审稿。

审稿周期一般是 30 天,如果从送审日期开始超过 30 天,系统将自动撤销送审。

①近期内无暇审稿;②稿件内容与您专业不对口;③与作者在该文的研究上有竞争或合作关系;④其他等原因不便审理该稿件时,请点击“拒审”。

如果需要填写审稿意见,请点击“未审”。填写完审稿意见后,请点击“确定审回”,审稿意见才会最终确定并返回编辑平台,在确定审回之前,您可以对审稿意见进行修改。

从现在起,请愿向我刊投稿的作者均请通过本系统进行在线投稿,并可通过电子邮箱(xtbjb@brire.com)和联系电话(0472-5179380)及时与我们咨询、联系。

中国稀土学会《稀土》编辑部