

选择性还原钕铁硼废料中铁的试验研究

汪金良^{1,2}, 吴凯奇^{1,2}, 彭如振^{1,2}

1. 江西理工大学 材料冶金化学学部, 江西 赣州 341000;
2. 江西省闪速绿色开发与循环利用重点实验室, 江西 赣州 341000.

中图分类号: TF523 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2020)03-0051-05
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2020.03.008

摘要 基于稀土氧化物和铁氧化物还原性的差异, 在高温管式炉中开展了 CO 选择性还原钕铁硼废料中铁的试验研究, 考察了还原温度、还原时间、物料粒度和 CO 流量对铁还原率的影响。结果表明: 钕铁硼废料中铁还原率受还原温度和还原时间影响最大, 受 CO 流量影响次之, 受物料粒度影响最小; 在物料粒度为 0.040 mm ~ 0.045 mm、还原温度为 1 273 K、还原时间为 50 min、CO 流量为 300 mL/min 的条件下, 铁还原率达 86.23%, 产物以金属铁为主, 少量以 FeNdO₃ 形式与稀土共存。研究结果为钕铁硼废料中稀土和铁的综合回收提供理论支撑。

关键词 钕铁硼废料; 选择性还原; 铁; 稀土

引言

钕铁硼磁性材料, 因高剩磁密度、高矫顽力和高磁能积等优点被称为“磁王”, 广泛应用于多个领域^[1-2]。在钕铁硼磁性材料生产过程, 会产生 30% 左右的废料, 包括车削块和油泥废料等^[3-4]。我国是钕铁硼磁材生产大国, 2018 年产量达 16.45 万 t, 全球占比达到 90%, 产生钕铁硼废料约 4.5 万 t。钕铁硼废料含有约 30% 的稀土元素 (其中钕约为 90%, 其余为镨、铽、镝等), 约 1% 的硼, 其余大部分为铁^[5-6]。钕铁硼废料的资源化综合利用一直受到业界广泛关注。

当前, 钕铁硼废料处理工艺主要有硫酸复盐沉淀法^[7-8]、硫化物沉淀法^[9]、盐酸全溶法^[10]、盐酸优溶法^[11]等, 这些方法能够有效地回收钕铁硼废料中的稀土, 但对于废料中含量较大的铁资源不能用于高炉应用, 相应的处理技术研究较少, 提取稀土后的残渣作为废弃物堆放, 造成二次污染和资源浪费^[12]。因此, 在回收利用钕铁硼废料中稀土资源的同时, 如何综合回收利用废料中的铁资源, 是钕铁硼废料回收利用领域的重大课题。

本文以钕铁硼废料经焙烧后得到的焙砂为原料, 基于稀土氧化物和铁氧化物还原性的差异^[13], 开展一氧化碳选择性还原钕铁硼废料中铁的试验研究, 考察

了还原温度、还原时间、物料粒度和 CO 流量对铁还原率的影响, 为实现钕铁硼废料中稀土与铁的有效分离和综合回收提供理论依据。

1 试验部分

1.1 试验原料与试剂

试验原料为某公司钕铁硼废料经回转窑焙烧除油后的焙砂, 其主要成分如表 1 所示, XRD 分析结果如图 1 所示。由表 1 和图 1 可知, 钕铁硼废料经焙烧除油后, 主要为铁氧化物和稀土氧化物, 其中铁的形态以 Fe₂O₃ 为主。

表 1 钕铁硼废料主要元素构成 /%

Table 1 The main components of NdFeB scrap

Element	Fe	Nd	Ce	Pr	Gd	Si	Al	O
Content	44.26	8.07	6.36	2.536	3.81	2.88	1.78	17.96

1.2 试验原理

根据钕铁硼废料焙砂的成分和物相, 采用 HSC 7.1 计算了钕铁硼废料焙砂与一氧化碳可能发生反应的吉布斯自由能, 结果如表 2 所示, 据此, 计算出各反应吉布斯自由能随温度的变化, 结果见图 2 和图 3。

收稿日期: 2020-03-25

基金项目: 国家自然科学基金(51564018, 51764018)

作者简介: 汪金良(1976-), 男, 教授, 博导, 研究方向为冶金资源绿色开发与循环利用。

通信作者: 彭如振(1984-), 男, 博士, 讲师, 研究方向为冶金资源循环利用, E-mail: 465380371@qq.com。

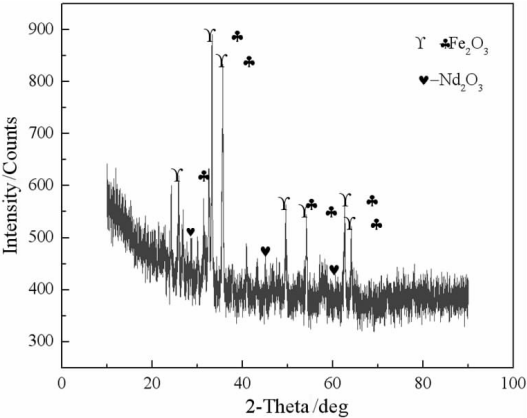


图 1 NdFeB 废料焙烧后 XRD 分析
Fig. 1 X-ray diffraction patterns of NdFeB scrap after roasting

表 2 CO 还原 NdFeB 废料过程中反应的吉布斯自由能
Table 2 The gibbs free energy of the reactions during the NdFeB scrap reduction process using CO

No.	Reaction equation	$\Delta G = A + BT$ kJ/mol
1	$\text{CO} = 1/2\text{CO}_2 + 1/2\text{C}$	$0.02T - 20.38$
2	$3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} = 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}_2$	$-0.07T - 4.41$
3	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} = 2\text{FeO} + \text{CO}_2$	$-0.008T + 0.66$
4	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} = 3\text{FeO} + \text{CO}_2$	$-0.06T + 5.39$
5	$\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2$	$0.05T - 4.41$
6	$1/4\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} = 3/4\text{Fe} + \text{CO}_2$	$0.01T - 7.85$
7	$1/3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} = 2/3\text{Fe} + \text{CO}_2$	$-0.002T - 8.17$
8	$1//3\text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{CO} = 2/3\text{Nd} + \text{CO}_2$	$-0.005T + 228.82$
9	$1/2\text{CeO}_2 + \text{CO} = 1//2\text{Ce} + \text{CO}_2$	$-0.008T + 125.06$
10	$1/3\text{Pr}_2\text{O}_3 + \text{CO} = 2/3\text{Pr} + \text{CO}_2$	$-0.006T + 228.46$
11	$1//3\text{Gd}_2\text{O}_3 + \text{CO} = 2/3\text{Gd} + \text{CO}_2$	$-0.005T + 235.74$

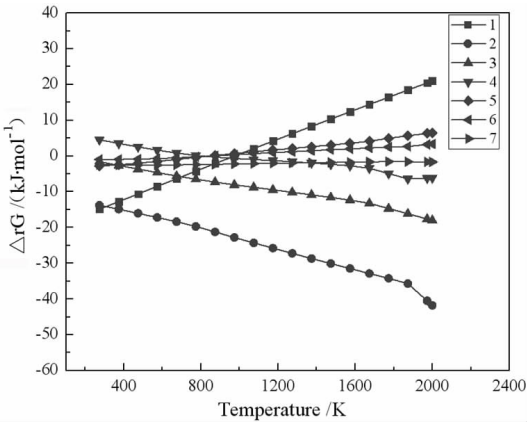


图 2 CO 还原铁氧化物的吉布斯自由能与温度的关系曲线
Fig. 2 Relationship between Gibbs free energy of CO-reduced iron oxide and temperature

图 2 和图 3 数据表明,在 1 200 ~ 2 000 K 温度范围内,铁氧化物被 CO 还原的反应吉布斯自由能均为小于 0,而稀土氧化物被 CO 还原的反应吉布斯自由能均为大于 0。可见,CO 对稀土氧化物和铁氧化物具有较好的选择性还原。

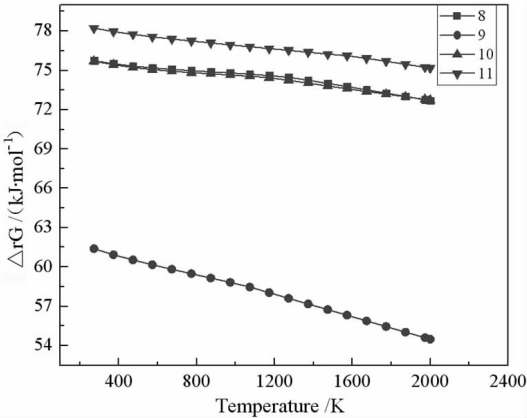


图 3 CO 还原稀土氧化物的吉布斯自由能与温度的关系曲线
Fig. 3 Relationship between Gibbs free energy of CO-reduced rare earth oxide and temperature

1.3 试验方法

称取一定量的钕铁硼废料焙砂放置于瓷舟,送入型号为 SK-1600 的管式炉中,设定升温程序进行升温,同时通入氮气保护,当温度达到设定温度,停止通入氮气,开始通入还原气体一氧化碳,至设定的反应时间,停止通一氧化碳,再次更换为通氮气保护,待炉温降至室温后,取出瓷舟,收集样品进行检测。

产物中全铁含量的测定,采用的是氯化亚锡还原滴定法;金属铁的测定,采用的是三氯化铁分解重铬酸钾滴定法。

钕铁硼废料中铁的还原率,按式(1)计算:

$$\text{铁还原率} = \frac{\omega_1}{\omega_2} \times 100\% \tag{1}$$

其中 ω_1 为还原产物中金属铁质量分数,%; ω_2 为还原产物中全铁质量分数,%。

2 结果与讨论

2.1 还原温度对铁还原率的影响

在物料粒度为 0.040 mm ~ 0.045 mm、还原时间为 50 min、CO 流量为 250 mL/min 条件下,考察了还原温度对钕铁硼废料中铁还原率的影响,结果如图 4 所示。

由图 4 可知,随温度的升高,钕铁硼废料中铁还原率快速增大,当温度达 1 373 K 时,增至最大值 87.09%,而后略微下降。这是因为,温度的升高对大多数铁氧化物的还原反应具有促进作用(由图 3 数据可知)。但当温度高于 1 323 K 时,开始出现烧结现象,还原率随温度升高而提升缓慢,温度 1 373 K 时出现更多烧结,颗粒间出现粘连,孔隙度减少,如图 5。图 5 中(a)为 1 173 K 时还原产物,颗粒呈多空、分散状态,(b)为 1 373 K 时还原产物,颗粒较大烧结现象会导致小颗粒物料团聚,形成致密颗粒,阻碍 CO 向钕铁硼废料颗粒内部扩散,从而不利于铁氧化物的还原。

由图 4 知,温度高于 1 273 K 时,还原率提升有限,综合考虑能源利用率和还原率,且高温出现烧结现象可能对后续的 Nd/Fe 分离产生不利影响,因此取 1 273 K 为最佳还原温度。

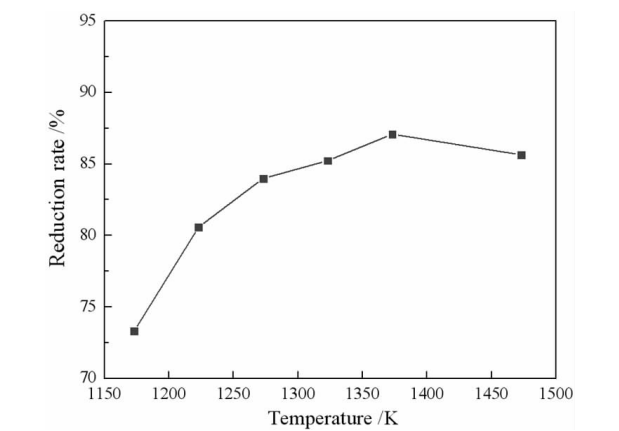


图 4 还原温度对铁还原率的影响
Fig. 4 Effect of reduction temperature on iron reduction rate

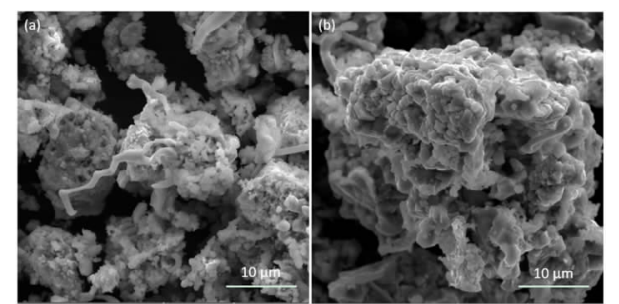


图 5 还原产物 SEM 图片:(a)1 173 K,(b)1 373 K
Fig. 5 SEM images for reduction products: (a)1 173 K, (b)1 373 K

2.2 还原时间对铁还原率的影响

在物料粒度为 0.040 mm~0.045 mm、还原温度为 1273 K、CO 流量为 250 mL/min 条件下,考察了还原

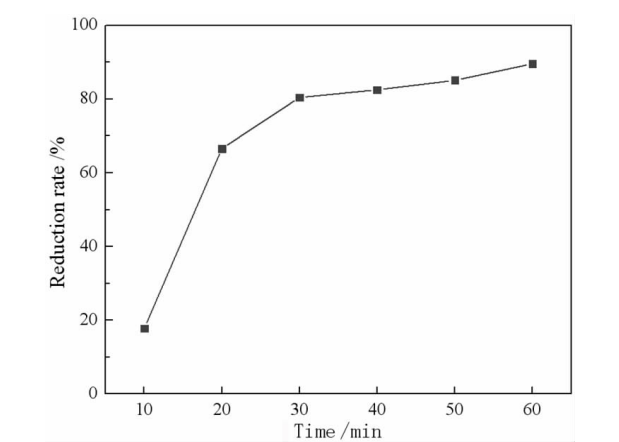


图 6 还原时间对还原速率的影响
Fig. 6 Effect of reduction time on iron reduction rate

时间对钕铁硼废料中铁还原率的影响,结果如图 6 所示。图 6 表明,随着还原时间的延长,钕铁硼废料中铁还原率呈先快速后缓慢上升趋势,从 10 min 到 30 min,铁还原率由 17.79% 快速升至 80.46%,而从 40 min 到 60 min,铁还原率升高很少,仅从 82.51% 升至 89.59%。不同还原时间得到的还原产物 XRD 分析结果如图 7 所示。

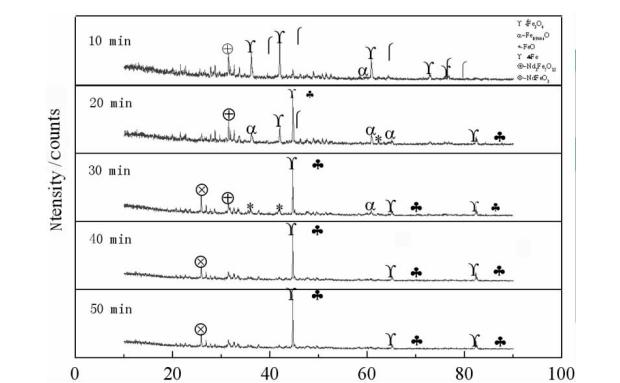


图 7 不同时间的还原后产物 XRD 分析
Fig. 7 X-ray diffraction patterns of reduction products at different time

由图 7 可知,还原时间在 30 min 以内,产物中的铁除了少部分以 Fe 形式存在,还有较多以 Fe₃O₄ 或 FeO 形式存在。还原时间达 40 min 后,产物开始以 Fe 为主,并随还原时间的延长,产物中铁的含量不断增加,然而,从图 7 数据可知,此时产物中仍然还有部分 FeNdO₃,影响了铁氧化物的还原,影响铁还原率的上升。这是因为当温度高于 750 K 时,容易发生如下反应^[14]:



综合考虑反应效率、能源利用率、CO 利用率和还原效率,取反应时间 50 min 为最佳还原时间。

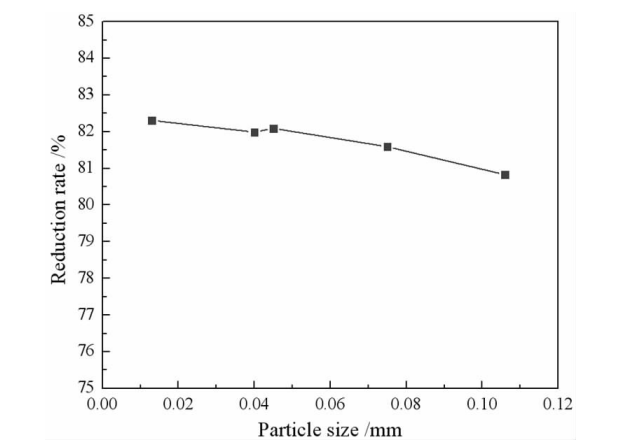


图 8 颗粒大小对还原速率的影响
Fig. 8 Effect of particle size on iron reduction rate

2.3 物料粒度对铁还原率的影响

在还原温度为 1 273 K、还原时间为 50 min、CO 流

量为 250 mL/min 条件下,考察了物料粒度对钕铁硼废料中铁还原率的影响,结果如图 8 所示。

由图 8 可知,随着物料粒度的减小,钕铁硼废料中铁还原率缓慢上升,但增幅较小,表明物料粒度对铁还原率影响较小。

2.4 CO 流量对铁还原率的影响

在物料粒度为 0.040 mm~0.045 mm、还原温度为 1 273 K、还原时间为 50 min 条件下,考察了 CO 流量对钕铁硼废料中铁还原率的影响,结果如图 9 所示。

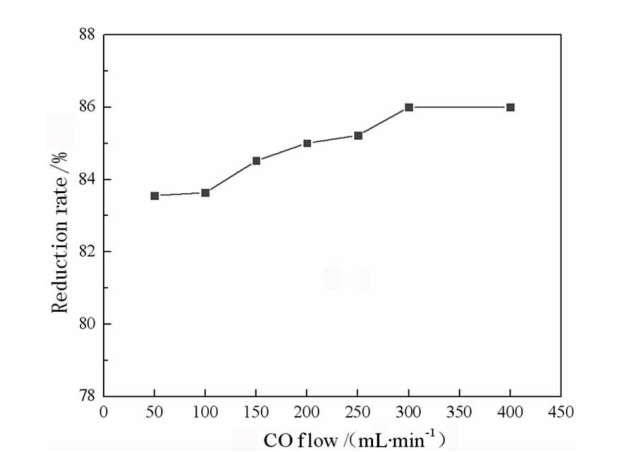


图 9 CO 流量对还原速率的影响
Fig. 9 Effect of CO flowrate on iron reduction rate

由图 9 可知,随 CO 流量的增大,钕铁硼废料中铁还原率逐渐上升。这是因为,氧化铁的还原过程除了 Fe₂O₃ 还原为 Fe₃O₄ 为不可逆过程,其余反应皆为可逆反应,随着 CO 流量的增大,还原气体 CO 的增多可促进反应向正反应进行。当然,在满足还原效果的前提下,CO 流量不宜过大,取 300 mL/min 为佳。

2.5 还原产物微观分析

根据上述研究结果,综合考虑能源效率、时间效益、还原剂 CO 利用率及还原率等因素,选取物料粒度为 0.040~0.045 mm、还原温度为 1273 K、CO 流量为

300 mL/min、还原时间为 50 min 为适宜条件,该条件下钕铁硼废料中氧化铁的还原率为 86.23%。产物的 SEM 分析结果如图 10 所示,EDS-点扫结果如表 3 所示。

表 3 数据表明,图 10 中点 1 和点 2 主要成分为稀土氧化物,含有少量未被还原的氧化铁;点 3 主要成分是金属铁,含有少量稀土氧化物。由此可见,钕铁硼废料焙砂经一氧化碳还原,大部分铁被还原成单质铁,但还有一部分与稀土氧化物共存,结合图 7 可知,主要是以 FeNdO₃ 形式存在,需要进一步采取高温熔分等措施将它们进行分离。

表 3 还原后产物中的元素分布
Table 3 Element distribution in reduction product

Element	C	O	Fe	Ce	Pr	Nd	Gd
Point 1	0.71	25.40	6.65	18.94	10.48	30.07	7.74
Point 2	0.67	32.28	8.23	16.78	8.79	24.62	8.62
Point 3	0.38	1.89	95.22	—	—	2.51	—

3 结论

(1)一氧化碳选择性还原钕铁硼废料中铁的试验结果表明,铁还原率受还原温度和还原时间影响最大,受 CO 流量影响次之,受物料粒度影响最小。

(2)较佳还原条件为:物料粒度为 0.040~0.045 mm、还原温度为 1 273 K、CO 流量为 300 mL/min、还原时间为 50 min,此时,钕铁硼废料中铁氧化物的还原率达 86.23%,具有良好的选择性还原效果。

(3)钕铁硼废料中的大部分铁元素被还原成单质铁,少部分铁元素与稀土氧化物以 FeNdO₃ 共存,需进一步采取高温熔分等措施分离。

参考文献:

[1] 马越峰,岳忠春,王路. 烧结钕铁硼磁性材料的生命周期评价[J]. 稀土,2019,40(4):60-70.

[2] Li Y F, Zhu M G, Li A H, et al. Relationship between controllable preparation and microstructure of NdFeB sintered magnets[J]. Journal of Rare Earths, 2014(7): 628-632.

[3] 黄劲松,齐关富. 钕铁硼废料资源化利用工艺综述[J]. 中国资源综合利用,2008,26(11):4-5.

[4] 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.

[5] 刘晓杰,许涛,郝茜,等. 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.

[6] 刘志强,陈怀杰. 从 NdFeB 磁体废料中回收稀土的工艺[J]. 材料研究与应用,2009,3(2):134-137.

[7] NAKAMOTO M, KUBO K, KATAYAMA Y, et al. Extraction of rare earth elements as oxides from a neodymium magnetic sludge[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2012, 43(3): 468-476.

[8] 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 & Compounds, 2003, 353(1-2): 189-193.

[9] MIURA K, ITOH M, MACHIDA K I. Extraction and recovery character-

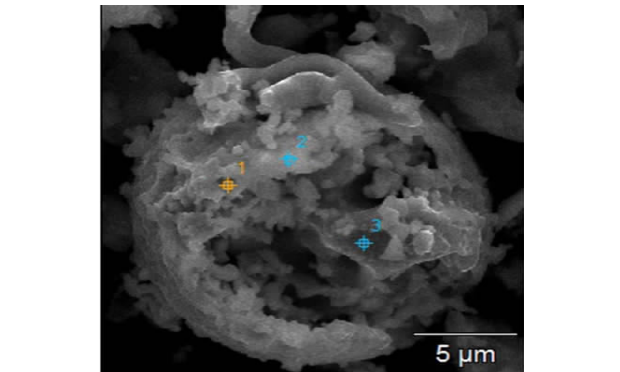


图 10 还原后产物 SEM 分析
Fig. 10 SEM of the reduction product

istics of Fe element from Nd – Fe – B sintered magnet powder scrap by carbonylation[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2008, 466(1 – 2): 228 – 232.

[10] LI Y, EVANS H E, HARRIS I R, et al. The oxidation of NdFeB magnets[J]. Oxidation of Metals, 2003, 59(1):167 – 182.

[11] 王毅军,刘宇辉,翁国庆. 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):25 – 27.

[12] 王建英,杜继宇,张雪峰. 从白云鄂博稀土尾矿回收铁的新工艺[J]. 中国稀土学报,2017,35(3):413 – 417.

[13] 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.

[14] NAKAMOTO M, KUBO K, KATAYAMA Y, et al. Extraction of rare earth elements as oxides from a neodymium magnetic sludge[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2012, 43(3): 468 – 476.

Experimental Research on Selective Reduction of Iron in NdFeB Scrap

WANG Jinliang^{1,2}, WU Kaiqi^{1,2}, PENG Ruzhen^{1,2*}

1. Faculty of Materials Metallurgy and Chemistry, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China;
2. Jiangxi Provincial Key Laboratory of Flash Green Development and Recycling, Ganzhou 341000, China

Abstract: Based on the difference reduction properties of rare earth oxide and iron oxide, experimental research on selective reduction of iron in NdFeB scrap using CO was carried out in a high – temperature tubular furnace. And the effect of reduction temperature, reduction time, particle size and CO flow rate on the iron reduction rate were investigated. Results showed that the reduction rate of iron in NdFeB scrap was most affected by reduction temperature and reduction time, followed by CO flow rate, and least affected by particle size. Under the conditions of particle size of 0.040 mm – 0.045 mm, reduction temperature of 1 273 K, reduction time of 50 min and CO flow rate of 300 mL/min, the iron reduction degree was up to 86.23%. The reduction products were mainly composed of metallic iron, a small amount of iron element which coexisted with rare earth in the form of FeNdO₃. This will provide theoretical supports for the comprehensive recovery of rare earth and iron in NdFeB scrap.

Key words: NdFeB scrap; selective reduction; iron; rare earth

引用格式: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 JL, Wu KQ and Peng RZ. Experimental research on selective reduction of iron in NdFeB scrap[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2020, 40(3): 51 – 55.