

# 湿法工艺回收钕铁硼废料的研究现状及发展方向

王晓东<sup>1,2</sup>, 张晓伟<sup>1,2</sup>, 郭峰<sup>1,2</sup>, 李健飞<sup>1,2</sup>, 邓楚璇<sup>1,2</sup>, 王双<sup>1,2</sup>

(1. 内蒙古科技大学 稀土产业学院, 内蒙古 包头 014010;

2. 轻稀土资源绿色提取与高效利用教育部重点实验室, 内蒙古 包头 014010)

**摘要:** 钕铁硼在生产加工过程中, 有超过 30% 的稀土金属转移到废料中, 导致钕铁硼废料未能得到有效利用, 而随着新能源汽车行业的快速发展, 钕铁硼废料的绿色回收已成为该领域的研究热点。综述了目前国内外回收钕铁硼废料的湿法工艺研究现状, 包括酸浸法、沉淀法、溶剂萃取法、碱分解法、离子液体回收法、水解法及微生物分解法等多种方法的原理及优缺点, 同时指出了当前研究面临的技术难点, 最后提出了未来钕铁硼废料回收利用的主要研究方向, 为稀土资源二次利用提供有价值的参考。

**关键词:** 钕铁硼; 废料; 稀土; 湿法; 回收; 研究现状; 发展方向

**中图分类号:** TF803.2; TF845 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-2617(2025)02-0133-10

**DOI:** 10.13355/j.cnki.sfyj.2025.02.001

钕铁硼是目前仅次于在绝对零度以下的钕磁铁的永久磁铁, 同时也是一种稀土永磁材料<sup>[1]</sup>, 因具有极高的磁能积和优异的磁性能, 在材料科学与工程、电机与电力工程、信息存储与磁记录及新能源与环境保护等多个领域得到了广泛应用<sup>[2]</sup>。在钕铁硼的生产过程中, 由于工艺和设备等条件限制, 会产生占原材料约 25% 的废料, 其中稀土元素质量分数约占 33%<sup>[3]</sup>, 这些钕铁硼废料若得不到合理的回收处理, 不仅会导致巨大的资源浪费, 而且会对环境造成严重污染。因此对钕铁硼二次资源加以回收再利用, 不仅符合稀土的可持续发展战略, 也具有极大的经济价值和环境效益<sup>[4]</sup>。

目前, 国内外回收钕铁硼废料的湿法工艺已有多种, 包括酸浸法、沉淀法、溶剂萃取法、碱分解法、离子液体回收法、水解法及微生物分解法等。本文综述了这些工艺的原理及优缺点, 并指出了各工艺当前存在的技术难点, 同时提出了未来钕铁硼废料回收利用的主要研究方向, 以为稀土资源二次回收利用提供参考。

## 1 钕铁硼化学组成及结构

钕铁硼材料的化学组成为  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , 钕铁硼

磁体由 25%~35% 的稀土元素、60%~70% 的铁及 1% 左右的硼组成<sup>[5]</sup>, 晶体结构如图 1 所示。

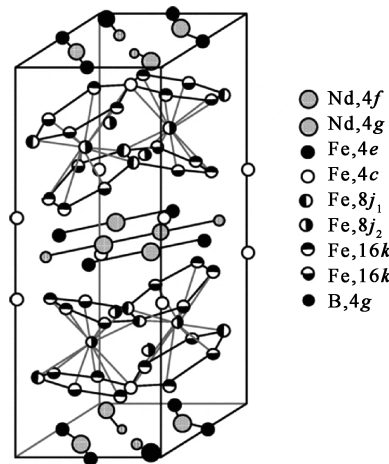


图 1  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  的晶体结构

Fig. 1 Crystal structure of  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

钕铁硼材料具有四面体结构<sup>[6]</sup>, 其晶体结构属于六角最密堆积结构, 由钕原子形成四面体结构的中心, 而铁原子则位于四面体结构的顶点上, 硼原子填充在四面体结构之间的空隙中<sup>[7]</sup>。正是

收稿日期: 2024-11-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51964040, 51564042); 内蒙古自治区基本科研业务(2023QNJS191)。

第一作者简介: 王晓东(2000—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为稀土矿物绿色提取与高质化应用。

通信作者简介: 张晓伟(1983—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为稀土湿法冶金及二次资源循环利用。E-mail: zhangxiaowei\_721@163.com。

因为稀土元素在钕铁硼的晶体结构中以离子形式存在,使得其在溶液中具有较高的溶解性。这种特性为湿法工艺提供了有利条件,使得稀土元素能更有效地从钕铁硼废料中提取出来<sup>[8]</sup>。

## 2 湿法回收工艺

湿法回收工艺主要是通过水溶液溶解初级和次级资源中的稀土元素,随后利用沉淀、萃取或离子交换等手段实现这些元素的分离和纯化,因其具有回收率高和选择性好等优点,在处理复杂废物方面具有明显优势<sup>[9]</sup>。目前常见的从钕铁硼废料中湿法回收稀土元素的工艺主要包括酸浸法、沉淀法、溶剂萃取法、碱分解法、离子液体回收法、水解法及生物分解法等。

### 2.1 酸浸法

#### 2.1.1 无机酸浸出法

无机酸浸出法是从钕铁硼废料中回收稀土元素的常用方法。当钕铁硼磁体在稀酸中溶解时,溶液中的 Nd、Fe 和 B 离子会与  $H^+$  相互作用而浸出,后续再通过分离和纯化工序得到回收。

Tian Y. L. 等<sup>[10]</sup>研究了以盐酸为浸出剂、六亚甲基四胺(HMTA)或酒石酸为螯合剂,从钕铁硼废料中选择性浸出稀土,并通过焙烧得到稀土氧化物,工艺流程如图 2 所示。结果表明:在盐酸浓度 6 mol/L、酒石酸质量浓度 50 g/L、温度 313 K 优化条件下,稀土浸出率达 99.27%,铁浸出率为 67.99%;在草酸与酸浸液固液质量体积比(g/mL)为 1.5/1、pH=1.5 条件下沉淀稀土,之后在 900 °C 高温下焙烧 2 h,可得到纯度为 95.83%的  $Nd_2O_3$  产品,稀土回收率为 90.18%。

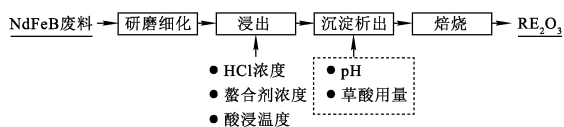


图 2 盐酸选择性浸出稀土工艺流程<sup>[10]</sup>

Fig. 2 Process flow chart of selective leaching of rare earth with hydrochloric acid<sup>[10]</sup>

Yan Z. M. 等<sup>[11]</sup>研究了采用硝酸从钕铁硼废料中选择性浸出稀土,工艺流程如图 3 所示。结果表明:在硝酸浓度 0.5 mol/L、液固体积质量比(mL/g)为 20/1、浸出温度 180 °C、浸出时间 1.5 h 优化条件下,稀土浸出率超过 95%,而铁溶解度低

于 0.3%;添加  $Na_2S$  对过渡金属杂质的去除效果较好,但会导致约 10%的稀土损失;直接用草酸沉淀可得到纯度超过 97.5%的稀土氧化物。该工艺通过高压选择性浸出和沉淀能获得高纯度稀土氧化物,回收率超过 95%,产生的电解废料仍可进一步循环回收,从而实现稀土回收最大化。

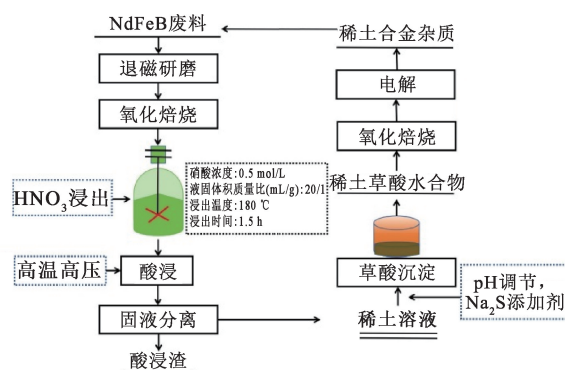


图 3 硝酸-草酸法选择性浸出稀土工艺流程<sup>[11]</sup>

Fig. 3 Process flow chart of selective leaching of rare earth with nitric acid-oxalic acid<sup>[11]</sup>

Zhang L. P. 等<sup>[12]</sup>研究了采用硫酸从钕铁硼浸出渣中回收稀土,工艺流程如图 4 所示。

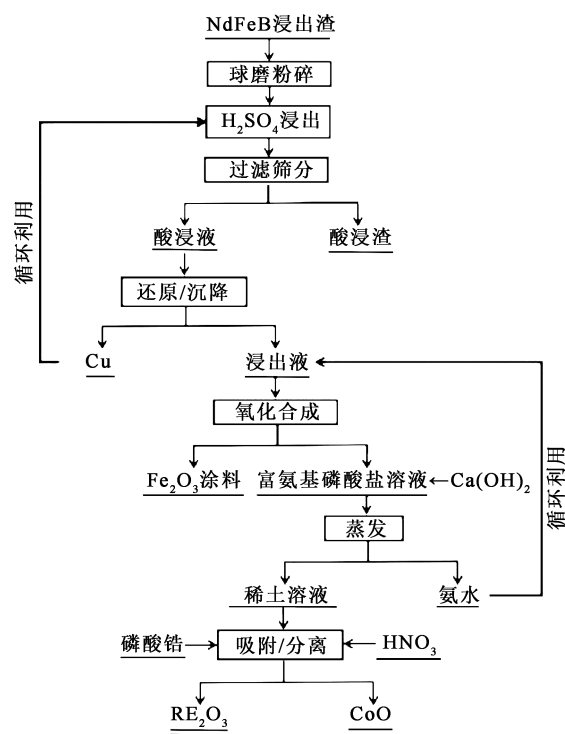


图 4 硫酸浸出法回收稀土工艺流程<sup>[12]</sup>

Fig. 4 Process flow chart of rare earth recovery by sulphuric acid leaching method<sup>[12]</sup>

钕铁硼浸出渣经研磨后用硫酸浸出,之后通过添加铜粉还原,得到的浸出液通过选择性沉淀后,铜再次循环利用;然后向浸出液中加入氨水,将铁杂质氧化成晶种和颜料,再通过向富含氨基硫酸盐溶液中加入  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,通过蒸发得到稀土溶液和氨水,以实现氨水的循环利用;得到的稀土溶液中再加入磷酸铝,通过吸附分离,得到氧化稀土和氧化钴。结果表明:在酸浸阶段,控制酸浸温度 363 K、硫酸浓度 1.4 mol/L、固液质量体积比(g/L)为 80/1、铜粉作为还原剂( $n(\text{Cu})$  :

$n(\text{Fe}^{3+})=1:2$ ),并在吸附分离阶段调节  $\text{pH}=1.87$ 、同时以稀释的  $\text{HNO}_3$  为洗脱剂,钴、钕、镨、铈回收率分别为 90.6%、89.1%、77.2%、88.7%;用铁粉可成功回收铜粉,回收率为 99.93%,纯度为 93.42%。该工艺能在低酸消耗下获得稀土元素的最佳回收效果,具有一定的可持续性。

He L. X. 等<sup>[13]</sup>研究了用磷酸为浸出剂分离回收钕铁硼废料中的稀土和铁,工艺流程如图 5 所示。

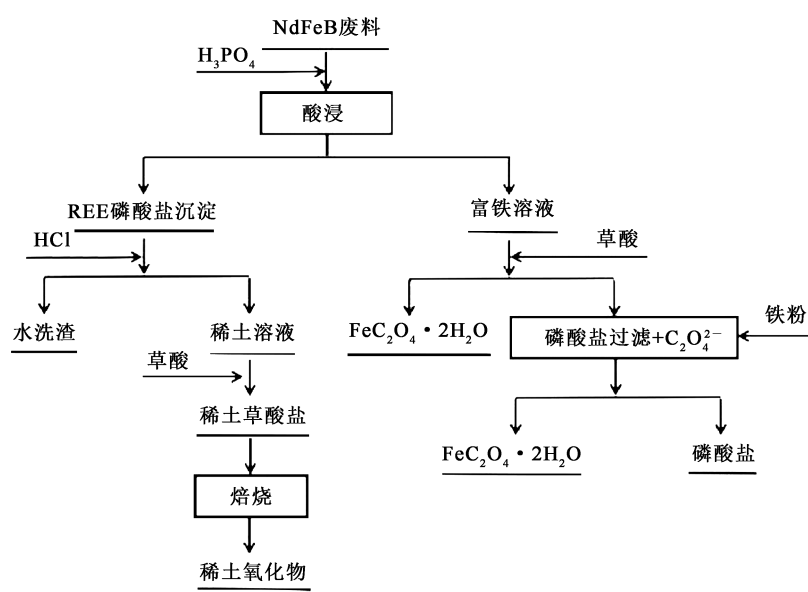


图 5 磷酸浸出法回收稀土工艺流程<sup>[13]</sup>

Fig. 5 Process flow chart of rare earth recovery by phosphoric acid leaching method<sup>[13]</sup>

钕铁硼废料用磷酸浸出得到稀土磷酸盐沉淀和富铁溶液,再向稀土磷酸盐沉淀加入盐酸反应得到稀土溶液,稀土溶液中的铁再通过加入草酸加以回收。结果表明:在浸出温度 80 °C、液固体积质量比(mL/g)30/1、浸出时间 90 min 条件下,98.91%的稀土以  $\text{REPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  沉淀形式留在浸出渣中,98.7%的铁以  $\text{Fe}^{2+}$  形式存在于溶液中;所得稀土磷酸盐沉淀再用 2 mol 盐酸,在 60 °C 下酸浸 2 h,得到氯化稀土溶液,氯化稀土溶液加入草酸并在 800 °C 下焙烧可得到纯度为 99.49% 多稀土氧化物。

无机酸浸出法作为回收钕铁硼废料中稀土元素的常用技术之一,能有效溶解钕铁硼废料中的稀土元素,回收率较高,操作流程相对简

单,易于工业化应用;但该法的化学试剂消耗较大,且后续还需对废水进行处理,生产成本较高。

### 2.1.2 有机酸浸出法

相较于无机酸浸出法,采用有机酸浸出法处理钕铁硼废料的优势在于化学试剂消耗小且更加环保<sup>[14]</sup>。

Belfqueh 等<sup>[15]</sup>研究了用有机酸(乙酸、甲酸、枸橼酸和酒石酸)从钕铁硼磁体中回收稀土,工艺流程如图 6 所示。在固液质量体积比(g/mL)为 1/(20~200)、酸浓度 1.6~10 mol/L、温度 60 °C、酸浸时间 24 h 最佳条件下,分别采用酒石酸、甲酸、乙酸、枸橼酸浸出钕铁硼磁体,最高稀土浸出率分别为 35%、73%、90%、95%;由于乙

酸在不同的固液质量体积比和酸度条件下浸出率均大于 90%，浸出性能优异，具有较强的适应性，因此建议选用乙酸从钕铁硼磁粉中浸出稀土元素。

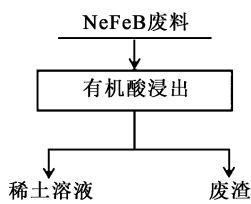


图 6 有机酸浸出法回收稀土工艺流程<sup>[15]</sup>

Fig. 6 Process flow chart of rare earth recovery by organic acid leaching method<sup>[15]</sup>

Reisdorfer 等<sup>[16]</sup>研究了采用苹果酸和枸橼酸从废弃钕铁硼永磁体中回收钕。结果表明：未焙烧的 NdFeB 粉末在温度 90 °C、有机酸浓度 1.0 mol/L、固液质量体积比 1/20 条件下，用苹果酸浸出 360 min，钕回收率可达 99%，而枸橼酸浸出 60 min，钕回收率为 72.8%；相同条件下，分别用苹果酸和枸橼酸浸出焙烧后的 NdFeB 粉末，钕回收率均比未焙烧的低，分别为 22% 和 32.1%，但研究发现二者对钕的选择性均显著提高，苹果酸为 86%，枸橼酸为 98%。随后，该团队又采用超临界 CO<sub>2</sub> 作为助溶手段进一步进行了研究<sup>[17]</sup>。结果表明：利用超临界 CO<sub>2</sub> 从含有苹果酸的未焙烧磁体粉末中回收钕时，浸出时间缩短至 30 min，钕回收率可达 99.9%；对于经焙烧处理的钕铁硼粉末，用苹果酸和枸橼酸浸出 120 min 后，钕回收率分别为 99.5% 和 30.6%。

## 2.2 沉淀法

沉淀法是将钕铁硼废料溶解在酸溶液中，再通过添加沉淀剂，使稀土元素形成沉淀物的方法。该法能有效提高稀土资源利用率，减少资源浪费，主要分为复盐沉淀法、共沉淀法、草酸直接沉淀法等。

### 2.2.1 复盐沉淀法

复盐沉淀法是通过添加沉淀剂使钕铁硼废料中的稀土金属与沉淀剂反应，形成不溶性沉淀，从溶液中分离并回收稀土金属，常用的复盐有 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、NaCl、Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 等。该法通

常是通过一系列工序，包括氧化焙烧、酸液浸出、复盐沉淀、碱转、萃取分离、沉淀、焙烧从钕铁硼材料中提取有价元素，并制得高纯度氧化钕的方法<sup>[18]</sup>。Nguyen 等<sup>[19]</sup>研究了采用硫酸溶解—硫酸钠沉淀法从钕铁硼废料中沉淀回收稀土，工艺流程如图 7 所示。

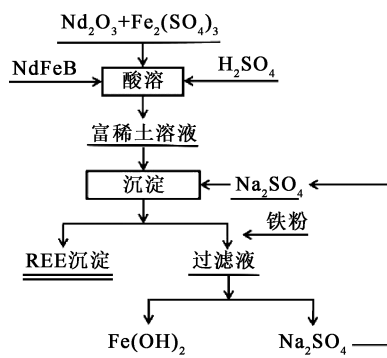


图 7 硫酸复盐沉淀法回收稀土工艺流程<sup>[20]</sup>

Fig. 7 Process flow chart of rare earth recovery by sulphuric acid complex salt precipitation method<sup>[20]</sup>

该工艺在温度 80 °C、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 与 RE<sup>3+</sup> 物质的量比为 2.5 : 1 条件下，稀土可完全沉淀；沉淀物中 Nd、Pr、Ce、Na 质量分数分别为 22.99%、7.27%、7.07% 和 4.80%，稀土纯度高于 99.9%；经铁粉还原得到的 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 可循环使用，大大降低成本。该工艺具有操作流程简洁、生产成本较低等优势，特别是对于富含 Nd 的稀土废料，效果尤为突出；但在实际生产中，不能有效回收硫酸亚铁，直接排放会对环境造成不利影响。

### 2.2.2 共沉淀法

与选择性沉淀法相比，共沉淀法可同时回收钕铁硼磁体浸出液中的金属离子，获得含有稀土、铁和钴的复合粉末<sup>[20]</sup>。田忆兰等<sup>[21]</sup>研究了采用共沉淀法从钕铁硼废料中沉淀稀土，工艺流程如图 8 所示。结果表明：在浸出温度 65 °C、溶液 pH=3 条件下，稀土元素回收率为 94.92%，Fe 回收率达 99.49%。该法具有工艺流程短、操作可控、节能环保等特点；但所得产物为铁与稀土的混合氧化物，因仅有少量纯的稀土氧化物，后续仍需进一步通过还原反应来制取再生钕铁硼磁体。

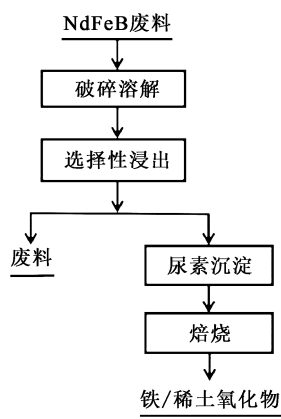


图 8 尿素沉淀法回收稀土工艺流程<sup>[21]</sup>

Fig. 8 Process flow chart of rare earth recovery by urea precipitation method<sup>[21]</sup>

### 2.2.3 草酸直接沉淀法

草酸直接沉淀法是将草酸直接加入钕铁硼废料的酸性溶液中制得稀土草酸盐。钕铁硼废料经溶解后,溶液中 Fe 和稀土离子与草酸形成的盐类物质的溶解度存在明显差异,根据其溶解度差异可使 Fe 和稀土实现分离。尹小文等<sup>[22]</sup>研究了采用草酸直接沉淀法回收钕铁硼废料中的稀土,工艺流程如图 9 所示。

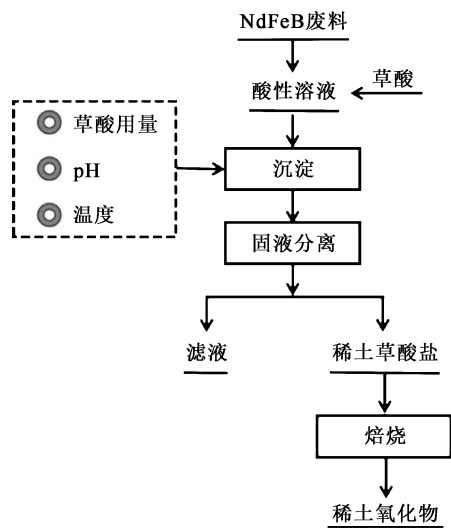


图 9 草酸直接沉淀法回收稀土工艺流程<sup>[22]</sup>

Fig. 9 Process flow chart of rare earth recovery by oxalic acid direct precipitation method<sup>[22]</sup>

该工艺在温度 80 °C、溶液 pH=1.5~2.0、草酸与酸浸液固液质量体积比(g/mL)为1.5/1条

件下,稀土回收率可达95.4%,而后在 800 °C下焙烧可得到纯度为99.27%的稀土氧化物。该法对稀土与铁的分选效果明显,工艺流程简单,稀土回收率高,且无需昂贵的萃取剂;但需精准控制沉淀过程 pH、温度及草酸用量,目前实现工业化还有一定难度。

### 2.3 溶剂萃取法

溶剂萃取法是通过使用有机溶剂选择性地溶解钕铁硼废料中的稀土金属离子,利用相分配原理分离并回收金属,常用的萃取剂有四辛基二甘酰胺、辛基膦酸、三辛基胺、二乙基己基磷酸等。将钕铁硼废料进行酸溶后,添加对稀土元素具有较高亲和力的萃取剂,使二者形成配合物后,再分离有机相与水相,最后通过反萃取剂(如稀酸或碱)将稀土元素从有机相中重新转移到水相中,以实现回收和进一步纯化。

Choubey 等<sup>[23]</sup>研究了用 Cyanex272 萃取剂从钕铁硼废料中萃取回收稀土。首先用硫酸浸出钕铁硼废料,向所得含稀土浸出液中加入 Cyanex272萃取剂萃取稀土,负载稀土有机相经反萃、焙烧得到稀土氧化物,萃余液经 NH<sub>4</sub>OH 沉淀后得到 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,工艺流程如图 10 所示。结果表明:在酸浸条件(酸浸温度 75 °C、硫酸浓度 2 mol/L、浆体密度 100 g/L)下,控制溶液 pH=3 时,钕浸出率达 95.5%,镨、镝浸出率均达99.9%;96.5%的铁可以离子形式沉淀,从而实现了钕、铁有效分离。

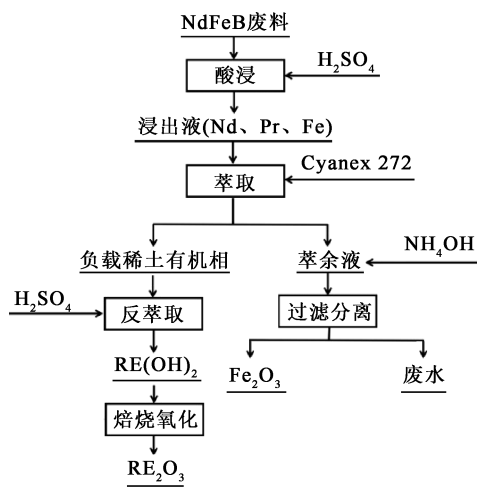


图 10 萃取法回收稀土工艺流程<sup>[23]</sup>

Fig. 10 Process flow chart of rare earth recovery by extraction method<sup>[23]</sup>

Belfqueh 等<sup>[24]</sup>研究了用四辛基二甘酰胺 (TODGA) 从钕铁硼乙酸浸出液中萃取稀土, 工艺流程如图 11 所示。结果表明: 向钕铁硼乙酸浸出液中加入 TODGA 萃取剂, 在相比 ( $V_o/V_a$ ) 为 1/1、温度 20 °C 条件下萃取 60 min, Nd、Pr 和 Dy 回收率分别为 92%、88% 和 99%。采用 TODGA 作为萃取剂萃取钕铁硼废料中的稀土, 可多次循环使用, 且萃取效率和选择性较高, 回收率稳定; 但该法试剂成本较高, 虽然用有机酸浸代替无机酸可减小对环境的影响, 但萃取和反萃取过程中仍会产生大量废水, 需进一步处理。

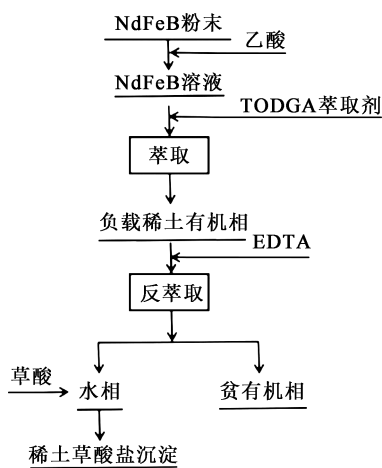


图 11 有机酸浸出法回收稀土工艺流程<sup>[24]</sup>

Fig. 11 Process flow chart of rare earth recovery by organic acid leaching method<sup>[24]</sup>

### 2.4 碱分解法

碱分解法是利用碱性物质与钕铁硼磁体反应, 有效分离钕和其他稀土元素的方法, 在此过程中, 钕可转化为可溶性的钕化合物, 而铁等杂质则形成难溶物, 从而实现二者的高效分离和提纯。

Yoon 等<sup>[25]</sup>研究了采用氢氧化钠分解工艺从钕铁硼废料回收稀土, NaOH 与钕铁硼废料经研磨洗涤后分离得到  $\text{Nd}(\text{OH})_3$  和碱液,  $\text{Nd}(\text{OH})_3$  经氧化焙烧、醋酸浸出和萃取分离得到  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , 而碱液则直接进行回收, 工艺流程如图 12 所示。结果表明: 在焙烧温度 400 °C、碱焙烧时间 2 h 优化条件下, 加入 1 mol/L 乙酸并浸出 180 min, 钕、镨、铁浸出率分别为 94.2%、93.1%、1.0%。

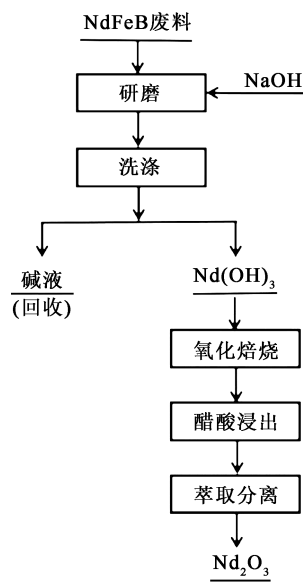


图 12 碱分解法回收稀土工艺流程<sup>[25]</sup>

Fig. 12 Process flow chart of rare earth recovery by alkali decomposition method<sup>[25]</sup>

Önal 等<sup>[26]</sup>在相对较低温度 (150~200 °C) 下对钕铁硼粉末进行短时间 (30~450 min) 的加碱焙烧, 焙烧过程中稀土转化为相应的氢氧化物, 而铁金属形成  $\text{NaFeO}_2$ 。将焙烧粉末采用 20% Versatic Acid 10 (一种商业化的混合羧酸) 作为溶剂, 在固液质量体积比 (g/mL) 为 20/1、反应时间 1 h 条件下从焙烧产物中浸出稀土, 之后用草酸沉淀, 再经过反萃取、焙烧, 可得到纯度为 98.4% 的稀土氧化物。

碱分解法回收稀土的优势在于稀土元素回收率高、化学试剂消耗较少, 且更为环保; 该法对严重氧化的废料回收效果差, 在浸出和分离过程中会产生含碱废水, 处理不当会造成环境污染。

### 2.5 离子液体回收法

离子液体回收法是一种新工艺, 其原理是利用有机萃取剂对金属阳离子具有不同的吸附能力的特性实现金属的分离。相较于传统萃取技术, 离子液体萃取系统稳定性更强, 分离效果和选择性更佳<sup>[27-29]</sup>。

Sasaya 等<sup>[30]</sup>采用硝酸溶解钕铁硼磁体废渣回收稀土, 之后进行脱铁制得稀土硝酸盐; 再将稀土硝酸盐溶于二硝酰胺铵溶液中, 进行电沉积并获得稀土金属。该方法可得到纯度为 99% 的稀

土氧化物,且具有工艺简单、试剂消耗小等优点;但浸出时间较长,达 48 h,目前还很难进行大规模的应用推广<sup>[31]</sup>。

Sun H. 等<sup>[32]</sup>采用含氟离子的酸洗废水从超细钕铁硼废料中回收稀土,工艺流程如图 13 所示。将不锈钢酸洗废水(主要有氢阳离子、铁阳离子、硝酸根阴离子和氟离子)加入到超细钕铁硼废料中,二者会反应生成  $\text{Nd}(\text{OH})_2\text{F}$ ,之后再经焙烧处理,得到最终产物  $\text{NdOF}$ 。在氢离子浓度 3.16 mol/L、氟离子浓度 1.5 mol/L 条件下, $\text{Nd}(\text{OH})_2\text{F}$ 回收率可达 97%。该法不仅能达到从超细  $\text{NdFeB}$  废料中回收稀土元素的目的,还能降低含氟废水中氟离子浓度,具有双重效益;但该方法仅适用于超细钕铁硼废料,对于其他类型或粒径的钕铁硼废料回收效果有限,此外,工艺对酸洗液中氟离子浓度要求也较高,使其应用受到一定限制。

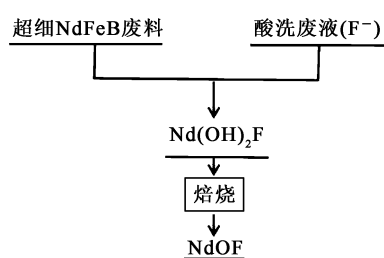


图 13 离子液体回收法回收稀土工艺流程<sup>[30]</sup>

Fig. 13 Process flow chart of rare earth recovery by ionic liquid recovery method<sup>[30]</sup>

## 2.6 水解法

水解法主要是充分利用稀土碳化物易水解的特性,实现对稀土的有效回收。首先将钕铁硼废矿进行焙烧碳化处理,之后通过水解得到稀土氢氧化物,最后采用磁选方式分离稀土氢氧化物和铁。

卞玉洋<sup>[33]</sup>采用真空感应炉对钕铁硼废渣进行熔融,再与石墨坩埚发生反应,形成钕铁硼碳化物,之后将钕铁硼碳化物加入到去离子水溶液中进行水解得到稀土和铁基合金粉末;再采用磁选分离法分离稀土和铁,最终获得了纯度达 99.7% 的稀土氢氧化物。该法稀土产品纯度高,工艺流程简单,较易实现工业化。

Liu B. W. 等<sup>[34]</sup>研究了采用一种新的碳化/

氢化水解工艺从废弃钕铁硼磁体中回收稀土元素,工艺流程如图 14 所示。结果表明,在 1 400 °C 条件下,将钕铁硼粉末的碳化/氢化处理 90 min,再通过水解和磁选分离处理,可得到纯度为 99.43% 的稀土氢氧化物,稀土回收率可达 88.4%。

水解法对废料的预处理要求较高,分离提纯过程也较为复杂;但该方法具有稀土回收率高、环境污染小、工艺流程较简单及适应性强等优点,具有一定的推广应用潜力。

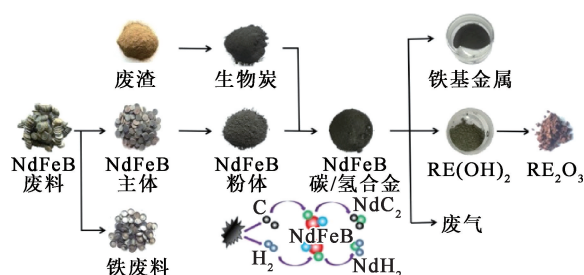


图 14 碳化/氢化水解法回收稀土工艺流程<sup>[34]</sup>

Fig. 14 Process flow chart of rare earth recovery by carbonization/hydrogenation method<sup>[34]</sup>

## 2.7 生物浸出法

生物浸出法是利用微生物将不溶性金属化合物以水溶解的方式进行生物转化,其原理是通过生物氧化和配合,使金属离子在水中转移,微生物在此过程中起着至关重要的作用<sup>[35]</sup>。

Auerbach 等<sup>[36]</sup>研究了采用酸性嗜铁细菌浸出废弃磁性材料回收稀土,工艺流程如图 15 所示,先采用 DEHPA 及 CyphosIL101 等萃取剂将稀土元素从浸出液中萃取到有机相中;再通过反萃取将稀土元素从有机相中转移到水相,得到高纯度的稀土金属离子溶液。结果表明:在浸出温度 40 °C、pH=3.0 适宜条件下,细菌能保持活性并促进金属溶解;在各类菌种中,酸性氧化铁硫杆菌和氧化亚铁螺旋体对稀土的浸出率最高,Pr 浸出率可达 100%。

生物浸出法与传统的酸浸法相比,对环境污染更小,没有酸性废水产生,能耗也相对较低,无需高温高压,主要利用微生物的代谢活动实现金属浸出,是一种环境友好型的工艺;但该方法须严格控制工艺条件,如 pH、温度和微生物种类等,操作较为复杂。

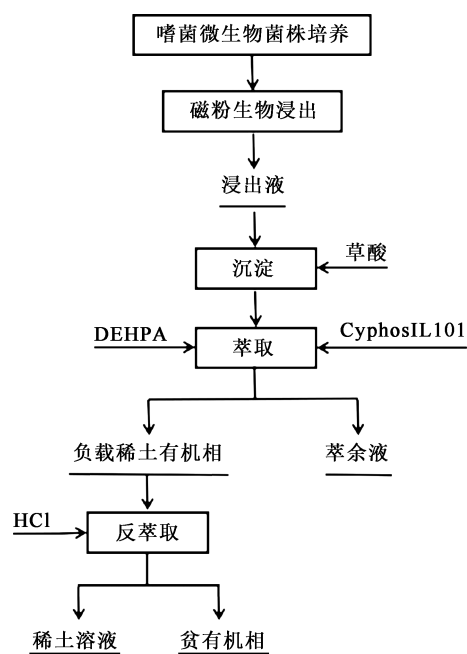


图 15 生物浸出法回收稀土工艺流程<sup>[36]</sup>

Fig. 15 Process flow chart of rare earth recovery by bioleaching method<sup>[36]</sup>

### 3 结论与展望

钕铁硼废料回收技术包括酸浸法、沉淀法、溶剂萃取法、碱分解法、离子液体回收法、水解法和微生物分解法等。酸浸法高效,但有腐蚀性,易造成污染;沉淀法成本低,但效率较低;溶剂萃取法能高效分离,但成本较高;碱分解法在钕和铁回收中有效,但污染大;离子液体回收法高效,但成本较高;水解法适用于简单合金,但回收率低;微生物分解法环保且选择性强,但仍处于研究阶段。为更好地对钕铁硼废料进行回收利用,建议今后可从以下几个方面进行优化:

1) 强化绿色环保与低污染技术。酸浸法、碱分解法等传统方法在环境污染方面存在一定风险,建议通过优化工艺或开发新型绿色溶剂(如离子液体、绿色化学试剂)来减少环境影响,推动废料回收过程的绿色转型十分必要。

2) 提升回收工艺的高效性和经济性。溶剂萃取法、离子液体回收法等虽具有较高回收效率,但成本较高,今后应聚焦于降低技术操作成本和能耗,如通过优化溶剂的选择和回收工艺、提升设备能效,以及实现工艺的自动化和智能化等措施,使钕铁硼回收更具经济性。

3) 进一步探索新型回收技术。微生物分解法、超临界流体萃取法等新兴技术仍处于研究阶段,需进一步探索和优化,尤其是微生物分解法,虽具有较强的选择性和环境友好性,但技术成熟度不足,未来可以通过基因工程改造微生物、提高其对稀土元素的吸附与解吸能力,提升其实际应用效果。

4) 推动循环经济模式与资源综合利用。钕铁硼废料回收不仅要注重金属的提取,还要考虑回收过程中其他副产物,如铁、铝等金属和硼化合物的综合回收和利用,推动钕铁硼回收技术与循环经济的深度融合。

5) 促进技术集成与规模化应用。单一的回收方法可能无法满足大规模废料回收需求,因此,将多种回收技术集成应用,如将酸浸与溶剂萃取、微生物处理与离子液体法相结合等,可能成为提升回收效率和经济性的关键路径。

### 参考文献:

- [1] AMBAYE T G, VACCARI M, CASTRO F D, et al. Emerging technologies for the recovery of rare earth elements (REEs) from the end-of-life electronic wastes: a review on progress, challenges and perspectives [J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2020, 27(29): 36052-36074.
- [2] BINNEMANS K, JONES P T, MOLLER T, et al. Rare earths and the balance problem: how to deal with changing markets [J]. Journal of Sustainable Metallurgy, 2018, 4(1): 126-146.
- [3] JONSSON, CHRISTIAN A, MUHAMMAD P, et al. The extraction of NdFeB magnets from automotive scrap rotors using hydrogen [J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 277. DOI:10.1016/j.jclepro.2020.124058.
- [4] YADAY J S, SHURONJIT K B, WARRE N, et al. Greening the supply chain: sustainable approaches for rare earth element recovery from neodymium iron boron magnet waste [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024, 12(4). DOI:10.1016/j.jece.2024.113169.
- [5] 杨强. 从钕铁硼废料中选择性回收稀土的应用基础研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2024.
- [6] DU X Y, GRAEDEL T E. Global in-use stocks of the rare earth elements: a first estimate [J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(9): 4096-4101.
- [7] WANG H W, JIN L, LEI X, et al. Separation and recovery of rare earths and iron from NdFeB magnet scraps [J]. Processes, 2023, 11(10). DOI:10.3390/pr11102895.
- [8] LIU F C, FEI X, WANG L J, 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. DOI: 10. 1016/j. hydromet. 2021. 105626.
- [9] 王厚庆,叶雨欣,汪金良,等. 钕铁硼废料中稀土回收工艺研究进展及展望[J]. *湿法冶金*, 2024, 43(6): 608-619.  
WANG Houqing, YE Yuxin, WANG Jinliang, et al. Research progress and prospects on recycling of rare earth elements in NdFeB waste[J]. *Hydrometallurgy of China*, 2024, 43(6): 608-619.
- [10] TIAN Y L, LIU Z W, ZHANG G Q. 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.
- [11] YAN Z M, LI Z S, YANG M R, et al. NdFeB magnets recycling via high-pressure selective leaching and the impurities behaviors[J]. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 2024, 10(3): 1459-1473.
- [12] ZHANG L P, XIAO W H, LI G B, et al. A cleaner and sustainable method for recovering rare earth and cobalt from NdFeB leaching residues[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, 422. DOI: 10. 1016/j. jclepro. 2023. 138576.
- [13] HE L X, QI P L, WEN S, et al. One-step separation and recovery of rare earth and iron from NdFeB slurry via phosphoric acid leaching[J]. *Journal of Rare Earths*, 2022, 40(2): 338-344.
- [14] 刘鲁静,王俊锋,覃波. 钕铁硼废料资源化回收利用研究进展及双碳建议[J]. *中国稀土学报*, 2024, 42(5): 869-882.  
LIU Lujing, WANG Junfeng, QIN Bo. Research progress of NdFeB scrap resource utilization and dual carbon[J]. *Journal of the Chinese Society of Rare Earths*, 2024, 42(5): 869-882.
- [15] BELFQUEH S, SERON A, CHAPRON S, et al. Evaluating organic acids as alternative leaching reagents for rare earth elements recovery from NdFeB magnets[J]. *Journal of Rare Earths*, 2023, 41(4): 621-631.
- [16] REISDÖRFER G, BERTUOL D, TANABE E H. Recovery of neodymium from the magnets of hard disk drives using organic acids[J]. *Minerals Engineering*, 2019, 143. DOI: 10. 1016/j. mineng. 2019. 105938.
- [17] REISDÖRFER G, BERTUOL D A, TANABE E H. Extraction of neodymium from hard disk drives using supercritical CO<sub>2</sub> with organic acids solutions acting as cosolvents[J]. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 2020, 35: 277-287.
- [18] 魏成富,代强,唐杰,等. 硫酸复盐法回收 NdFeB 废料中含铁水的处理[J]. *绵阳师范学院学报*, 2010, 29(5): 38-40.  
WEI Chengfu, DAI Qiang, TANG Jie, et al. Research on water with iron in NdFeB waste by composite sulfate method[J]. *Journal of Mianyang Teachers College*, 2010, 29(5): 38-40.
- [19] NGUYEN T T H, LEE M S. A simple process for the recovery of rare earth elements and iron from sulfuric acid leaching solution of NdFeB magnets by double salt precipitation[J]. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 2024, 45(6): 654-668.
- [20] LAI W H, LIU M L, CHUN Y, et al. Recovery of a composite powder from NdFeB slurry by co-precipitation[J]. *Hydrometallurgy*, 2014, 150. DOI: 10. 1016/j. hydromet. 2014. 08. 014.
- [21] 田忆兰,周璇,余红雅,等. 尿素共沉淀法回收钕铁硼废料中的稀土及铁元素[J]. *稀有金属*, 2020, 44(4): 427-432.  
TIAN Yilan, ZHOU Xuan, YU Hongya, et al. Recycling rare earth and Fe elements from NdFeB waste by urea co-precipitation method[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2020, 44(4): 427-432.
- [22] 尹小文,刘敏,赖伟鸿,等. 草酸盐沉淀法回收钕铁硼废料中稀土元素的研究[J]. *稀有金属*, 2014, 38(6): 1093-1098.  
YIN Xiaowen, LIU Min, LAI Weihong, et al. Recycle rare earth elements from NdFeB waste with oxalate precipitation method[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2014, 38(6): 1093-1098.
- [23] CHOUBEY P K, SINGH N, PANDA R, et al. Development of hydrometallurgical process for recovery of rare earth metals (Nd, Pr, and Dy) from Nd-Fe-B magnets[J]. *Metals*, 2021, 11(12). DOI: 10. 3390/met11121987.
- [24] BEIFQUEH S, CHAPRON S, GIUSTI F, et al. Selective recovery of rare earth elements from acetic leachate of NdFeB magnet by solvent extraction[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 339. DOI: 10. 1016/j. seppur. 2024. 126701.
- [25] YOON H S, KIM C J, CHUNG K W, et al. The effect of grinding and roasting conditions on the selective leaching of Nd and Dy from NdFeB magnet scraps[J]. *Metals*, 2015, 5(3): 1306-1314.
- [26] ÖNAL M A R, BORRA C R, GUO M, et al. Recycling of NdFeB magnets using sulfation, selective roasting, and water leaching[J]. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 2015, 1: 199-215.
- [27] RIANOI S F, SIMONA S, BINNEMANS K. Separation of neodymium and dysprosium by solvent extraction using ionic liquids combined with neutral extractants: batch and mixer-settler experiments[J]. *RSC Advances*, 2020, 10(1): 307-316.
- [28] ÖNAL M A R, DEWILDE S, DEGRI M, et al. Recycling of bonded NdFeB permanent magnets using ionic liquids[J]. *Green Chemistry*, 2020, 22(9): 2821-2830.
- [29] KIKUCHI Y, MATSUMIYA M, KAWAKAMI S. Extraction of rare earth ions from Nd-Fe-B magnet wastes with TBP in tricaprilmethylammonium nitrate[J]. *Solvent Extraction Research and Development Japan*, 2014, 21(2): 137-145.

- [30] SASAYA N, MATSUMIYA M, TSUNASHIMA K. Solvation and electrochemical analyses of neodymium complexes in TFSA-based ionic liquids dissolving the nitrates synthesized from spent Nd-Fe-B magnets[J]. *Polyhedron*, 2015, 85: 888-893.
- [31] RIANO S, BINNEMANS K. Extraction and separation of neodymium and dysprosium from used NdFeB magnets; an application of ionic liquids in solvent extraction towards the recycling of magnets[J]. *Green Chemistry*, 2015, 17(5): 2931-2942.
- [32] SUN H, WANG T Y, LI C X, et al. Recycling rare earth from ultrafine NdFeB waste by capturing fluorine ions in wastewater and preparing them into nano-scale neodymium oxyfluoride[J]. *Journal of Rare Earths*, 2022, 40(5): 815-821.
- [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: 上海大学, 2016.
- [34] LIU B W, ZHU N, LI Y, et al. Efficient recovery of rare earth elements from discarded NdFeB magnets[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2019, 124: 317-325.
- [35] SWAIN N, MISHRA S. A review on the recovery and separation of rare earths and transition metals from secondary resources[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 220: 884-898.
- [36] AUERBACH R, BOKELMANN K, STAUBER R, et al. Critical raw materials-advanced recycling technologies and processes; recycling of rare earth metals out of end of life magnets by bioleaching with various bacteria as an example of an intelligent recycling strategy[J]. *Minerals Engineering*, 2019, 134: 104-118.

### Research Status and Development Direction of Recycling NdFeB Wastes by Hydrometallurgy

WANG Xiaodong<sup>1,2</sup>, ZHANG Xiaowei<sup>1,2</sup>, GUO Feng<sup>1,2</sup>, LI Jianfei<sup>1,2</sup>,  
DENG Chuxuan<sup>1,2</sup>, WANG Shuang<sup>1,2</sup>

(1. *College of Rare Earth Industry, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China*;

2. *Key Laboratory of Green Extraction and Efficient Utilization of Light Rare Earth Resources, Ministry of Education, Baotou 014010, China*)

**Abstract:** In the production and processing of NdFeB, more than 30% of rare earth metals will be transferred to the waste, resulting in NdFeB waste can not be effectively used. With the rapid development of new energy automobile industry, the green recycling of NdFeB waste has become a research hotspot in this field. The current research status of hydrometallurgy for recycling NdFeB waste at home and abroad, including acid leaching, precipitation, solvent extraction, alkali decomposition, ionic liquid recovery, hydrolysis and microbial decomposition, are reviewed. At the same time, the technical difficulties facing the current research are pointed out. Finally, the main research direction of NdFeB waste recycling in the future is put forward, which provides valuable reference for the secondary utilization of rare earth resources.

**Key words:** NdFeB; waste; rare earth; hydrometallurgy; recovery; research status; development direction