

6 结论与展望

6.1 主要结论

工艺对针刺的影响: 当温度未达到玻璃化转变温度时, 张力影响线性分子取向, 能够增加针刺效果, 当温度达到玻璃化转变温度时, 一定的张力会增加针刺效果, 而高于 30N 张力后, 分子可能部分被破坏, 从而导致针刺的下降; 当温度持续升高到 90°, 超过玻璃化转变温度, 在张力的作用下, 分子破坏性 > 分子取向性, 从而导致了针刺的下降。

涂层与隔膜针刺的关系: 当隔膜摩擦系数较小时, 隔膜与针头的摩擦力、隔膜被拉伸的内应力平衡点朝针头中轴线移动, 隔膜裂纹临界点也更靠近中轴线, 破孔力更小。所以这说明陶瓷涂层影响针刺的重要因数为陶瓷表面摩擦力。

提出 " 摩擦诱导裂纹偏转 " 新机制。^[8]

6.2 后续研究方向

多场耦合实验: 建立温度 - 湿度 - 张力多维影响模型; 智能涂层开发: 设计梯度摩擦系数涂层; 研究纳米纤维素符合涂层的协同效应。

图表清单

图 1 工艺参数 - 针刺强度关系; 图 2 涂层厚度分布; 图 3 针刺—陶瓷厚度矩阵图; 图 4 摩擦系数 - 针刺强度相关性; 图 5 机理模型示意图

参考文献

- [1] SNE Research. Global Power Battery Market Report 2023 [R]. Seoul: SNE Research, 2023.
- [2] CATL. Contemporary Amperex Technology Co. Limited Annual Report 2022 [R]. Ningde: CATL, 2022.
- [3] Zhang Y, Wang K, Li X, et al. Mechanical failure mechanisms of lithium-ion battery separators under compressive loading[J]. Journal of Power Sources, 2021, 482: 228936.
- [4] Huang S, Chen Z, Wu L. Molecular disentanglement of polyethylene separators during ceramic coating process[J]. Polymer Degradation and Stability, 2020, 179: 109275.
- [5] Wang J, Liu H, Zheng C. Interfacial energy enhancement in Al₂O₃-coated PE separators: A molecular dynamics study[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14(8): 10721-10730.
- [6] GB/T 31486-2015. Electrochemical performance test methods for lithium-ion battery separators[S]. Beijing: Standard Press of China, 2015.
- [7] Massachusetts Institute of Technology. Comparative analysis of dry-process vs. wet-process ceramic-coated separators[R]. Cambridge: MIT Energy Initiative, 2021.
- [8] Zhao L, Sun Y. Friction-induced crack deflection in ceramic-coated battery separators[J]. Tribology International, 2023, 178: 108063.

Progress in rare earth element recovery of NdFeB permanent magnets

Huilin An¹² Zezuo Jiang³⁴ Jianhua Zhao³⁴ Xinpeng Wang¹²⁴ Chunlin He^{124*}

1. School of Resources, Environment and Materials, Guangxi University, Nanning, Guangxi, 530004, China
2. Key Laboratory of Nonferrous Metals and Featured Materials Processing in Guangxi, Nanning, Guangxi, 530004, China
3. Guangxi Guosheng Rare Earth New Materials Co., Ltd., Chongzuo, Guangxi, 532105, China
4. Guangxi Key Laboratory of Advanced Rare Earth Materials, Chongzuo, Guangxi, 532105, China

Abstract

As the third-generation rare earth permanent magnet material, NdFeB is widely used in new energy vehicles, wind power equipment, consumer electronics and other fields due to its excellent properties such as high magnetic energy product, high coercivity and high energy density. This paper summarizes the basic principles and research progress of the current mainstream recycling technologies for NdFeB waste, and analyzes the advantages and disadvantages of each technology in detail. At the same time, aiming at the “impossible triangle” challenge of purity - energy consumption - cost faced by existing technologies, it looks forward to the future development direction of technologies for recovering rare earths from NdFeB, and puts forward relevant suggestions for the focus of subsequent research, in order to promote the technological progress in this field and the sustainable development of the rare earth industry.

Keywords

NdFeB waste; Rare earth elements; Recycling; Hydrometallurgy; Pyrometallurgy

钕铁硼永磁体稀土元素回收进展

安慧琳² 江泽佐³⁴ 赵建华³⁴ 王欣鹏¹²⁴ 何春林^{124*}

1. 广西大学 资源环境与材料学院, 中国·广西 南宁 530004
2. 广西有色金属及特色材料加工重点实验室, 中国·广西 南宁 530004
3. 广西国盛稀土新材料有限公司, 中国·广西 崇左 532105
4. 广西稀土新材料重点实验室, 中国·广西 崇左 532105

摘 要

钕铁硼 (NdFeB) 作为第三代稀土永磁材料, 凭借高磁能积、高矫顽力、高能量密度等优异性能, 广泛应用于新能源汽车、风电设备、消费电子等领域。本文综述当前NdFeB废料主流回收技术的基本原理与研究进展, 并详细分析了各技术的优缺点。同时, 针对现有技术面临的纯度-能耗-成本“不可能三角”挑战, 对从NdFeB中回收稀土的技术未来发展方向进行了展望, 并针对后续研究重点提出了相关建议, 以期推动该领域的技术进步与稀土产业的可持续发展。

关键词

钕铁硼废料; 稀土元素; 回收; 湿法冶金; 火法冶金

【基金项目】广西崇左科技计划“特色物性稀土粉体新材料重点实验室”(项目编号: 2023ZY00503); 中央引导地方科技发展资金“电子工业等高端领域用超高纯稀散金属粉体新材料研发科技创新基地”(项目编号: 桂科ZY24212006)。

【作者简介】安慧琳(2000-), 女, 土家族, 中国贵州铜仁人, 在读硕士, 从事稀贵金属湿法冶金研究。

【通讯作者】何春林(1985-), 男, 中国广西贺州人, 博士, 副教授, 从事稀土、稀贵金属分离研究。

1 引言

稀土永磁材料经历了从 SmCo₅、Sm₂Co₁₇ 到目前主流的 Nd₂Fe₁₄B 四方晶体结构钕铁硼 (NdFeB) 的技术演进。第三代 NdFeB 永磁体由钕、铁、硼合金构成, 主要分为烧结型与粘结型。其中, 烧结型 NdFeB 经过合金熔炼、磁场取向制粉、压制成型及烧结致密化后, 可通过时效热处理显著提升矫顽力。这使其在磁能积、矫顽力及能量密度上均优于铁氧体和钕钴永磁体, 同时兼具规模化生产效率和精密尺寸控制优势。得益于优异的磁性能与生产可控性, NdFeB 已广泛应用于高性能电机、磁共振成像、精密传感器、消费电子

以及风电设备、电动汽车等绿色能源领域,产值远超铁氧体,成为磁性材料主导产业。随着 NdFeB 材料应用范围的不断扩大,其废弃物也随之增加,推动了对资源化回收的研究。然而,现有废弃磁体处置模式易造成稀土资源流失和环境污染风险,仍面临纯度-能耗-成本的“不可能三角”挑战。因此,构建高效回收体系以实现稀土循环利用至关重要,对缓解矿产压力、降低环境风险及推动产业可持续发展意义重大。

NdFeB 废料主要来源于消费电子和风电设备,其中消费电子领域磁体寿命仅 2-3 年,风电设备磁体在生产过程中约 30 % 的材料也因研磨污泥、切割残余等成为工业废料,仅中日两国每年产生的废料就高达 20 kt。通过回收可减少 30 % 以上的原生矿开采需求,同时降低重金属污染风险,兼具经济与环境双重效益。目前, NdFeB 废料回收主要采用湿法冶金、火法冶金和电化学三类技术。本文将详细对比这三类方法的优缺点,为从磁体中回收有价值金属提供参考。

2 湿法冶金回收

湿法冶金作为 NdFeB 磁体回收主流技术,主要工艺包括酸浸出法、氯化法、生物浸出法、吸附法和萃取法、化学沉淀法等,以下从这几个方面介绍。

2.1 酸浸出法

NdFeB 磁体中稀土元素的浸出技术主要分为无机酸与有机酸两类工艺:无机酸浸出通过放热反应溶解磁体,浸出液中铁离子形态因酸种类而异,有机酸浸出因环境友好性备受关注。Reisdorfer 等^[1]发现,焙烧磁体虽降低 Nd/Fe 选择性,却提升浸出效率:苹果酸和柠檬酸对未焙烧磁体的 Nd 回收率分别为 80% 和 60%,而焙烧后分别降至 50% 和 30%。进一步研究中^[2],引入超临界 CO₂ 辅助苹果酸浸出,将提取时间从 360 min 缩短至 30 min,未焙烧磁体的 Nd 回收率提升至 99.9%,焙烧磁体则达 99.5%,显著优于传统工艺。

技术路线选择需权衡效率与环保:无机酸(尤其 HCl/H₂SO₄)虽效率高,但存在强腐蚀性和废水处理难题;有机酸体系污染低,但反应周期长且成本较高。超临界 CO₂ 耦合有机酸的创新方法突破时间瓶颈,为绿色高效回收提供新方向,但其设备投资与能耗问题仍需优化。这些研究凸显 NdFeB 回收工艺正从单一酸浸向复合强化技术演进,以实现稀土资源的高效循环与清洁生产双重目标。

2.2 氯化法和生物浸出法

氯化法通过调控反应条件实现 Nd 与 Fe、B 的选择性分离。Lorenz 等^[3]则基于 NH₄Cl 高温分解生成 HCl 的特性,在 285℃、146 min 条件下使磁体金属转化为氯化物,配合乙酸缓冲溶液实现 84.1% 的稀土回收率,剩余 15.9% 通过二次固体氯化处理完全回收。该技术路线通过氯化剂定向转化与多级回收设计,同步提升稀土提取效率与副产物资源化水平,为 NdFeB 废料清洁回收提供低温高效新路

径。生物浸出法通过生物氧化和络合反应将不溶性金属化合物转化为水溶性形式,具有回收率高、成本低、化学品使用量少和污染物排放少等优点。Auerbach 等^[4]首次研究了处理 NdFeB 废物的生物浸出方法,并比较了不同细菌对 REE 的浸出效率。研究表明,亚铁氧化酸菌和亚铁钩螺菌对 NdFeB 废料中的 REE 具有较高的浸出率,Dy、Nd 和 Pr 的浸出率分别为 86 %、91 % 和 100 %。该工艺还在生物反应器中进行了测试,以评估其可扩展性和自动化潜力,测试结果显示浸出效率与实验室条件下的效率相似。

2.3 吸附法和萃取法

吸附法(固液萃取)通过固相吸附剂与溶液中金属离子的选择性结合实现稀土回收,其核心机制包括物理吸附(依赖范德华力等弱作用力)和化学吸附(基于电荷转移或共价键形成)。相较于其他技术,吸附法因操作简便、成本低、环境友好等优势,被视为从混合溶液中靶向提取特定稀土元素(REE)的理想选择。尽管吸附法在选择性、可持续性方面优势显著,其实际应用仍受限于系统性研究的缺失:现有吸附剂多聚焦单一元素或简单体系,对 NdFeB 复杂废料中多稀土协同分离的适配性不足;动态吸附-解吸机制、材料循环稳定性等关键参数仍需深入优化。未来需开发多功能吸附材料与智能分离工艺,以突破多元素梯级回收的技术瓶颈,推动吸附法从实验室向产业化跨越。萃取是湿法回收 NdFeB 中稀土的关键步骤,通过向酸浸后的溶液添加 P507、Cyanex 572 等萃取剂得到含稀土离子的有机相,经反萃、沉淀可获得高纯稀土氧化物,回收率可达 95% 以上,兼具高效性与经济性。

2.4 化学沉淀法

碱性法通过 NaOH、Na₂CO₃ 等试剂与 NdFeB 磁体反应,实现 Nd 与 Fe、Co 的高效分离: Nd 转化为可溶化合物,而 Fe 等杂质形成沉淀。Onal 等^[5]优化工艺,采用 150-200 °C 低温焙烧 1.5 h,配合 Versatic acid 10 浸出,溶解 95 % 以上 REE,同时抑制 Fe (<1 %) 和 Co (<10 %) 溶出,最终获得 98.4 % 纯度稀土氧化物。该方法通过碱性预处理定向调控元素赋存形态,兼具低温节能与高选择性优势,为 NdFeB 废料清洁回收提供新思路。

2.5 液膜分离和水解法

液膜分离技术是一种综合了物理、生物和化学等理论的技术,该方法具备回收高纯度产品的能力,能够实现单步连续工艺、无乳化形成、低能耗,并且萃取与反萃取过程可以同时进行。液膜主要分为支承型液膜和非支承型液膜。支承型液膜是将含有萃取剂的膜相附着在微孔薄膜上,膜相作为分隔料液相和接收相的界面;非支承型液膜则由流动载体和有机溶剂(或表面活性剂)组成。水解法基于稀土碳化物易水解特性实现 NdFeB 废料中稀土分离。Liu 等^[6]创新引入生物炭萃取剂,通过 1400 °C 碳化/加氢 90 min 制备 C/H 饱和 NdFeB 合金,水解磁选后稀土氢氧化物纯度达 99.43 %、

回收率 88.4%，较传统氯化物萃取剂（如 MgCl_2/KCl ）显著提升纯度。该方法通过碳化-水解协同机制强化稀土选择性溶出，同步实现铁基合金与稀土的高效分离，为 NdFeB 废料绿色回收提供高纯度、短流程技术路径。

3 火法冶金

火法冶金通过高温熔炼、还原等反应将稀土浓缩为合金或混合物，主要工艺包括氢气分解法、氯化法、熔融分离法、玻璃渣法和氟化分离法。相较于湿法冶金的多步骤与试剂依赖，火法虽简化流程却面临能效与产物纯度瓶颈。

3.1 氢气分解法

氢气分解法利用 H_2 与 NdFeB 磁体反应引发体积膨胀，致其破裂形成金属粉末，是直接回收该材料的有效途径。Zakotni 等^[7]通过合金元素添加与“晶界改性”技术，制备出矫顽力 $> 2000 \text{ kA/m}$ 的烧结磁体，性能超越原料。但废磁体氧含量（2000-5000 ppm）远超新磁体（300-400 ppm），导致回收过程易积累污染物，限制直接回用。Li 等^[8]系统研究氢化条件，发现 150°C 为最佳吸氢温度，通过掺杂 1.0% DyH_3 纳米颗粒，再生磁体矫顽力、剩磁与最大能量积回收率分别达 101.7%、95.4% 和 88.58%；而添加 2.0% $(\text{Nd}_{20}\text{Dy}_{80})_{76}\text{Co}_{20}\text{Cu}_3\text{Fe}$ 时，三项指标提升至 92.4%、97.5% 和 93.3%。该过程利用 REE 与 O 的高温亲和力（远高于 Fe），选择性氧化 REE 生成稀土氧化物，而 Fe 保持金属态，实现元素定向分离。尽管氢气分解法能直接制备高性能再生磁体，但氧污染控制与成分精准调控仍是规模化应用的关键挑战。

3.2 氯化法和熔融分离法

氯化法基于氯离子（ Cl^- ）与 REE 的选择性反应，利用氯化物特性分离 NdFeB 中的 REE 与 Fe。常用氯化剂包括 FeCl_2 、 MgCl_2 和 NH_4Cl 。Hua 等^[9]在 600°C 下以熔融 $\text{MgCl}_2\text{-KCl}$ 体系提取 REE，回收率达 90%，仅消耗无水 MgCl_2 ，产物可直接用于电解制备稀土合金。该方法通过氯化-蒸馏耦合工艺实现稀土高效分离，兼具环保性（无废水、试剂循环）与产物高纯度优势，但反应条件优化（如温度、时间）仍是提升回收效率的关键。熔融分离法利用熔融金属对 REE 的高亲和力，形成低熔点合金实现 NdFeB 废料中稀土与铁分离。该方法通过液态金属定向结合稀土，兼具高提取效率（Nd $> 90\%$ ）与合金产物可电解再生优势，但熔融体系分离纯化（如 Ag-Nd 氧化分离）仍是技术难点，需进一步开发高分相工艺以提升经济性。

3.3 玻璃渣和氟化分离法

玻璃渣法通过高温（ $1300\text{-}1500^\circ\text{C}$ ）下 NdFeB 废料与 CaO-SiO_2 基熔渣反应，选择性氧化溶解 REE。Abrahami 等^[10]结合 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{CaF}_2$ 炉渣与室温 H_2SO_4 浸出，实现 REE 回收率 $> 99\%$ 。该方法通过熔渣体系定向富集稀土，同步分离铁/硼等杂质，但高温能耗与炉渣成分调控仍是规

模化应用的关键挑战。氟化物法利用 REE 对氟（F）的高亲和力实现 NdFeB 废料中稀土分离。Xie^[11]采用 $\text{AlF}_3\text{-NaF}$ 熔融盐体系，在 900°C 氟化 3h，回收 83%REE 并电解制取 Al-Nd 合金。该方法通过氟化反应选择性富集稀土，产物可直接用于合金制备，但高温长时工艺限制其经济性，需优化反应动力学以平衡效率与能耗。

4 电化学冶金

电化学法通过电解/电沉积直接提取稀土金属，兼具环保、低试剂消耗及高选择性优势，但面临高设备成本、电解液适配性与工艺优化挑战，常需湿法预处理协同。周等^[12]采用阳极氧化工艺，以 NdFeB 废料为阳极、 0.2 mol/L Na_2SO_4 为电解液，在 2.5 V 、 25°C 条件下实现 Nd（94.6%）与 Fe（96.1%）同步回收，能耗仅 1.74 kWh。Kumari 等^[13]创新使用生物可降解柠檬酸电解质，在 0.5 M 浓度、 200 A/m^2 电流密度及 298 K 条件下电解 5 h，配合 D2EHPA 萃取剂，获得 99.9% 纯度混合稀土氧化物与 98.6% 氧化铁，展现环保工艺潜力。电化学法以低试剂消耗直接转化金属形态，突破了传统湿法冶金的局限。然而，电化学体系的设备投入仍是规模化应用瓶颈，未来需开发高效电极材料，推动清洁回收技术从实验室向产业端跨越。

5 结语

NdFeB 永磁体因其优异的磁性能被广泛应用于新能源汽车、风电设备、信息存储等领域，废料中含 30% 左右稀土元素，远高于原生矿石，回收价值显著。当前回收技术已形成湿法、火法、电化学三大体系。湿法冶金以高选择性和回收率为优势，衍生出酸浸出、生物浸出等多种工艺，如超临界 CO_2 辅助有机酸浸出可实现 99.9% 的 Nd 回收率，但存在试剂消耗大、流程长等问题；火法冶金具有流程短、无废水污染特点，氢气分解法可直接再生高性能磁体，熔融分离法稀土提取率超 90%，却受限于高能耗与产物纯度不足；电化学法展现出环保与可控性优势，不过设备成本与工艺复杂性仍是产业化障碍。因此，为实现 NdFeB 永磁体的资源化回收，建议开发绿色短流程工艺，推动多技术协同集成，实现湿法与火法、电化学联用，发挥各体系优势，以实现稀土资源高效循环利用与产业绿色可持续发展。

参考文献

- [1] 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: 105938.
- [2] REISDÖRFER G, BERTUOL D A, TANABE E H. Extraction of neodymium from hard disk drives using supercritical CO_2 with organic acids solutions acting as cosolvents [J]. *Journal of CO_2 Utilization*, 2020, 35: 277-87.
- [3] LORENZ T, BERTAU M. Recycling of rare earth elements from FeNdB-Magnets via solid-state chlorination [J]. *Journal of Cleaner*