

# 钕铁硼和镍氢电池

## 两种废料中有价元素回收的研究与应用

邓永春 著



冶金工业出版社  
www.cnmip.com.cn

# 钕铁硼和镍氢电池两种废料中 有价元素回收的研究与应用

邓永春 著

北 京  
冶金工业出版社  
2019

## 内 容 提 要

本书针对钕铁硼永磁材料废料和镍氢电池电极废料,采用火法—湿法联合的方法对废料中有价元素的回收利用进行了系统的论述,首先进行了两种废料 $H_2$ 选择性还原研究;其次,为了确定利于渣金熔分且稀土氧化物含量高的 $REO-SiO_2-Al_2O_3$ 基熔渣体系组成范围,开展了 $REO-SiO_2-Al_2O_3$ 基熔渣体系物化特性(熔化温度、黏度)的基础研究,并探究了熔渣中稀土相结晶析出的基本规律,在此基础上,进行了渣金熔分的实验研究;再次,采用浸出—净化—沉淀的方法从熔分渣中提取稀土,研究湿法冶金过程的基本规律,最终构建了火法—湿法联合回收法从废料中提取稀土的工艺原型。

本书可供冶金、能源等行业的工程技术人员以及高等院校相关专业教师、研究生和本科生阅读和参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

钕铁硼和镍氢电池两种废料中有价元素回收的研究与应用  
/邓永春著. —北京:冶金工业出版社, 2019. 4

ISBN 978-7-5024-8056-1

I. 钕… II. ①邓… III. ①钕铁硼—有价金属—废物回收 ②氢—镍电池—有价金属—废物回收 IV. ①X753

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2019) 第 046051 号

出版人 谭学余

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷 39 号 邮编 100009 电话 (010)64027926

网 址 [www.cnmp.com.cn](http://www.cnmp.com.cn) 电子信箱 [yjcs@cnmp.com.cn](mailto:yjcs@cnmp.com.cn)

责任编辑 赵亚敏 美术编辑 彭子赫 版式设计 禹蕊

责任校对 石 静 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-8056-1

冶金工业出版社出版发行;各地新华书店经销;三河市双峰印刷装订有限公司印刷  
2019年4月第1版,2019年4月第1次印刷

169mm×239mm; 9.75印张; 189千字; 143页

49.00元

冶金工业出版社 投稿电话 (010)64027932 投稿信箱 [tougao@cnmp.com.cn](mailto:tougao@cnmp.com.cn)

冶金工业出版社营销中心 电话 (010)64044283 传真 (010)64027893

冶金工业出版社天猫旗舰店 [yjgycbs.tmall.com](http://yjgycbs.tmall.com)

(本书如有印装质量问题,本社营销中心负责退换)

# 序 1

稀土是不可再生资源，从稀土废料中提取稀土等有色金属对我国稀土矿产资源保护，减少环境污染，降低企业成本等具有积极意义，符合国家发展循环经济的产业政策，前景广阔。目前，对废料中稀土的回收方法主要以湿法为主，但成本高，环境污染严重。

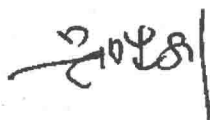
邓永春博士多年来一直从事冶金领域的教学和科研工作，致力于稀土废料综合利用方面的研究，撰写了多篇相关的学术论文，并在国内外专业期刊上发表，在此基础上，系统梳理，精心总结，撰写了这本专著。全书行文流畅、结构合理、层次分明，针对钕铁硼永磁材料废料和镍氢电池电极废料中有价元素的回收利用，对两种废料氢气选择性还原—渣金熔分过程中，熔渣的熔化温度、黏度、冷却过程中晶体析出性能，熔渣湿法回收稀土等进行了系列的阐述。

在本书中，作者针对钕铁硼永磁材料废料和镍氢电池电极废料，提出了火法—湿法联合回收有色元素的新方法，该方法实现了稀土二次资源中有价元素的协同回收，为其循环利用奠定了基础；火法形成的  $\text{REO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  熔渣是一种新型体系，书中系统研究了熔渣体系的熔化温度、黏度和结晶特性，确定了钕铁硼永磁材料废料和镍氢电池电极废料火法回收的适宜的熔渣成分。针对钕铁硼永磁材料废料熔分渣和镍氢电池电极废料熔分渣，书中提出了在密闭体系中，高温、高压条件下，盐酸浸出熔分渣中稀土的方法，较低温、常压浸出，具有盐酸用量低、利用率高、无酸性废气排放、环境友好的优点。相信本

II ■■■ 序1

书的正式出版，对从事冶金资源综合利用研究领域的工作者具有参考价值 and 指导意义。

北京科技大学教授、博士生导师



2018年11月5日于北京

## 序 2

钕铁硼永磁材料、镍氢电池电极材料在制备加工过程产生的废料以及长时间使用失效产生的废料，成为稀土及其他有价金属元素提取的二次资源。稀土废料中稀土及有价金属元素的回收多采用湿法冶金法，但酸碱使用量大、流程冗长且存在有价金属元素未协同回收等问题。对于日益增加的稀土废料，如何实现清洁高效的综合利用，已成为目前稀土行业迫切需要解决的重大技术问题，研究开发稀土废料资源的综合利用关键技术，对于稀土的可持续发展，资源循环利用以及环境保护方面均具有重要的科学意义。

邓永春多年来一直从事冶金二次资源综合利用的科学研究，并取得了工学博士学位，在国内外专业期刊上发表了多篇相关的学术论文，在此基础上，认真总结，精心准备，撰写了本书。全书表达流畅，思路清晰，研究方法和实验手段合理，分析有理有据，作者以钕铁硼废料和镍氢电池废料为研究对象，采用  $H_2$  气选择性还原—渣金熔分法得到高纯合金和  $REO-SiO_2-Al_2O_3$  基熔渣，为了确定利于渣金熔分且稀土氧化物含量高的  $REO-SiO_2-Al_2O_3$  基熔渣体系组成范围，进行了熔渣的熔化温度、黏度的系统研究，并探究了熔渣结晶析出的基本规律，进而采用浸出—净化—沉淀的湿法冶金法从熔渣中提取稀土，对湿法冶金过程的基本原理进行了论述，从而构建了火法—湿法联合回收法从

废料中提取稀土的工艺原型。通过本书的研究，将为稀土废料高效综合回收提供理论支持和科学依据；对从事冶金资源综合利用研究领域的工作者具有一定的参考意义。

内蒙古科技大学教授、博士生导师

Handwritten signature in black ink, appearing to read '罗建' (Luo Jian).

2018年11月7日于内蒙古包头

# 前 言

稀土金属间化合物是由稀土元素与其他金属元素形成的具有一定化学成分、晶体结构和显著金属结合键的物质，它们是稀土新材料开发的宝库，如稀土储氢合金、钕铁硼永磁材料、钕钴永磁材料等，这类稀土新材料的应用日趋广泛，成为稀土应用的主要方面之一。稀土新材料在制备加工过程中产生的废料以及长时间使用失效而产生的废料，成为稀土及其他有价金属元素提取的二次资源。

稀土废料相对成熟的回收方法主要是湿法冶金，其不足之处在于产品附加值低，回收流程冗长，酸碱及萃取剂使用量大，环境保护负担重，如镍氢电池废料的回收方面，相对成熟的规模化的回收方法得到的产品（铁镍合金）附加值低，而且没有考虑稀土元素的回收；火法回收方法流程短、产品附加值高，但未实现有价元素的协同回收。

对于日益增加的稀土废料，如何实现清洁高效的综合利用，已成为目前稀土行业迫切需要解决的重大技术问题，研究开发稀土废料资源的综合利用关键技术，对于稀土的可持续发展，资源循环利用以及环境保护方面均具有重要的科学意义。

基于火法和湿法两类方法优势互补的思想，本书针对钕铁硼永磁材料废料和镍氢电池电极废料，提出了火法—湿法联合回收的新方法，采用  $H_2$  选择性还原—渣金熔分法得到高纯合金和  $REO-SiO_2-Al_2O_3$  基熔渣，稀土氧化物熔渣采用浸出—净化—沉淀方法，得到稀土氧化物，实现了废料中稀土、铁、镍、钴的高效循环利用。

火法形成的  $REO-SiO_2-Al_2O_3$  熔渣是一种新型体系，是“火法—湿法联合回收”工艺中的关键技术，其熔化温度、黏度等基础性质决定



着渣金熔分过程合金的分离效果以及稀土氧化物的富集程度。

新工艺合理利用了稀土废料中元素的物理化学性质，废料中的金属元素分为活性金属与惰性金属两类，RE、Al、Mn 等为活性金属，而 Fe、Ni、Co 则为相对惰性的金属，通过  $H_2$  选择性还原处理，可使废料中金属元素的化学状态发生变化，活性元素转化为氧化物状态，惰性元素则为单质状态； $H_2$  选择性还原处理的物料配加造渣剂（ $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ ）进行渣金熔分，可得到 Fe-Co、Ni-Co 合金和稀土氧化物熔渣。湿法过程主要用于提取经渣金熔分处理后的富含稀土氧化物熔渣中的稀土，与现有的湿法回收方法比较，本书显著减轻了湿法处理过程中酸、碱等材料的消耗量以及废水废气排出量，环境保护负担显著减轻，可使整个回收工艺过程变得高效清洁。

作者任教于内蒙古科技大学材料与冶金学院，本书的完成得到了内蒙古科技大学材料与冶金学院姜银举教授的大力支持和全力帮助。本书内容所涉及的研究工作及出版得到了国家自然科学基金（项目号：51364029）的资助，在此致以深深的谢意！

由于作者水平所限，书中疏漏和不足之处，诚望广大读者批评指正。

作者

2018年10月

于内蒙古科技大学

# 目 录

1 绪论 .....	1
1.1 稀土材料及废料概述 .....	1
1.1.1 钕铁硼永磁材料及废料概述 .....	1
1.1.2 镍氢电池电极材料及废料概述 .....	3
1.2 稀土废料回收技术 .....	4
1.2.1 我国稀土现状 .....	4
1.2.2 稀土的生产方法 .....	5
1.2.3 稀土废料回收的研究现状 .....	6
1.3 熔渣物理化学性质及其影响因素 .....	16
1.3.1 熔化温度及其影响因素 .....	16
1.3.2 黏度及其影响因素 .....	17
1.4 熔渣结晶析出技术研究概况 .....	18
1.5 研究背景及内容 .....	20
1.5.1 研究背景及意义 .....	20
1.5.2 研究内容 .....	21
2 H <sub>2</sub> 选择性火法还原钕铁硼和镍氢电池两种废料的研究 .....	23
2.1 H <sub>2</sub> 选择性还原钕铁硼和镍氢电池两种废料的热力学分析 .....	23
2.1.1 标准状态下热力学分析 .....	23
2.1.2 非标准状态下热力学分析 .....	26
2.2 H <sub>2</sub> 选择性还原钕铁硼和镍氢电池两种废料的实验研究 .....	28
2.2.1 实验原料 .....	28
2.2.2 实验过程 .....	29
2.2.3 H <sub>2</sub> 选择性还原钕铁硼废料 .....	29
2.2.4 H <sub>2</sub> 选择性还原镍氢电池废料 .....	31
2.3 H <sub>2</sub> 选择性还原钕铁硼和镍氢电池两种废料的动力学分析 .....	33
2.3.1 H <sub>2</sub> 选择性还原钕铁硼废料的动力学分析 .....	35

2.3.2	$H_2$ 选择性还原镍氢电池废料的动力学分析 .....	37
2.4	本章小结 .....	38
3	基于构建 $REO-SiO_2-Al_2O_3$ 基熔渣体系的渣金熔分研究 .....	40
3.1	$REO-SiO_2-Al_2O_3$ 基熔渣熔化温度的研究 .....	40
3.1.1	实验材料与方法 .....	41
3.1.2	$La_2O_3-SiO_2-Al_2O_3$ 基熔渣的熔化温度 .....	43
3.1.3	$(Pr,Nd)O_x-SiO_2-Al_2O_3$ 基熔渣的熔化温度 .....	49
3.1.4	$(La,Ce)O_x-SiO_2-Al_2O_3$ 基熔渣的熔化温度 .....	51
3.1.5	小结 .....	52
3.2	$La_2O_3-SiO_2-Al_2O_3$ 基熔渣体系黏度的研究 .....	53
3.2.1	实验原料及预熔渣制备 .....	53
3.2.2	实验设备及测定原理、方法 .....	54
3.2.3	$La_2O_3-SiO_2-Al_2O_3$ 基熔渣的黏度 .....	55
3.2.4	$(Pr,Nd)O_x-SiO_2-Al_2O_3$ 基熔渣的黏度 .....	61
3.2.5	$(La,Ce)O_x-SiO_2-Al_2O_3$ 基熔渣的黏度 .....	63
3.2.6	小结 .....	64
3.3	$REO-SiO_2-Al_2O_3$ 基熔渣体系中稀土相结晶析出的研究 .....	65
3.3.1	实验原料及设备 .....	65
3.3.2	实验方法 .....	66
3.3.3	$La_2O_3-SiO_2-Al_2O_3-FeO-B_2O_3$ 熔渣结晶析出 .....	66
3.3.4	$La_2O_3-SiO_2-Al_2O_3-MnO$ 熔渣结晶析出 .....	74
3.3.5	小结 .....	77
3.4	钕铁硼和镍氢电池两种废料还原产物渣金熔分的研究 .....	78
3.4.1	实验原料及设备 .....	79
3.4.2	实验原理及过程 .....	79
3.4.3	钕铁硼废料还原产物的渣金熔分 .....	79
3.4.4	镍氢电池废料还原产物的渣金熔分 .....	81
3.4.5	小结 .....	81
4	湿法提取 $REO-SiO_2-Al_2O_3$ 基熔渣中稀土的研究 .....	83
4.1	$REO-SiO_2-Al_2O_3$ 基熔渣湿法冶金过程热力学分析 .....	83
4.1.1	浸出过程热力学分析 .....	83
4.1.2	净化、沉积过程热力学分析 .....	87

4.2 REO-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 基熔渣稀土析出相硅酸铈的合成及酸溶特性的研究 .....	92
4.2.1 稀土析出相硅酸铈的合成 .....	93
4.2.2 稀土析出相硅酸铈的酸溶特性 .....	94
4.3 盐酸浸出 REO-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 基熔渣中稀土的研究 .....	98
4.3.1 实验原料及设备 .....	98
4.3.2 盐酸浸出钕铁硼废料熔分渣中的稀土 .....	98
4.3.3 盐酸浸出镍氢电池废料熔分渣中的稀土 .....	106
4.4 REO-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 基熔渣盐酸浸出过程动力学分析 .....	113
4.4.1 盐酸浸出钕铁硼废料熔分渣中稀土过程的动力学分析 .....	115
4.4.2 盐酸浸出镍氢电池废料熔分渣中稀土过程的动力学分析 .....	125
4.5 本章小结 .....	131
5 火法—湿法联合回收钕铁硼和镍氢电池两种废料中有价元素工艺研究 ...	133
5.1 火法—湿法联合回收钕铁硼废料中有价元素的工艺 .....	133
5.2 火法—湿法联合回收镍氢电池废料中有价元素的工艺 .....	134
参考文献 .....	137

# 1 绪 论

## 1.1 稀土材料及废料概述

### 1.1.1 钕铁硼永磁材料及废料概述

#### 1.1.1.1 钕铁硼永磁材料发展现状

钕铁硼永磁材料是以金属间化合物  $RE_2Fe_{14}B$  为基础的永磁材料。主要成分为稀土(RE)、铁(Fe)、硼(B)。其中,稀土元素钕(Nd)为了获得不同性能可用部分镝(Dy)、镨(Pr)等其他稀土金属替代,铁也可被钴(Co)、铝(Al)等其他金属部分替代,硼的含量较小,但却对形成四方晶体结构金属间化合物起着重要作用,使得化合物具有高饱和磁化强度,高的单轴各向异性和高的居里温度。

钕铁硼(NdFeB)作为第三代稀土永磁材料,含有约30%的稀土元素(钕是主要组成成分,铽、镝等次之),其具有质量轻、体积小、磁性强、磁能积高、原料易得、价格便宜等特点,因此,极受人们重视,发展也极为迅速,是迄今为止性价比最高的磁体,在磁学界被誉为“磁王”<sup>[1]</sup>。

常用制备钕铁硼的方法有粉末冶金法(即烧结法)、黏结法、铸造法、还原扩散法、溅射沉积法等等<sup>[2]</sup>。现如今应用最为广泛的是烧结钕铁硼和黏结钕铁硼。

表1-1为中国及全球2006~2010年钕铁硼的产量表<sup>[3-5]</sup>,可以看出我国钕铁硼的产量遥遥领先于其他国家,且呈现逐渐增加趋势。我国稀土永磁材料产业已经具备相当的基础,从分布来看已经形成了以浙江、山西、京津地区以及山东烟台地区的4大生产基地。

表 1-1 2006~2010 年中国及全球钕铁硼产量 (t)

年 份		2006	2007	2008	2009	2010
烧结钕铁硼	中国	38220	45100	52400	60900	98000
	全球	49800	58110	66640	72165	120000
	占比/%	76.7	77.6	78.6	84.4	81.7

续表 1-1

年 份		2006	2007	2008	2009	2010
黏结钕铁硼	中国	2800	3200	3600	4100	10000
	全球	5070	5280	5510	6120	14300
	占比/%	55.2	60.6	65.3	67.0	69.9
中国钕铁硼总产量		41020	48300	56000	65000	108000
全球钕铁硼总产量		54870	63390	72150	78285	134300
占比/%		74.8	76.2	77.6	83.0	80.4

### 1.1.1.2 钕铁硼废料产生机理

钕铁硼的生产过程从原料预处理到最后产品检测，每一步都不可避免地产生废料。废料的主要来源有：（1）原料预处理工序中产生各种单一原料的损耗物，如金属钕、纯铁、硼铁、金属镨、钴等；（2）制粉过程的同时进行分级，粒径大于要求的颗粒返回气流磨进行处理，粒径小于要求的颗粒被分出来，粉粒构成了碎屑的一部分；（3）磁场取向和压型中按照产品要求将粉末压制成一定形状与尺寸的压坯并保持磁场取向中获得的晶体取向度，在压坯从模具中脱模时，由于脱模不完全，会产生一些缺角、开裂等形状缺陷的残次品；（4）烧结过程使压坯发生一系列的物理化学变化，如粉末颗粒表面吸附气体被排除、有机物蒸发与挥发、应力消除、粉末颗粒表面氧化物还原、变形颗粒回复和再结晶等，在这些过程中容易产生因内应力消除不完全造成的开裂等形状缺陷的残次品，也会产生磁性能不合格的残次品；（5）机械加工过程中的切割和打磨产生一部分碎屑，在机加工过程中产生大量的边角料；（6）表面处理（镀铜、镀锌等）的不合格品；（7）在一些工序中被严重氧化的钕铁硼废料，如熔炼铸锭工序产生的氧化皮、在制粉工序产生的超细粉由于暴露空气中而着火的磁粉，在磁场成型时散落的合金粉，机加工工序中的磨削粉等。表 1-2 列出了钕铁硼各工序中废料占投入料的百分比<sup>[6]</sup>。

表 1-2 钕铁硼生产各工序中废料占投入料的百分比 (%)

配料熔炼	制粉	成型	烧结	热处理	机加工	表面处理	充磁	检测	全流程
1	1.5	1.5	1	1	35	1	1	1	30~40

钕铁硼废料中含有约 30% 的稀土元素<sup>[7]</sup>（其中含钕约 90%，其余为铽、镨等），稀土成分含量高，杂质少，不含有害重金属，不具有放射性，没有危险废物。利用钕铁硼废料提取稀土，将减少稀土原矿提炼精矿的步骤，简化提取工艺流程，这不仅对于补充氧化钕和金属钕的供应不足具有重要意义，其回收企业也

可取得可观的经济效益、节约成本。在国家大力提倡建设资源节约型和环境友好型社会的情况下,探讨回收钕铁硼废料,将其变废为宝具有非常重要的现实意义,而且前景广阔。

### 1.1.2 镍氢电池电极材料及废料概述

#### 1.1.2.1 镍氢电池发展现状

稀土镍氢电池(Ni/MH)的正极材料为氢氧化镍,负极材料为 $AB_5$ 型稀土储氢合金。 $AB_5$ 型合金中,A侧是以La、Ce为主的稀土元素,B侧的构成元素以Ni为主,添加少量的Co、Al、Mn等元素,是一种新型的化学电池。这种电池有着诸多的优点,如充电和放电速率高,能量密度大,为镍—镉电池的1.5~2倍,使用寿命长<sup>[8]</sup>。作为一种便携式可重复使用的能源,镍氢电池在生活和工作的各个方面得到了极为广泛的应用<sup>[9]</sup>。我国的镍氢电池产量已经位居世界第二位,仅次于排名第一的日本。

#### 1.1.2.2 镍氢电池电极废料产生机理

在 $AB_5$ 型稀土储氢合金的生产过程中,由于氧化、渣化等作用,产生占合金质量约2%的废渣。镍氢电池电极材料随使用器件失效而成为废料。镍氢电池的失效原因,主要归纳为以下几种类型<sup>[10]</sup>:(1)经过数以百计的循环充放电,电池负极合金晶胞体积膨胀、收缩,从而引起了合金的粉化,而正极上的氢氧化镍同样会出现粉化现象;(2)在充电和放电的过程中会有氧气产生,进而氧化电池负极上的稀土或其他元素;(3)浓碱会腐蚀合金元素,使其发生偏析;(4)电池深度过放电会产生大量的氢气,其与球型氢氧化镍发生化学反应,进而影响正负极的结构;(5)电池内部发生电解液干涸的现象。负极合金的氧化是镍氢电池发生失效的主要原因,其过程是在合金的表面生成稀土、铝等元素的氢氧化物,从而使储氢合金发生结构的变化,进而引起电化学容量的迅速降低,甚至可能完全失效。失效的镍氢电池电极材料以及储氢合金冶炼废渣中,主要金属元素为Ni、La、Ce,还有少量的Co、Al、Mn等金属元素,其废料成分<sup>[11]</sup>见表1-3。

镍氢电池电极废料作为二次资源再生利用具有很高的经济可行性。如果对废旧镍氢电池的处置不恰当,普遍存在于环境中的酸性物就会将其中的镍浸出,而造成环境的污染并严重危害人体的健康。各国环境保护法中对于金属排放量的限制的逐步提升,在很大程度上促进了对镍氢电池的回收利用<sup>[12~14]</sup>。

除了显著的环境效益外,废旧电池的回收还具有一定的经济效益和社会效益。在处理废旧镍氢电池的过程中,可以获得多种的有价金属。镍氢电池对电极活性材料的耗费率约为2000吨/1亿只,对其中所含的大量Ni、Co及稀土等有价

金属进行回收利用,可以更好、更有效地利用金属资源,并可在一定程度上降低生产成本等<sup>[15]</sup>。随着经济的不断发展,我国的各种矿产资源也日趋减少,当务之急是建立一种可持续的消费方式以及可循环的经济模式。因此,不管是从环境保护的角度考虑,还是结合资源综合利用的观点,回收废旧镍氢电池都具有非常重要的意义<sup>[16]</sup>。

表 1-3 镍氢电池废料的成分

成 分	质量分数/%			
	AB <sub>5</sub> 纽扣电池	AB <sub>5</sub> 圆柱形电池	AB <sub>5</sub> 方形电池	AB <sub>2</sub> 圆柱电池
Ni	23~39	36~42	38~40	37~39
Fe	31~47	22~25	6~9	23~25
Co	2~3	3~4	2~3	1~2
La、Ce、Nd、Pr	6~8	8~10	7~8	—
Zr、Ti、V、Cr	—	—	—	13~14
炭黑、石墨	2~3	<1	<1	—
有机物	1~2	3~4	16~19	3~4
钾	1~2	1~2	3~4	1~2
氢和氧	8~10	15~17	16~18	15~17
其他	2~3	2~3	3~4	1~2

## 1.2 稀土废料回收技术

### 1.2.1 我国稀土现状

中国稀土资源极为丰富,具有储量大、品种齐全、分布集中、主要矿床的稀土赋存状态特殊等特点。主要稀土资源有内蒙古白云鄂博混合型稀土矿、四川冕宁牦牛坪、山东微山碳氟铈矿和江西、广东、广西、湖南、福建、云南、浙江离子吸附型稀土矿。中国稀土储量 2700 万吨,占世界稀土储量的 30%以上,储量基础 8900 万吨,为世界储量基础的 59%以上,其中钕储量为 54 万吨,占世界钕储量的 40%。

“中东有石油,中国有稀土”,这句话一度给我国稀土产业带来了无尽的期望和无限的遐想,但我国稀土人均占有率较低,稀土资源开采无序、浪费现象严重。目前,稀土产业还停留在开采和分离冶炼低端环节上,对于技术含量高的下游环节很少涉足,这是我国稀土产业可持续发展的瓶颈,产品科技含量低,尤其国内钕铁硼磁体大多数还是应用于中低档产品,其售价也远低于国际市场价



格<sup>[17]</sup>。再加上条块分割，市场无序，造成稀土行业大量低水平重复建设，资源优势未能充分发挥。即使我国目前获得生产量和销售量的世界冠军，但在某种程度上这是以牺牲大量宝贵资源换取的短期的经济效益。同时，低水平的稀土生产已经造成十分严重的环境污染。自 2008 年以来，国家对稀土产业越来越重视，各个主管部门出台了很很多相关的管理规章制度，使得近两年来稀土行业的发展才逐渐出现好转。但是，我国稀土产业依然面临着很多需要解决的问题。因此，发展高效、节能、环境友好型的稀土产业刻不容缓。

### 1.2.2 稀土的生产方法

稀土被称为新材料的宝库，在诸多领域广泛应用，并被许多国家列为高新技术产业发展的关键元素和国家的战略元素。在最新开发的高技术材料中，有 25% 含有稀土元素。中国是公认的稀土大国，在稀土的质量、品种以及可利用性等方面具有明显的优势。目前，我国的稀土产量和出口量都为世界第一。稀土的生产分为以下几个阶段<sup>[18]</sup>：

(1) 稀土矿物处理。稀土矿通常是含有多种有用矿物的复合矿，工业上利用的稀土岩矿一般含百分之几至百分之十几的稀土矿物。而稀土砂矿和离子型矿仅含万分之几至千分之几的稀土（按氧化物计）。因此，开采得到的稀土矿必须经过处理，才能得到满足冶炼要求的稀土精矿或稀土化合物，同时回收其他有用矿物。

我国白云鄂博的铁—稀土—铈巨型矿床稀土储量占世界首位。对该矿最主要的处理流程是通过选矿抛弃脉石矿物。开采得到的矿行经过破碎、磨矿后用磁选法选出铁精矿，从选铁尾矿中浮选得到稀土粗精矿。然后采用重选—浮选流程得到氟碳铈矿—独居石混合精矿。

我国中南地区的离子吸附型稀土矿一般不用经过选矿，用 NaCl 或  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  等稀溶液渗浸就可以将稀土元素提取到溶液中，然后沉淀回收稀土化合物。

(2) 稀土精矿分解。稀土矿物与脉石矿物经分离以后，所得稀土精矿就可送入稀土冶炼厂进行提取处理。在湿法冶金过程中，常利用某些化工材料与精矿作用，将其转变成易溶于水或无机酸的稀土化合物，从而与其他伴生元素得到分离，这样的过程称为稀土精矿分解。对于包头混合型稀土矿的分解，主要方法有：浓硫酸焙烧法、烧碱法、碳酸钠焙烧法和高温氯化法等，对于氟碳铈矿精矿的处理，工业上一般采用酸—碱联合法、氧化焙烧—酸浸出法和高温氯化法等<sup>[19,20]</sup>。上述方法或是在较高的温度下分解精矿，或是采用较高的酸度进行浸出，或是采用复盐和其他稀土化合物之间的转型。

(3) 稀土元素分离。稀土元素分离一方面是指稀土元素与杂质元素的分离，