



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106498166 B

(45)授权公告日 2018.04.17

(21)申请号 201610947146.6

CN 103882234 A,2014.06.25,全文.

(22)申请日 2016.11.02

CN 104690277 A,2015.06.10,全文.

(65)同一申请的已公布的文献号

CN 104690270 A,2015.06.10,全文.

申请公布号 CN 106498166 A

CN 102899479 A,2013.01.30,全文.

审查员 刘国宝

(43)申请公布日 2017.03.15

(73)专利权人 江西理工大学

地址 341000 江西省赣州市红旗大道86号

(72)发明人 刘庆生 钟春明 张丹城

(51)Int.Cl.

G22B 7/00(2006.01)

G22B 59/00(2006.01)

(56)对比文件

CN 104690277 A,2015.06.10,全文.

JP 2015120124 A,2015.07.02,全文.

CN 103882234 A,2014.06.25,全文.

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种钼铁硼油泥废料氧化还原全组分回收的方法

(57)摘要

本发明公开了一种钼铁硼油泥废料氧化还原全组分回收的方法,具体包括以下步骤:先对钼铁硼油泥废料在无氧条件下、350—550℃温度下反应100min—180min,进行热解脱油处理,得到残存固体产物和气体产物,然后以残存固体产物为原料加入氧化剂直接氧化还原,再经过重选、酸溶、萃取分离生产稀土产品。该方法不仅能使废料中的切屑油有效的脱除并全部回用,而且其中的切屑废料能转变成单纯的稀土产品,其稀土回收率和纯度高,并且在密闭处理过程中避免了对环境造成的污染,能够保证油泥无害化资源化回收,因此,该技术工艺具有良好的经济效益、环境效益和社会效益。

1. 一种钕铁硼油泥废料氧化还原全组分回收的方法,其特征在于,先对钕铁硼油泥废料在无氧条件下、350—550℃温度下反应30min—180min,进行热解脱油处理,得到残存固体产物和气体产物,所述残存固体产物为钕铁硼粉末和焦炭混合物,然后以所述残存固体产物为原料加入氧化剂直接氧化还原,再经过重选、酸溶、萃取分离生产稀土产品,具体包括以下步骤:

第一步,将残存固体产物在惰性气氛中研磨成200-400目的粉末;

第二步,将第一步研磨好的粉末置于管式炉中,加入氧化剂,混合均匀后密闭容器,通入保护性气体后进行氧化还原,所述的氧化剂为三氧化二铁或三氧化二硼中的至少一种,其氧化还原温度为1000-1400℃,反应时间为2-4小时;

第三步,把第二步反应完全后所得的反应混合物在惰性气体中研磨成50-150目的粉末,然后用重选法进行分级,获得不同重量级的粉末颗粒,其粉末颗粒重的主要为铁硼合金颗粒,粉末颗粒轻的主要为稀土渣颗粒;

第四步,把第三步通过重选获得的稀土渣颗粒用去离子水溶解,再向其中加入0.1-0.5mol/L的稀盐酸,其液固比保持为1:6 L/kg,然后在65-75℃下恒温反应1-2小时,反应完全后用去离子水将其溶液稀释至pH=3-5;

第五步,将第四步获得的酸性溶液进行过滤,所得滤液主要为稀土氯化物溶液;

第六步,对第五步获得的稀土氯化物溶液通过萃取分离法进行稀土分离,获得单纯的稀土产品,其萃取体系为P507体系。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述的钕铁硼油泥废料为钕铁硼永磁体切屑后产生的油泥废料。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,将残存固体产物在惰性气氛中研磨成300目的粉末。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述氧化还原温度为1300℃,反应时间为2.5小时。

5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述保护性气体为氩气。

6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,把第二步反应完全后所得的反应混合物在惰性气体中研磨成100目的粉末。

7. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,把第三步通过重选获得的稀土渣颗粒用去离子水溶解,再向其中加入0.2mol/L的稀盐酸,其液固比保持为1:6 L/kg,然后在65-75℃下恒温反应1-2小时,反应完全后用去离子水将其溶液稀释至pH=4。

8. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,对所述气体产物经冷凝后得到热解液和热解气。

9. 根据权利要求8所述的方法,其特征在于,对所述热解液进行油水分离,得到回收油,可以作为高价值的油产品出售。

## 一种钕铁硼油泥废料氧化还原全组分回收的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及钕铁硼油泥废料的处理,具体为一种对钕铁硼永磁体切屑后产生的油泥废料的处理方法。

### 背景技术

[0002] 钕铁硼磁性材料,由于其具有优异的磁性而被称为“磁王”,被广泛应用到多个领域。在钕铁硼磁体的生产过程中会产生约为30%原料重量的钕铁硼废料,其包括车削块和油浸废料等。钕铁硼废料中含有约30%的稀土元素(其中含钕约90%,其余为铽、镝等)。中国是钕铁硼材料生产大国,占全球总产量的80%。预计到2016年我国钕铁硼的产量将超过30万吨,并且将保持20%的增长速度,2016年将产生钕铁硼废料约9万吨。为了节约资源,同时减少工业垃圾,保护环境,对钕铁硼废料资源化综合利用显得十分必要,并会产生显著的社会效益和可观的经济效益。

[0003] 目前,钕铁硼油泥废料回收利用方法主要有:硫酸-复盐沉淀法、氟化物沉淀法、采用盐酸为溶剂的全溶法、氧化焙烧-盐酸溶解法,生产工艺则大多采用如下生产工序:焚烧→研磨→氧化焙烧→酸溶→除杂→萃取分离→沉淀→灼烧,其中从焚烧到氧化焙烧为预处理工序,此技术虽然对钕铁硼废料处理比较彻底,但实际回收生产工艺的运行费用高和控制难度较大,而且这些回收利用方法在生产过程中,都存在着化工原料消耗大、成本高、固液废弃物多、对环境会造成二次污染的问题。

### 发明内容

[0004] 本发明旨在针对现有技术的不足,提供一种钕铁硼油泥废料氧化还原全组分回收的方法,该方法不仅能使废料中的切屑油有效的脱除并全部回用,而且其中的切屑废料能转变成单纯的稀土产品,其稀土回收率和纯度高,并且在密闭处理过程中避免了对环境造成的污染,能够保证油泥无害化资源化回收,因此,该技术工艺具有良好的经济效益、环境效益和社会效益。

[0005] 本发明提供了一种先脱油后还原、酸溶来实现钕铁硼油泥废料回用新技术。具体包括以下步骤:先对钕铁硼油泥废料在无氧条件下、350—550℃温度下反应100min—180min,进行热解脱油处理,得到残存固体产物和气体产物,然后以残存固体产物为原料加入氧化剂直接氧化还原,再经过重选、酸溶、萃取分离生产稀土产品。

[0006] 所述的钕铁硼油泥废料优选为钕铁硼永磁体切屑后产生的油泥废料。对所述气体产物经冷凝后得到热解液和热解气。

[0007] 对所述热解液进行油水分离,得到的回收油(资源化产物)可以作为高价值的油产品出售。

[0008] 所述热解气为热值较高的可燃气,可用作热解过程中的供热燃料,即:通过燃烧释放热量为热解系统供热,实现系统能量的内部循环利用。

[0009] 所述的残存固体产物为钕铁硼粉末和焦炭混合物,以残存固体产物为原料直接氧

化还原,再经过重选、酸溶、萃取分离生产稀土产品,其至少包括以下步骤:

[0010] 第一步,将残存固体产物在惰性气氛中研磨成200-400目的粉末,最佳目数为300目。

[0011] 第二步,将第一步研磨好的粉末置于管式炉中,加入氧化剂,混合均匀后密闭容器,通入保护性气体后进行氧化还原,所述的氧化剂可以是三氧化二铁或三氧化二硼中的至少一种,其氧化还原温度为1000-1400℃,优选反应温度为1300℃,其反应时间为2-4小时,优选反应时间为2.5小时。

[0012] 第三步,把第二步反应完全后所得的反应混合物在惰性气体中研磨成50-150目的粉末,优选为100目,然后用重选法进行分级,获得不同重量级的粉末颗粒,其粉末颗粒重的主要为铁硼合金颗粒,粉末颗粒轻的主要为稀土渣颗粒。

[0013] 第四步,把第三步通过重选获得的稀土渣颗粒用去离子水溶解,再向其中加入0.1-0.5mol/L的稀盐酸,优选稀盐酸浓度为0.2mol/L,其液固比保持为1:6 L/kg,然后在65-75℃下恒温反应1-2小时,反应完全后用去离子水将其溶液稀释至PH=3-7左右,优选PH为5,以使稀土溶液中的大部分杂质能沉淀完全。

[0014] 第五步,将第四步获得的酸性溶液进行过滤,得到主要为氢氧化铁沉淀和硼的滤渣,而所得滤液主要为稀土氯化物溶液。

[0015] 第六步,对第五步获得的稀土氯化物溶液通过萃取分离法进行稀土分离,获得单纯的稀土产品,其萃取体系为P507体系。

[0016] 进一步地,第二步中所述的保护性气体可以是氩气。

[0017] 与现有技术相比,本发明处理钕铁硼永磁体切屑后产生油泥废料的方法具有如下的有益效果。

[0018] (1)本发明采用热解脱油技术,操作简单,生产流程短,采用全密闭生产工艺,节能环保,能够实现钕铁硼粉末与油的彻底完全分离回收,真正实现三废的零排放,彻底避免了传统焚烧法除油所产生的烟气污染问题,真正实现了无害化资源化高效回收利用油泥废料的目的。

[0019] (2)本发明操作简单,不引入新杂质,经除油处理后的洁净钕铁硼废料成分不发生任何的改变,不仅不会影响钕铁硼配分,而且除油工序稀土直收率 $\geq 99\%$ 。

[0020] (3)与传统长流程处理工艺相比,本发明不需要将钕铁硼油泥废料焚烧除油生成的氧化物,重新酸溶,沉淀,灼烧成稀土氧化物,只需以钕铁硼油泥废料的热解残存固体产物为原料氧化还原,得到铁硼合金和氧化稀土混合物,然后通过重选分离得到铁硼合金和稀土氧化物两种物质,稀土氧化物经过酸溶和萃取分离即可得到单一的高纯稀土产品。此工艺实现了钕铁硼油泥废料的短流程全资源化回用,所得稀土产品的产率和纯度高,而且较大幅度的降低了生产能耗和生产成本。

### 具体实施方式

[0021] 钕铁硼油泥废料氧化还原全组分回收的方法是通过以下步骤实现的。

[0022] (1)首先将钕铁硼油泥废料倒入热解炉,在无氧、350—550℃温度条件下停留100min—180min,在此过程中,钕铁硼废料中的油份发生热分解反应,得到残存固体产物和气体产物。温度过低时,油泥中的部分重质油不发生反应,热解不完全;温度过高时,产生的

热解油产量会降低,不利于回收热解油。时间过短时,反应进行不完全;时间过长时,则会造成不必要的生产浪费。

[0023] (2) 由热解炉析出的气体流经列管间接冷凝器,分离得到热解液与热解气。热解液随后在油水分离器内,停留2-4h,实现油水分离,分离得到的热解油达到石油产品—燃料油的质量要求。分离出的水中含有一定量的水溶性油类,需要进入油田的污水处理系统处理。

[0024] (3) 经冷凝之后得到的热解气,富含CH<sub>4</sub>和H<sub>2</sub>,热值较高可燃气,可用作热解的供热燃料,通过燃烧释放热量为系统供热,实现系统能量的内部循环利用,产生的热烟气最终经处理后达标排放。

[0025] (4) 把炉体排出的残存固体产物在惰性气氛中研磨成200-400目的粉末,研磨时间为20-30min。在此过程中,应该保证所研磨的粉末能通过200目的网筛,以保证氧化还原过程的充分进行,优选研磨成300目的粉末。

[0026] (5) 将研磨好的粉末置于管式炉温度最高区中,加入氧化剂,混合均匀后密闭容器,通入氩气后进行氧化还原,其氧化还原条件是在1000-1400℃下反应2-4小时,优选2.5小时。残存固体产物为钕铁硼粉末和焦炭混合物,在此过程中,残存固体产物作为还原剂与氧化剂反应,氧化剂为三氧化二铁或三氧化二硼中的至少一种。粉末中的金属与焦炭、氧化剂发生氧化还原反应,得到不同重量级的反应混合物。而且温度过低时,氧化还原过程不能充分进行,反应不完全,影响后面的操作;温度过高时,不利于不同重量级的反应混合物分离,会大大降低稀土产品的收率。

[0027] 氧化还原反应的方程式如下:



[0029] 式中A表示铁或硼元素,Me表示碳或稀土元素。

[0030] (6) 把反应完全后获得的固体混合物在惰性气体中研磨成50-150目的粉末,优选为100目,然后用重选法中的跳汰机将研磨粉末进行分级,所得的粉末重颗粒主要为铁硼合金颗粒,轻颗粒则主要为稀土渣颗粒。

[0031] (7) 在重选所得的稀土渣颗粒中加入去离子水进行溶解,然后加入0.1-0.5mol/L的稀盐酸,优选稀盐酸浓度为0.2mol/L,并保持液固比始终为1:6,再至于65-75℃下恒温反应1-2小时,待反应完全后用去离子水将其溶液稀释至PH=3-5左右,优选PH为4,调节好溶液PH后,静置一段时间,以使稀土溶液中的大部分杂质能沉淀完全,并让沉淀颗粒长大。

[0032] (8) 将上述步骤中得到的酸性溶液用真空过滤机进行抽滤两次,得到主要为氢氧化铁沉淀和硼的滤渣,其可回收利用;而所得滤液主要为稀土氯化物溶液。

[0033] (9) 把获得的稀土氯化物溶液在P507萃取体系下进行萃取分离,获得单纯的稀土产品。萃取分离法生产稀土的工艺已很成熟,这里就不多加赘述。

[0034] 该钕铁硼永磁体切割后产生油泥废料资源化处理方法能够实现钕铁硼废料与油的完全分离,从而达到无污染和全组份资源化高效回收利用目的,可高效回收油泥中的油资源,实现系统的自供热与能量的高效回收利用,同时达到油泥处理的无害化,而且在氧化还原的过程中,不引入新杂质,有效的除去了无用的成分。与其它处理技术相比,该技术具有运行稳定可靠、油资源回收率高、适应性强、二次污染小的优点,是一种值得推广的钕铁硼油泥废料资源化处理技术。

[0035] 下面通过具体实施例对本发明的方法进行说明,但本发明并不局限于此。下述实

施例中所述实验方法,如无特殊说明,均为常规方法;所述试剂和材料,如无特殊说明,均可从商业途径获得。

[0036] 实施例1。

[0037] (1)选取某钕铁硼永磁体切割油泥废料500g,其中的钕铁硼粉末、油与水质量比为28:69:21。将油泥废料在温度550℃,无氧条件下停留时间3小时进行热解;析出气体经冷凝后得到热解液和热解气,热解液经油水分离得到油,热解气作为燃料可为油泥废料热解提供能量,燃烧产生的有效热量足以满足热解的需要,系统可以实现自供热,不需额外添加燃料。经本发明处理后,得到热解气8.6%,回收油34.3%,残存固体产物57.1%;残存固体产物中钕铁硼废料与焦炭质量之比为40:60,含油率0.25%。

[0038] (2)将(1)步骤热解所得残存固体产物取100g在惰性气氛中研磨30min,使其粉末颗粒保持在250目左右;氧化还原实验在管式炉中进行,反应管为内径25mm、长为1000mm的刚玉管,选择三氧化二铁为氧化剂,把研磨所得的250目的粉末与80g足量的三氧化二铁混合均匀后至于瓷舟中,并把其放置于炉中最高温度区,密闭容器后在氩气的保护下把管式炉升温到1300℃,待反应2.5小时,并用氢氧化钠溶液收集产生的二氧化碳气体,最后在氩气的保护下冷却至室温,取出瓷舟,得到反应后的固体混合物。

[0039] (3)把(2)步骤反应完全后获得的固体混合物在惰性气体中研磨成100目左右的粉末,然后用重选法中的跳汰机把研磨粉末进行分级,所得的粉末重颗粒主要为铁硼合金颗粒,轻颗粒则主要为稀土渣颗粒。

[0040] (4)把(3)步骤重选所得的稀土渣粉末放入烧杯中,然后加入0.2mol/L的稀盐酸,液固比1:6,将烧杯至于70℃的恒温水浴槽中反应1.5小时,反应完全后用去离子水将其溶液稀释至PH=4左右,静置一段时间,使沉淀颗粒长大。

[0041] (5)把(4)步骤稀释后的酸性溶液用真空过滤机进行抽滤两次,把所得的稀土溶液通过萃取法工艺制得稀土产品。其稀土溶液的成份见下表1。

[0042] 表1 稀土溶液成份一览表

[0043]

元素名称	Al	Co	Dy	Nd	Ni	Pr	SUM
含量/%	0.287	1.017	8.665	64.11	0.013	15.187	89.279

[0044] 实施例2。

[0045] (1)选取某钕铁硼永磁体切割油泥废料500g,其中的钕铁硼废料、油与水质量比为28:69:21。将油泥废料在温度350℃,无氧条件下停留时间2小时进行热解;析出气体经冷凝后得到热解液和热解气;热解液经油水分离得到油;热解气作燃料,燃烧为油泥废料热解提供能量,燃烧产生的有效热量足以满足为热解的需要,系统可以实现自供热,不需额外添加燃料。经本发明处理后,得到热解气10.9%,回收油43.5%,残存固体产物45.6%;残存固体产物中钕铁硼废料与焦炭质量之比为30:70,含油率0.21%。

[0046] (2)将(1)步骤热解所得的残存固体产物取100g在惰性气氛中研磨30min,使其粉末颗粒保持在250目左右;氧化还原实验在管式炉中进行,反应管为内径25mm、长为1000mm的刚玉管,选择三氧化二硼为氧化剂,把研磨所得的250目的粉末与85g足量的三氧化二硼混合均匀后至于瓷舟中,并把其放置于炉中最高温度区,密闭容器后在氩气的保护下把管式炉升温到1300℃,待充分反应2.5小时,并用氢氧化钠溶液收集产生的二氧化碳气体,最

后在氩气的保护下冷却至室温,取出瓷舟,得到反应后的固体混合物。

[0047] (3)将(2)步骤反应完全后获得的固体混合物在惰性气体中研磨成100目的粉末,然后用重选法中的跳汰机把研磨粉末进行分级,所得的粉末重颗粒主要为铁硼合金颗粒,轻颗粒则主要为稀土渣颗粒。

[0048] (4)把(3)步骤重选所得的稀土渣粉末放入烧杯中,然后加入0.2mol/L的稀盐酸,液固比1:6,将烧杯至于70℃的恒温水浴槽中反应1.5小时,反应完全后用去离子水将其溶液稀释至PH=4左右,静置一段时间,使沉淀颗粒长大。

[0049] (5)将(4)步骤稀释后的酸性溶液用真空过滤机进行抽滤两次,得到主要为碳化硼的滤渣,其可回收利用,把所得的稀土溶液通过萃取法工艺制得稀土产品。其稀土溶液的成份见下表2。

[0050] 表2 稀土溶液成份一览表

[0051]

元素名称	Al	Co	Dy	Nd	Ni	Pr	B	SUM
含量/%	0.217	1.112	8.365	62.11	0.023	13.187	0.014	85.028

[0052] 实施例3。

[0053] (1)选取某钕铁硼永磁体切割油泥废料500g,其中的钕铁硼废料、油与水质量比为28:69:21。将油泥废料在温度450℃,无氧条件下停留时间3小时进行热解;析出气体经冷凝后得到热解液和热解气;热解液经油水分离得到油;热解气作燃料,燃烧为油泥废料热解提供能量,燃烧产生的有效热量足以满足为热解的需要,系统可以实现自供热,不需额外添加燃料。经本发明处理后,得到热解气10.9%,回收油34.5%,残存固体产物54.6%;残存固体产物中钕铁硼废料与焦炭质量之比为35:65,含油率0.23%。

[0054] (2)将(1)步骤所得的固体残渣取100g在惰性气氛中研磨30min,使其粉末颗粒保持在250目之间;氧化还原实验在管式炉中进行,反应管为内径25mm、长为1000mm的刚玉管,选择三氧化二铁与三氧化二硼的质比1:1的混合物为氧化剂,把研磨所得的250目的粉末与80g足量的氧化剂混合均匀后至于瓷舟中并把其放置于炉中最高温度区,密闭容器后在氩气的保护下把管式炉升温到1300℃,待充分反应2.5小时,并用氢氧化钠溶液收集产生的二氧化碳气体,最后在氩气的保护下冷却至室温,取出瓷舟,得到反应后的固体混合物。

[0055] (3)将(2)步骤反应完全后所获得的固体混合物在惰性气体中研磨成100目的粉末,然后用重选法中的跳汰机把研磨粉末进行分级,所得的粉末重颗粒主要为铁硼合金颗粒,轻颗粒则主要为稀土渣颗粒。

[0056] (4)把(3)步骤重选所得的稀土渣粉末放入烧杯中,然后加入0.2mol/L的稀盐酸,液固比1:6,将烧杯至于70℃的恒温水浴槽中反应1.5小时,反应完全后用去离子水将其溶液稀释至PH=4左右,静置一段时间,使沉淀颗粒长大。

[0057] (5)把(4)步骤稀释后的酸性溶液用真空过滤机进行抽滤两次,然后把所得的稀土溶液通过萃取法工艺制得稀土产品。其稀土溶液的成份见下表3。

[0058] 表3 稀土溶液成份一览表

[0059]

元素名称	Al	Co	Dy	Nd	Ni	Pr	SUM
含量/%	0.187	1.012	9.365	68.11	0.031	12.187	90.892