



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103773953 A

(43) 申请公布日 2014. 05. 07

(21) 申请号 201410059517. 8

(22) 申请日 2014. 02. 21

(71) 申请人 广东中合稀有金属再生科技有限责  
任公司

地址 514600 广东省梅州市平远县大柘镇第  
三期工业园

(72) 发明人 杨健 吴海明

(74) 专利代理机构 广东祁增颢律师事务所  
44318

代理人 曾琦

(51) Int. Cl.

*C22B 3/24* (2006. 01)

*C22B 7/00* (2006. 01)

*C22B 59/00* (2006. 01)

权利要求书2页 说明书5页

(54) 发明名称

一种采用离子交换法富集低稀土浓度洗出液的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种采用离子交换法富集低稀土浓度洗出液的方法,属于钹铁硼材料回收工艺技术领域,其技术要点包括下述步骤:(1)废料粉碎;(2)加水调浆;(3)盐酸优溶;(4)过滤分离;(5)铁渣洗涤;(6)离子交换处理;(7)离子树脂再生;本发明旨在提供一种可减少废水排放量、降低生产成本的采用离子交换法富集低稀土浓度洗出液的方法;用于浓缩钹铁硼废料回收处理过程中的低稀土浓度洗出液中的稀土元素。

1. 一种采用离子交换法富集低稀土浓度洗出液的方法,其特征在于,包括下述步骤:
  - (1) 废料粉碎:将钕铁硼废料粉碎成粉料;
  - (2) 加水调浆:将粉碎所得粉料与水按重量比为钕铁硼废料:水=1:1~2混合调浆;
  - (3) 盐酸优溶:按照重量比钕铁硼废料:浓盐酸=1:0.3~1.5在步骤(2)所得浆料中添加浓度为30%的浓盐酸,温度控制在80~100℃,保温反应30~90min后,再加入氧化剂继续反应20~60min,氧化剂用量按照重量比为钕铁硼废料:氧化剂=1:0.005~0.05添加;
  - (4) 过滤分离:对步骤(3)所得料液进行过滤分离,分离出稀土料液和一次铁渣;
  - (5) 铁渣洗涤:按照重量比为一次铁渣:水=1:1~3向步骤(4)所得一次铁渣中加入40~100℃热水,搅拌15~45min,然后过滤分离;重复此步骤2~3次,收集分离形成的固体废弃物和低稀土浓度洗出液;
  - (6) 离子交换处理:将步骤(5)得到的低稀土浓度洗出液依次通过阳离子树脂固定床、阴离子树脂固定床和混床处理;经过离子交换处理的水用于步骤(2)的调浆和步骤(5)的铁渣洗涤;
  - (7) 离子树脂再生:对步骤(6)中阳离子树脂负载进行盐酸解吸,得到富集后的稀土料液;所用盐酸的浓度为3%~10%。
2. 根据权利要求1所述的一种采用离子交换法富集低稀土浓度洗出液的方法,其特征在于,步骤(1)所述钕铁硼废料为钕铁硼产品加工和生产过程中产生的碎屑、边角料或不合格产品。
3. 根据权利要求1或2所述的一种采用离子交换法富集低稀土浓度洗出液的方法,其特征在于,步骤(1)具体为:将钕铁硼废料粉碎成小于100目的粉料。
4. 根据权利要求1所述的一种采用离子交换法富集低稀土浓度洗出液的方法,其特征在于,步骤(3)所述氧化剂为过氧化钠或高铁酸钠或氯酸钠或双氧水。
5. 根据权利要求1所述的一种采用离子交换法富集低稀土浓度洗出液的方法,其特征在于,步骤(5)所述的低稀土浓度洗出液可直接回用步骤(2)作为调浆水,也可进入后续低稀土浓度洗出液的富集环节进行浓缩处理。
6. 根据权利要求1所述的一种采用离子交换法富集低稀土浓度洗出液的方法,其特征在于,步骤(6)中所述离子交换处理,具体工艺参数如下:阳离子树脂为强酸性苯乙烯系阳离子交换树脂,阴离子树脂为强碱性苯乙烯系阴离子交换树脂,树脂粒度为40~150目,阳离子树脂固定床和阴离子树脂固定床的径高比均为1:2~10,经过阳离子树脂固定床的时间为5~20min。
7. 根据权利要求6所述的一种采用离子交换法富集低稀土浓度洗出液的方法,其特征在于,所述阳离子树脂固定床和阴离子树脂固定床的径高比均为1:2~10。
8. 根据权利要求1或6或7所述的一种采用离子交换法富集低稀土浓度洗出液的方法,其特征在于,步骤(6)所述混床中的阳离子树脂:阴离子树脂=1:1~3。
9. 根据权利要求1所述的一种采用离子交换法富集低稀土浓度洗出液的方法,其特征在于,步骤(7)所得富集后的稀土料液,可与步骤(4)所得稀土料液一同作为稀土回收液,进入后续回收和分离步骤,少量酸性残液返回步骤(2)用作调浆水。
10. 根据权利要求1所述的一种采用离子交换法富集低稀土浓度洗出液的方法,其特

征在于,该方法还包括下述步骤:(8)定期对步骤(6)中阴离子树脂负载进行再生处理,采用 2% ~ 5% 的 NaOH 进行解吸处理,所得微量 NaCl 作浓缩回收,再生水经混床处理后回用。

## 一种采用离子交换法富集低稀土浓度洗出液的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种从钕铁硼废料中回收稀土元素的方法,更具体地说,尤其涉及一种采用离子交换法富集低稀土浓度洗出液的方法。

### 背景技术

[0002] 稀土永磁材料是一种重要的功能材料,钕铁硼是当前性能最优秀的一种稀土永磁材料,由于其优异的磁性能而被称为“磁王”。钕铁硼具有极高的磁能积和矫顽力,同时高能量密度的优点使钕铁硼永磁材料在现代工业和电子技术中获得了广泛应用,从而使仪器仪表、电声电机、磁选磁化等设备的小型化、轻量化、薄型化成为可能。钕铁硼磁性材料加工过程中切割后、磨削后的边角料、熔炼后的废炉渣、气流磨后的超细粉、成型时的氧化粉及掉边缺角的、烧结后氧化品、大缺角产品,都可以当做废料。在钕铁硼永磁材料废料中它的主要原料有钕(或镨钕)等稀土金属(REO)10%~35%,其稀土含量比原矿高出几倍甚至几十倍;金属元素铁60~70%,非金属元素硼1~1.5%,以及少量添加镉、铽、钆、铈、钴、铌、铝、铜等元素。

[0003] 中国已成为全球最大的钕铁硼永磁材料生产基地,处理钕铁硼废料回收稀土的工艺技术也在不断进步,已公开的报道的主要有硫酸复盐沉淀法、氟化物沉淀法、盐酸优溶—草酸沉淀法、盐酸优溶—萃取法。这类方法存在的主要问题是盐酸优溶过程中洗涤铁渣洗涤次数及用水量的把控。用水量少、洗涤次数少易出现铁渣中稀土残余偏高,影响稀土回收率;用水量大、洗涤次数多则产生萃取料浓度低处理量下降,或低浓度稀土料液需用沉淀剂沉淀产生废水,增大了复杂成份废水处理量及排放量。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的在于针对上述现有技术的不足,提供一种可减少废水排放量、降低生产成本的采用离子交换法富集低稀土浓度洗出液的方法。

[0005] 本发明的技术方案是这样实现的:一种采用离子交换法富集低稀土浓度洗出液的方法,包括下述步骤:

- (1) 废料粉碎:将钕铁硼废料粉碎成粉料;
- (2) 加水调浆:将粉碎所得粉料与水按重量比为钕铁硼废料:水=1:1~2混合调浆;
- (3) 盐酸优溶:按照重量比钕铁硼废料:浓盐酸=1:0.3~1.5在步骤(2)所得浆料中添加浓度为30%的浓盐酸,温度控制在80~100℃,保温反应30~90min后,再加入氧化剂继续反应20~60min,氧化剂用量按照重量比为钕铁硼废料:氧化剂=1:0.005~0.05添加;
- (4) 过滤分离:对步骤(3)所得料液进行过滤分离,分离出稀土料液和一次铁渣;
- (5) 铁渣洗涤:按照重量比为一次铁渣:水=1:1~3向步骤(4)所得一次铁渣中加入40~100℃热水,搅拌15~45min,然后过滤分离;重复此步骤2~3次,收集分离形成的固体废弃物和低稀土浓度洗出液;

(6) 离子交换处理 :将步骤(5)得到的低稀土浓度洗出液依次通过阳离子树脂固定床、阴离子树脂固定床和混床处理 ;经过离子交换处理的水用于步骤(2)的调浆和步骤(5)的铁渣洗涤 ;

(7) 离子树脂再生 :对步骤(6)中阳离子树脂负载进行盐酸解吸,得到富集后的稀土料液 ;所用盐酸的浓度为 3% ~ 10%。

[0006] 上述的一种采用离子交换法富集低稀土浓度洗出液的方法中,步骤(1)所述钕铁硼废料为钕铁硼产品加工和生产过程中产生的碎屑、边角料或不合格产品。

[0007] 上述的一种采用离子交换法富集低稀土浓度洗出液的方法中,步骤(1)具体为 :将钕铁硼废料粉碎成小于 100 目的粉料。

[0008] 上述的一种采用离子交换法富集低稀土浓度洗出液的方法中,步骤(3)所述氧化剂为过氧化钠或高铁酸钠或氯酸钠或双氧水。

[0009] 上述的一种采用离子交换法富集低稀土浓度洗出液的方法中,步骤(5)所述的低稀土浓度洗出液可直接回用步骤(2)作为调浆水,也可进入后续低稀土浓度洗出液的富集环节进行浓缩处理。

[0010] 上述的一种采用离子交换法富集低稀土浓度洗出液的方法中,步骤(6)中所述离子交换处理,具体工艺参数如下 :阳离子树脂为强酸性苯乙烯系阳离子交换树脂,阴离子树脂为强碱性苯乙烯系阴离子交换树脂,树脂粒度为 40 ~ 150 目,阳离子树脂固定床和阴离子树脂固定床的径高比均为 1 :2 ~ 10,优选径高比均为 1 :2.5 ~ 7 之间,经过阳离子树脂固定床的时间为 5 ~ 20min。

[0011] 上述的一种采用离子交换法富集低稀土浓度洗出液的方法中,步骤(6)所述混床中的阳离子树脂 :阴离子树脂 =1 :1 ~ 3。

[0012] 上述的一种采用离子交换法富集低稀土浓度洗出液的方法中,步骤(7)所得富集后的稀土料液,可与步骤(4)所得稀土滤液一同作为稀土回收液,进入后续回收和分离步骤。

[0013] 上述的一种采用离子交换法富集低稀土浓度洗出液的方法,该方法还包括下述步骤 : (8) 定期对步骤(6)中阴离子树脂负载进行再生处理,采用 2% ~ 5% 的 NaOH 进行解吸处理,所得微量 NaCl 作浓缩回收,再生水经混床处理后回用。

[0014] 本发明采用上述方法后,与现有技术相比,具有下述的优点 :

(1) 本发明可有效提高盐酸优溶进入后续工序萃取分离步骤的稀土料液中稀土浓度,避免低浓度洗液直接进入萃取工序,降低回收成本 ;

(2) 通过离子交换处理,实现了再生水的循环利用,除蒸发及加工过程中的正常损耗外,水可以一直循环利用,这就显著地减少了环境污染和废水处理成本,同时也使生产成本得到显著降低 ;

(3) 通过对阳离子交换树脂的再生处理,实现了低浓度稀土洗出液中有价元素的回收利用,避免常规回收处理方法中的沉淀、灼烧和再酸溶过程,简化了工艺流程,可提高稀土的回收效率。

## 具体实施方式

[0015] 下面结合具体实施例对本发明作进一步的详细说明,但并不构成对本发明的任何

限制。

[0016] 本发明的一种采用离子交换法富集低稀土浓度洗出液的方法,包括下述步骤:

(1)废料粉碎:将钕铁硼废料粉碎成小于 100 目的粉料;所述钕铁硼废料优选为钕铁硼产品加工和生产过程中产生的碎屑、边角料或不合格产品,其钕或镨钕等稀土金属氧化物(REO)含量为 10%~35%;

(2)加水调浆:将粉碎所得粉料与水按重量比为钕铁硼废料:水=1:1~2 混合调浆;

(3)盐酸优溶:按照重量比钕铁硼废料:浓盐酸=1:0.3~1.5 在步骤(2)所得浆料中添加浓度为 30%的浓盐酸,温度控制在 80~100℃,保温反应 30~90 min 后,再加入氧化剂继续反应 20~60 min,氧化剂用量按照重量比为钕铁硼废料:氧化剂=1:0.005~0.05 添加;其中所述氧化剂为过氧化钠或高铁酸钠或氯酸钠或双氧水。

[0017] (4)过滤分离:对步骤(3)所得料液进行过滤分离,分离出稀土料液和一次铁渣;

(5)铁渣洗涤:按照重量比为一次铁渣:水=1:1~3 向步骤(4)所得一次铁渣中加入 40~100℃热水,搅拌 15~45 min,然后过滤分离;重复此步骤 2~3 次,收集分离形成的固体废弃物和低稀土浓度洗出液;该低稀土浓度洗出液可直接回用步骤(2)作为调浆水,也可进入后续低稀土浓度洗出液的富集环节进行浓缩处理。下面两个步骤即为富集环节:

(6)离子交换处理:将步骤(5)得到的低稀土浓度洗出液依次通过阳离子树脂固定床、阴离子树脂固定床和混床处理;经过离子交换处理的水用于步骤(2)的调浆和步骤(5)的铁渣洗涤,这样可以实现水的循环使用,从而使整个工艺节省大量的水资源,除蒸发及正常的损耗外,所有的水资源均可以一直循环使用;上述离子交换处理的具体工艺参数如下:阳离子树脂为强酸性苯乙烯系阳离子交换树脂,阴离子树脂为强碱性苯乙烯系阴离子交换树脂,树脂粒度为 40~150 目,阳离子树脂固定床和阴离子树脂固定床的径高比均为 1:1~10,优选径高比均为 1:2.5~7;经过阳离子树脂固定床的时间为 5~20min,即在阳离子树脂固定床的停留时间。

[0018] (7)离子树脂再生:对步骤(6)中阳离子树脂负载进行盐酸解吸,得到富集后的稀土料液;所用盐酸的浓度为 3%~10%。加外,所得富集后的稀土料液,也可与步骤(4)所得稀土料液一同作为稀土回收液,进入后续回收和分离步骤,少量酸性残液返回步骤(2)用作调浆水。

[0019] (8)定期对步骤(6)中阴离子树脂负载进行再生处理,采用 2%~5%的 NaOH 进行解吸处理,所得微量 NaCl 作浓缩回收,再生水经混床处理后回用。

[0020] 实施例 1

本发明的一种采用离子交换法富集低稀土浓度洗出液的方法,包括下述步骤:

(1)废料粉碎:将含 REO 含量为 26.32%的钕铁硼废料细磨至 150 目;

(2)加水调浆:称取 200 克细磨后的钕铁硼废料加入到反应器中,加纯水 320ml 调浆;

(3)盐酸优溶:搅拌条件下缓慢加入 160 ml 浓度为 30%的浓盐酸,加热至 90℃反应 60 分钟;加入 8g 过氧化钠继续反应 20 分钟;

(4)过滤分离:分离出稀土料液和一次铁渣,一次铁渣 151.7 克,铁渣中 REO 含量为 2.98%;

(5)铁渣洗涤:将一次铁渣返回反应器中,加入 300ml 100℃的水搅拌 45 分钟,过滤,得到一次洗出液和二次铁渣,二次铁渣中含 REO 0.68%,滤渣再用 300 ml 80℃的水重复洗涤 1

次,得到二次洗出液和三次铁渣,三次铁渣中含 REO 0.26%,收集两次洗出液 586 ml,稀土浓度 6.84g/l;

(6) 离子交换处理:将步骤(5)得到的低稀土浓度的一次和二次洗出液依次通过阳离子树脂固定床和阴离子树脂固定床;采用 732 阳离子树脂固定床,砂芯玻璃柱柱径 16mm,高 160mm,树脂粒度 50 目,洗出液按停留时间为 5min 的流速进入阳离子树脂固定床得到负载物,残液经 717 阴离子树脂固定床,径高比 1:10,树脂粒度 80 目,再进入混床,处理后循环使用,混床中阳离子树脂:阴离子树脂=1:2;

(7) 离子树脂再生:阳离子树脂固定床负载物采用浓度为 10% 的盐酸对 732 阳离子树脂进行解吸处理,得到 33ml 浓度为 120.1 g/l 的稀土溶液;

本实施例中经过离子交换处理后将 586 ml 稀土浓度为 6.84g/l 的低稀土浓度洗出液富集成 33 ml 稀土浓度为 120.1 g/l 的稀土料液,实现了低稀土浓度洗出水的浓缩富集回收。

#### [0021] 实施例 2

本发明的一种采用离子交换法富集低稀土浓度洗出液的方法,包括下述步骤:

(1) 废料粉碎:钕铁硼废料氧化后细磨至 200 目,钕铁硼废料中 REO 的含量为 21.21%;

(2) 加水调浆:称取 200 克加入到反应器中,加纯水 200ml 调浆;

(3) 盐酸优溶:搅拌条件下缓慢加入 200 ml 浓度为 30% 的浓盐酸,加热至 100℃ 反应 90 分钟;加入 5g 过氧化钠继续反应 30 分钟;

(4) 过滤分离:分离出稀土料液和一次铁渣,一次铁渣 161.9 克,铁渣中 REO 含量为 2.82%;

(5) 铁渣洗涤:铁渣返回反应器中,加入 300ml 温度为 60℃ 的水搅拌 15 分钟,过滤,得到稀土浓度为 11.60g/l 的一次洗出液 285ml 和含 REO 0.72% 的二次铁渣,一次洗出液全部回收用作下批投料的调浆水;二次铁渣再用 300ml 温度为 60℃ 的水重复洗涤 2 次,得到 290ml 稀土浓度为 2.66g/l 的二次洗出液和含 REO 0.23% 的三次铁渣。

[0022] (6) 离子交换处理:将步骤(5)得到的低稀土浓度的二次洗出液依次通过阳离子树脂固定床和阴离子树脂固定床;732 阳离子树脂固定床,砂芯玻璃柱柱径 16mm,高 40mm,树脂粒度 40 目,洗出液按停留时间为 20min 的流速进入阳离子树脂固定床得到负载物,残液经 717 阴离子树脂固定床,径高比 1:7,树脂粒度 150 目,再进入混床处理后循环使用,混床中阳离子树脂:阴离子树脂=1:1。

[0023] (7) 离子树脂再生:阳离子树脂固定床负载物采用浓度为 8% 的盐酸对 732 阳离子树脂进行解吸处理,得到 35ml 浓度为 112.3 g/l 的稀土溶液;

(8) 对步骤(6)中阴离子树脂负载进行再生处理,采用 2%~5% 的 NaOH 进行解吸处理,所得微量 NaCl 作浓缩回收,再生水经混床处理后回用。

[0024] 本实施例中对稀土浓度为 11.60g/l 的一次洗出液 285ml 实现了直接回用;同时经过离子交换处理后将 290 ml 稀土浓度为 2.66 g/l 的二次洗出液富集成 35 ml 稀土浓度为 112.3 g/l 的稀土料液,实现了低稀土浓度洗出水的循环利用和有效富集。

#### [0025] 实施例 3

本发明的一种采用离子交换法富集低稀土浓度洗出液的方法,包括下述步骤:

(1) 废料粉碎:钕铁硼废料氧化后细磨至 200 目,钕铁硼废料中 REO 的含量为 25.21%;

(2) 加水调浆 :称取 200 克钕铁硼废料加入到反应器中,加含 REO11.60g/l 的洗涤水 285ml 调浆 ;

(3) 盐酸优溶 :搅拌条件下缓慢加入 60 ml 30% 的浓盐酸,加热至 100℃ 反应 60 分钟 ;加入 10g 高铁酸钠继续反应 50min ;

(4) 过滤分离 :分离出料液和一次铁渣,一次铁渣 158.83 克,铁渣中含 REO2.76% ;

(5) 铁渣洗涤 :铁渣返回反应器中,加入 300ml 温度为 80℃ 的水搅拌 20 分钟,过滤,得到一次洗出液和含 REO0.70% 的二次铁渣,滤渣再用 300ml 温度为 80℃ 的水重复洗涤 1 次,得到二次洗出液和含 REO0.25% 的三次铁渣,收集两次洗出液 583 ml,稀土浓度 6.50g/l。

[0026] (6) 离子交换处理 :将步骤(5)收集的两次洗出液依次通过阳离子树脂固定床和阴离子树脂固定床 ;732 阳离子树脂固定床,砂芯玻璃柱柱径 16mm,高 80mm,树脂粒度 80 目,洗出液按停留时间为 16min 的流速进入阳离子树脂固定床得到负载物,残液经 717 阴离子树脂固定床,径高比 1 :7,树脂粒度 150 目,再进入混床处理后循环使用,混床中阳离子树脂 :阴离子树脂 =1 :3。

[0027] (7) 离子树脂再生 :阳离子树脂固定床负载物采用浓度为 5 % 的盐酸对 732 阳离子树脂进行解吸处理,得到 42ml 浓度 89.2g/l 稀土溶液。

[0028] 本实施例采用 11.60g/l 一次洗出液 285ml 作为调浆水,实现一次洗出液的直接回用 ;经过离子交换处理后将 583ml 稀土浓度为 6.50 g/l 的低稀土浓度洗出液富集成 42 ml 稀土浓度为 89.2g/l 的稀土料液,实现了低稀土浓度洗出水的循环利用和回收利用。

[0029] 实施例 4

本发明的一种采用离子交换法富集低稀土浓度洗出液的方法,包括下述步骤 :

(1) 废料粉碎 :钕铁硼废料氧化后细磨至 200 目,钕铁硼废料中 REO 的含量为 23.60% ;

(2) 加水调浆 :称取 200 克钕铁硼废料加入到反应器中,加纯水 400ml 调浆 ;

(3) 盐酸优溶 :搅拌条件下缓慢加入 300 ml 浓度为 30% 的浓盐酸,加热至 80℃ 反应 30 分钟 ;加入 1g 氯酸钠继续反应 60min ;

(4) 过滤分离 :分离出料液和一次铁渣,一次铁渣 156.50 克,铁渣中含 REO2.65% ;

(5) 铁渣洗涤 :铁渣返回反应器中,加入 300ml 温度为 40℃ 的水搅拌 20 分钟,过滤,得到一次洗出液和含 REO0.62% 的二次铁渣,滤渣再用 300ml 温度为 40℃ 的水重复洗涤 1 次,得到二次洗出液和含 REO0.21% 的三次铁渣,收集两次洗出液 580 ml,稀土浓度 6.25g/l。

[0030] (6) 离子交换处理 :将步骤(4)收集的两次洗出液依次通过阳离子树脂固定床和阴离子树脂固定床 ;732 阳离子树脂固定床,砂芯玻璃柱柱径 16mm,高 32mm,树脂粒度 80 目,洗出液按停留时间为 10min 的流速进入阳离子树脂固定床得到负载物,残液经 717 阴离子树脂固定床,径高比 1 :2,树脂粒度 80 目,再进入混床处理后循环使用,混床中阳离子树脂 :阴离子树脂 =1 :2。

[0031] (7) 离子树脂再生 :阳离子树脂固定床负载物采用浓度为 3 % 的盐酸对 732 阳离子树脂进行解吸处理,得到 48ml 浓度 76.5g/l 稀土溶液。

[0032] 本实施例中经过离子交换处理后将 588 ml 稀土浓度为 6.25g/l 的低稀土浓度洗出液富集成 48 ml 稀土浓度为 76.5g/l 的稀土料液,实现了低稀土浓度洗出水的浓缩富集回收。