



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104884649 A

(43) 申请公布日 2015. 09. 02

(21) 申请号 201380068234. 3

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 12. 26

*G22B 59/00*(2006. 01)

(30) 优先权数据

*B09B 3/00*(2006. 01)

2012-283287 2012. 12. 26 JP

*G22B 1/02*(2006. 01)

2013-133415 2013. 06. 26 JP

*G22B 7/00*(2006. 01)

*G22B 9/10*(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 06. 26

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2013/084922 2013. 12. 26

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/104205 JA 2014. 07. 03

(71) 申请人 日立金属株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 宫本雄 星裕之 菊川笃

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 王永红

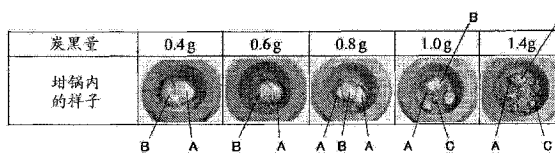
权利要求书1页 说明书12页 附图3页

(54) 发明名称

稀土元素的回收方法

(57) 摘要

本发明提供一种低成本且简易的再循环系统可以实用的、从至少含有稀土元素与铁族元素的处理对象物回收稀土元素的方法。作为其解决手段，本发明的从至少含有稀土元素与铁族元素的处理对象物回收稀土元素的方法，其特征在于，该方法至少包含：对处理对象物进行过氧化处理后，把处理环境移至炭黑的存在下，在非活性气体气氛中或真空中，于1000℃以上的温度进行热处理，稀土元素作为氧化物从铁族元素分离的工序。



1. 一种方法，其是从至少含有稀土元素与铁族元素的处理对象物回收稀土元素的方法，其特征在于，该方法至少包含：对处理对象物进行了氧化处理后，把处理环境移至炭黑的存在下，在非活性气体气氛中或真空中，于 1000℃ 以上的温度进行热处理，稀土元素作为氧化物从铁族元素分离的工序。

2. 按照权利要求 1 记载的方法，其特征在于，炭黑含有 125 μm 以上的大小的粒子。

3. 按照权利要求 1 记载的方法，其特征在于，处理对象物的至少一部分为具有 500 μm 以下的粒径的粒状或粉末状。

4. 按照权利要求 1 记载的方法，其特征在于，处理对象物的铁族元素含量在 30 质量% 以上。

5. 按照权利要求 1 记载的方法，其特征在于，处理对象物为 R-Fe-B 系永久磁铁。

## 稀土元素的回收方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及例如从 R-Fe-B 系永久磁铁 (R 为稀土元素) 等的至少含有稀土元素与铁族元素的处理对象物回收稀土元素的方法。

### 背景技术

[0002] 众所周知, R-Fe-B 系永久磁铁, 因具有高的磁特性, 现在已在各种领域中使用。从这种背景考虑, 在 R-Fe-B 系永久磁铁的生产工厂, 每天生产出大量的磁铁, 但伴随着磁铁生产量的增大, 制造工序中作为加工残次品等而排出的磁铁碎屑、切削屑或研削屑等排出的磁铁加工屑等的量也在增加。特别是, 伴随着信息仪器的轻量化及小型化而使用的磁铁也要求小型化, 因加工成本比率加大, 制造的产品合格率有逐年降低的倾向。因此, 不能废弃制造工序中排出的磁铁碎屑、磁铁加工屑等, 其中所含的金属元素、特别是稀土元素, 究竟在后面如何回收、再利用, 已成为今后重要的技术课题。另外, 从使用 R-Fe-B 系永久磁铁的电子制品等, 作为循环资源, 究竟如何回收、再利用稀土元素也同样是重要的技术课题。

[0003] 关于从至少含有稀土元素与铁族元素的处理对象物回收稀土元素的方法, 此前已提出数种的方法, 例如专利文献 1 提出, 把处理对象物在氧化性气氛中加热, 含有的金属元素生成氧化物后, 与水混合, 生成浆液, 边加热边加盐酸, 使稀土元素溶解在溶液中, 边加热得到的溶液边加碱 (氢氧化钠、氨或氢氧化钾等), 与稀土元素一起使浸出在溶液中的铁族元素沉淀后, 从未溶解物与沉淀物分离溶液, 往溶液中添加作为沉淀剂例如草酸, 把稀土元素作为草酸盐进行回收的方法。该方法作为把稀土元素与铁族元素进行有效分离、回收的方法而引起关注。但是, 由于工序一部分采用酸或碱, 存在工序管理不容易, 另外, 还有回收成本高的问题。因此, 专利文献 1 中记载的方法, 作为要求低成本与简易的再循环系统来说, 存在难以实用化的问题。

[0004] 另外, 专利文献 2 提出的方法是, 作为不氧化处理对象物所含的铁族元素而仅氧化稀土元素使两者分离的方法, 把处理对象物放在炭坩埚中加热的方法。该方法, 不用如专利文献 1 中记载的方法那样的酸或碱, 另外, 在炭坩埚中加热处理对象物, 理论上说可自行控制炭坩埚中气氛使铁族元素不被氧化而仅稀土元素被氧化的氧分压, 与专利文献 1 中记载的方法相比, 工序简易, 认为是优良的方法。但是, 要说把处理对象物仅用炭坩埚加热, 炭坩埚中的气氛自行控制在所定的氧分压, 分离稀土元素与铁族元素, 现实中未必存在。专利文献 2 提出坩埚气氛中优选的含氧浓度设定为 1ppm ~ 1%, 故本质上不必用外部操作控制气氛。但是, 按照本发明人的探讨, 至少含氧浓度低于 1ppm 时, 稀土元素与铁族元素不发生分离。因此, 如在炭坩埚中加热处理对象物, 理论上说, 可自行控制坩埚内的气氛不氧化铁族元素, 仅氧化稀土元素的氧分压, 现实是必需人为地把气氛的含氧浓度控制在 1ppm 以上。这样的控制, 如专利文献 2 中所记载的那样, 可把含氧浓度 1ppm 以上的非活性气体导入坩埚来进行, 作为工业用非活性气体, 当采用通用的氩气时, 其含氧浓度通常在 0.5ppm 以下。因此, 为了把含氧浓度 1ppm 以上的氩气导入坩埚内, 不能直接

采用通用的氩气，而必需特意把其含氧浓度升高后采用。结果是，专利文献 2 中记载的方法，乍一看，认为是工序简易，但实际上不是，与专利文献 1 中记载的方法同样，作为要求低成本而简易的再循环系统，为了实际使用，不得不说仍有困难而不能实现。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献 1: 特开 2009-249674 号公报

[0008] 专利文献 2: 国际公开第 2010/098381 号

## 发明内容

[0009] 发明要解决的课题

[0010] 因此，本发明的目的是提供一种作为低成本而简易的再循环系统可以实用的、从至少含有稀土元素与铁族元素的处理对象物回收稀土元素的方法。

[0011] 用于解决课题的手段

[0012] 本发明人等鉴于上述观点，进行悉心探讨的结果发现，对 R-Fe-B 系永久磁铁进行了氧化处理后，把处理环境移至炭黑的存在下，在非活性气体气氛中或真空中，于 1000℃ 以上的温度进行热处理，磁铁中所含的稀土元素作为氧化物从铁族元素分离而回收。

[0013] 基于上述发现的本发明的从至少含有稀土元素与铁族元素的处理对象物回收稀土元素的方法，如权利要求 1 记载的那样，其特征在于，该方法至少包含：对处理对象物进行过氧化处理后，把处理环境移至炭黑的存在下，于非活性气体气氛中或真空中，在 1000℃ 以上的温度进行热处理，稀土元素作为氧化物从铁族元素分离的工序。

[0014] 另外，权利要求 2 记载的方法，其特征在于，权利要求 1 记载的方法中，含有炭黑 125 μm 以上的大小的粒子。

[0015] 另外，权利要求 3 记载的方法，其特征在于，权利要求 1 记载的方法中，处理对象物的至少一部分为具有 500 μm 以下粒径的粒状或粉末状。

[0016] 另外，权利要求 4 记载的方法，其特征在于，权利要求 1 记载的方法中，处理对象物的铁族元素含量在 30 质量%以上。

[0017] 另外，权利要求 5 记载的方法，其特征在于，权利要求 1 记载的方法中，处理对象物为 R-Fe-B 系永久磁铁。

[0018] 发明效果

[0019] 按照本发明，提供一种作为低成本而简易的再循环系统可以实用的、从至少含有稀土元素与铁族元素的处理对象物回收稀土元素的方法。

## 附图说明

[0020] 图 1 为表示实施例 1 中热处理后的炭坩埚，冷却至室温后的坩埚内状态的相片（除去炭黑量为 0.4g 的场合，除掉坩埚内存在的剩余炭黑）。

[0021] 图 2 为表示实施例 1 的炭黑量为 1.4g 的场合，坩埚内存在的块状物 A 与块状物 B 的断面与块状物 C 的断面的相片。

[0022] 图 3 为表示实施例 4 中热处理后的炭坩埚，冷却至室温后的坩埚内状态的相片。

[0023] 图 4 为表示实施例 4 中坩埚内存在的块状物的断面相片。

[0024] 图 5 为表示构成实施例 4 中坩埚内存在的块状物的球状物及其表面上附着的附着物的各种外观的相片。

[0025] 图 6 为表示实施例 6 中热处理后的炭坩埚，冷却至室温后的坩埚内状态的相片（除掉坩埚内存在的剩余炭黑）。

[0026] 图 7 为表示实施例 7 中热处理后的炭坩埚，冷却至室温后的坩埚内状态的相片（除掉坩埚内存在的剩余炭黑）。

[0027] 图 8 为表示实施例 9 中热处理后炭坩埚冷却至室温后，从坩埚内回收的生成物的相片。

[0028] 图 9 为表示实施例 10 中热处理后的炭坩埚，冷却至室温后的坩埚内状态的相片。

[0029] 图 10 为表示实施例 10 中的各种温度热处理后的炭坩埚冷却至室温后从坩埚内回收的构成单一块状物的各个粒子、热处理前进行过氧化处理的磁铁加工屑、实施例 1 中得到的稀土元素氧化物的 X 线衍射分析结果图。

[0030] 图 11 为实施例 10 中的热处理温度为 1000℃ 时，构成作为生成物的单一块状物各个粒子的断面 SEM 图像。

[0031] 图 12 为表示比较例 1 中热处理后的炭坩埚冷却至室温后的坩埚内状态的相片。

### 具体实施方式

[0032] 本发明的从至少含有稀土元素与铁族元素的处理对象物回收稀土元素的方法，其特征在于，该方法至少包含：对处理对象物进行过氧化处理后，把处理环境移至炭黑的存在下，在非活性气氛中或真空中，于 1000℃ 以上的温度进行热处理，把稀土元素作为氧化物从铁族元素分离的工序。

[0033] 作为本发明的方法的适用对象的至少含有稀土元素与铁族元素的处理对象物，只要含 Nd、Pr、Dy、Tb、Sm 等稀土元素与 Fe、Co、Ni 等铁族元素即可而未作特别限定，除稀土元素与铁族元素外，作为其他元素，例如也可含硼元素等。具体的，例如可以举出 R-Fe-B 系永久磁铁等，本发明的方法特别适于铁族元素含量在 30 质量% 以上的处理对象物（例如 R-Fe-B 系永久磁铁，其铁族元素含量，通常为 60 质量% ~ 82 质量%）。对处理对象物的大小或形状未作特别限定，当处理对象物为 R-Fe-B 系永久磁铁时，制造工序中排出的也可以是磁铁碎屑或磁铁加工屑等。为了对处理对象物进行充分的氧化处理，优选处理对象物具有 500 μm 以下粒径的粒状或粉末状（例如，为便于配制，优选粒径的下限为 1 μm）。但是，处理对象物未必全部为粒状或粉末状，处理对象物的一部分可以是粒状或粉末状。

[0034] 首先，对本发明方法中的处理对象物进行过氧化处理，其目的是把处理对象物中所含的稀土元素转换成氧化物。与专利文献 2 中记载的方法不同，通过对处理对象物进行过氧化处理，处理对象物中所含的铁族元素也可与稀土元素一起转变成氧化物。对处理对象物的氧化处理，在含氧气氛中，对处理对象物进行热处理，也可进行燃烧处理，是简便的。含氧气氛也可以是大气气氛。当处理对象物进行热处理时，例如可在 350℃ ~ 1000℃ 进行 1 小时 ~ 5 小时。当处理对象物进行燃烧处理时，例如可采用自然起火或人为点火来进行。另外，对处理对象物的氧化处理，也可采用碱处理来进行，在碱水溶液中进行处理

对象物的氧化。作为碱处理中使用的碱，可以举出氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸氢钠、碳酸钠、氨等。另外，碱水溶液的浓度，可以举出  $0.1\text{mol/L} \sim 10\text{mol/L}$ 。作为处理温度，可以举出  $60^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ ，为了更有效的进行过氧化处理，优选  $100^\circ\text{C}$  以上，为了更高的安全性，优选  $130^\circ\text{C}$  以下。作为处理时间，可以举出 30 分钟  $\sim$  10 小时。对处理对象物的氧化处理，既可采用单一的方法来进行，也可采用多种方法组合来进行。当对处理对象物进行这样氧化处理时，处理对象物中所含的氧摩尔浓度，达到稀土元素摩尔浓度的 1.5 倍以上，可更加确保向稀土元素氧化物的转换。通过氧化处理的处理对象物中所含的氧摩尔浓度优选达到稀土元素摩尔浓度的 2.0 倍以上。另外，对处理对象物的氧化处理，优选在不存在炭的情况下进行。在炭的存在下对处理对象物进行过氧化处理时，处理对象物中所含的稀土元素与炭产生不希望的化学反应，有阻碍向所希望的氧化物转换的风险（因此，这里的“不存在炭”意指不存在充分阻碍处理对象物中所含的稀土元素向氧化物转换的化学反应的炭）。

[0035] 其次，把进行过氧化处理的处理对象物移至炭黑的存在下，在非活性气体气氛或真空中，于  $1000^\circ\text{C}$  以上的温度进行热处理，稀土元素作为氧化物从铁族元素分离。这就是，对进行过氧化处理的处理对象物边供给炭黑边于  $1000^\circ\text{C}$  以上的温度进行热处理，进行过氧化处理的处理对象物中所含的稀土元素氧化物，仍然是氧化物，但铁族元素在来自炭黑的炭中固溶而合金化，另外，铁族元素氧化物被来自炭黑的炭还原后，固溶了炭而合金化，结果是，基于稀土元素氧化物以及铁族元素与炭的合金互相独立地存在的由本发明人发现的现象，由于处理对象物中所含的铁族元素不被氧化，仅稀土元素被氧化，炭的作用与炭被利用的专利文献 2 中记载的方法完全不同。热处理温度规定在  $1000^\circ\text{C}$  以上，这是由于在低于  $1000^\circ\text{C}$  时，铁族元素与炭的合金化或铁族元素氧化物被炭还原不能充分进行，稀土元素氧化物以及铁族元素与炭的合金难以互相独立地存在，两者的分离困难。热处理温度优选  $1300^\circ\text{C}$  以上，更优选  $1350^\circ\text{C}$  以上，尤其优选  $1400^\circ\text{C}$  以上。当热处理温度在  $1300^\circ\text{C}$  以上时，由于稀土元素氧化物及铁族元素与炭的合金，不能相溶而熔融，两者作为独立的熔融物而分离。还有，热处理温度的上限，例如从节能成本考虑，优选  $1700^\circ\text{C}$ ，更优选  $1650^\circ\text{C}$ ，尤其优选  $1600^\circ\text{C}$ 。热处理时间，例如 1 分钟  $\sim$  3 小时是适当的。在本发明的方法中，对进行过氧化处理的处理对象物，作为炭供给源的炭黑，为平均粒径  $1\text{nm} \sim 500\text{nm}$  的炭微粒，通常，各个微粒彼此融粘，形成链状或不规则的、复杂的链状，具有分枝大小为  $1\ \mu\text{m} \sim 1\text{mm}$  左右的凝集形态的粒子所构成的粉末形状。作为炭黑的具体例子，可以举出炉法制造的炉黑、槽法制造的槽黑、乙炔法制造的乙炔黑、热法制造的热黑等。这些炭黑可以采用市场销售的商品，既可以使用单一的一种，也可以多种混合使用。另外，为了防止产生灰尘或提高操作性等，也可制成大小  $300\ \mu\text{m} \sim 3\text{mm}$  的细珠状粒子等。炭黑的使用量，也依赖于事先进行的氧化处理，处理对象物中所含的铁族元素的氧化程度，但对处理对象物中所含的铁族元素的摩尔比优选 0.5 倍以上，更优选 1.0 倍以上，尤其优选 1.5 倍以上。把炭黑的使用量调整到对处理对象物中所含的铁族元素达到摩尔比 1.5 倍以上，处理对象物中所含的全部铁族元素通过氧化处理转变成氧化物，与炭进行合金化确保其还原。还有，对炭黑使用量的上限，未作特别限定，例如，对处理对象物中所含的铁族元素，即使采用摩尔比 10 倍以上的过剩量炭黑，未消耗的炭黑对稀土元素与铁族元素的分离无不良影响（如上所述，可以认为，因炭黑通常是具有各个微粒彼此融粘的凝集形态，含大量空气而低密度，反应性缓慢，是原因之一）。未消耗的炭黑，可以回收、再利用。这是本

发明的优点之一。对进行过氧化处理的处理对象物，在炭黑的存在下的热处理，也可把进行过氧化处理的处理对象物与炭黑放入处理容器来进行。往处理容器内放入进行过氧化处理的处理对象物与炭黑的方法，未作特别限定，例如，可以举出，把预先配制的进行过氧化处理的处理对象物与炭黑的混合物（既可以是仅简单地混合，也可以是压制、成型为煤球状等）放入处理容器的方法。另外，预先放入炭黑至少把处理容器底面加以被覆后，往其中放入进行过氧化处理的处理对象物，也可把进行过氧化处理的处理对象物与炭黑的混合物放入。按照这种方法，处理容器的材质在热处理时，尽管与进行过氧化处理的处理对象物发生反应，但如处理容器与进行过氧化处理的处理对象物不直接接触，则可避免这样的反应。因此，本发明的方法中可以使用的处理容器的材质未作特别限定，除专利文献 2 中记载的方法采用的炭坩埚外，还可以采用非炭制的处理容器，例如氧化铝制或氧化镁或氧化钙等金属氧化物或氧化硅等陶瓷坩埚（既可以由单一的原材料构成，也可以由多种原材料构成）等。还有，作为处理容器采用炭坩埚时，炭坩埚作为对进行过氧化处理的处理对象物，可以期待作为炭供给源的作用。本发明的方法中，对进行过氧化处理的处理对象物，在非活性气体气氛中或真空中进行热处理，当在大气气氛等含氧气氛中进行热处理时，气氛中的氧与炭黑发生反应，生成二氧化碳，炭黑对进行过氧化处理的处理对象物作为炭供给源的作用有不能有效发挥的担心。另外，当炭黑在热处理时未消耗而残留时，热处理后，可回收处理容器内的剩余炭黑加以再利用。当在含氧气氛中进行热处理时，处理容器内的剩余炭黑，通过与气氛中的氧发生反应，变成二氧化碳，从处理容器排出而不必回收。非活性气体气氛，可采用氩气或氦气或氮气等形成。其含氧浓度优选低于 1ppm。另外，真空度优选低于 1000Pa。

[0036] 进行过这样的氧化处理的处理对象物，在炭黑的存在下进行热处理后进行冷却时，由于对处理对象物的氧化处理方法不同、对进行过氧化处理的处理对象物热处理温度或热处理时间不同、炭黑的供给量不同等，在处理容器内，存在互相独立且密接的 2 种块状物，或者存在对球状物表面给予物理冲击而容易剥离的附着物加以附着的单独形状的块状物、或存在各个粒子对球状物表面给予物理冲击而容易剥离的附着物加以附着的粉状物，或存在粗粒子接合而构成的单一块状物。稀土元素氧化物，作为互相独立且密接存在的 2 种块状物之一，或作为单独形状块状物及构成粉状物各个粒子的球状物表面上附着的附着物，可分别回收，这样的形态，多在热处理温度 1300℃ 以上时出现。还有，互相独立且密接存在的 2 种块状物之另一种，单独形状的块状物或构成粉状物的各个粒子的球状物，是铁族元素与炭的合金。另外，当热处理温度低于 1300℃ 时，作为生成物多数得到的是粗粒子加以接合所构成的单一块状物，但构成此块状物的各个粒子具有 2 相结构，其一相是稀土元素氧化物，另一相为铁族元素与炭的合金。因此，构成此块状物的各个粒子，例如粉碎至 5 μm 以下的大小后（粉碎的程度优选 3 μm 以下，更优选 1 μm 以下。下限例如 0.1 μm），采用磁学方法，通过分离为由铁族元素与炭的合金构成的相的粉末，可回收稀土元素氧化物构成的相的粉末。另外，如在非活性气体气氛或真空中，此块状物于 1300℃ 以上的温度进行热处理而熔融，则可将稀土元素氧化物互相独立且密接存在的 2 种块状物之一进行回收。回收的稀土元素氧化物，例如可采用熔融盐电解法等进行还原，转换成稀土类金属。热处理后当处理容器内存在剩余的炭黑时，处理容器内存在的块状物与炭黑，采用磁学方法及筛可容易地分离。回收分离的炭黑再利用已如前述。

[0037] 进行了氧化处理的处理对象物，在炭黑的存在下进行热处理得到的生成物的形状，因炭黑粒子大小的不同而异。例如，当热处理温度在 1300℃ 以上时，当炭黑粒子尺寸大时（例如，尺寸大于 500 μm），生成物有形成互相独立而密接存在的 2 种块状物的倾向，稀土元素氧化物可作为 2 种块状物之一进行回收（2 种块状物的另一种为铁族元素与炭的合金）。随着炭黑粒子的尺寸变小，生成物给球状物表面进行物理冲击，有形成容易剥离的附着物进行附着的单独形状块状物的倾向，稀土元素氧化物作为构成单独形状块状物的球状物表面上附着的附着物进行回收（球状物为铁族元素与炭的合金）。当炭黑粒子的尺寸小时（例如，尺寸小于 125 μm 时），生成物各个粒子给予球状物表面以物理冲击，容易剥离的附着物有形成附着的粉状体的倾向，稀土元素氧化物作为在构成粉状物各个粒子的球状物表面附着的附着物进行回收（球状物为铁族元素与炭的合金）。因此，尽管是任何一种粒子大小的炭黑，稀土元素氧化物也可从铁族元素与炭的合金分离，炭黑粒子为平均粒径 1nm ~ 500nm 的炭微粒，具有大小为 1 μm ~ 1mm 左右的凝集形态的粒子、大小为 300 μm ~ 3mm 左右的细珠状粒子等任何一种大小均可。但是，鉴于稀土元素氧化物从铁族元素与炭的合金分离操作的容易性，优选生成物为互相独立且密接存在的 2 种块状物，或单独形状的块状物。因此，炭黑的粒子尺寸大的比小的优选，具体的优选 125 μm 以上。因此，炭黑优选含有 125 μm 以上大小的粒子。炭黑中所含的 125 μm 以上大小粒子的比例优选 85% 以上，更优选 90% 以上，尤其优选 95% 以上。另外，更优选炭黑含 300 μm 以上大小的粒子，尤其优选含 500 μm 以上大小的粒子。其原因未必详细明确，例如，热处理温度在 1300℃ 以上时，粒子尺寸大的炭黑，通过热处理生成的稀土元素氧化物熔融物以及铁族元素与炭的合金熔融物分别加大，两者的分离容易进行。

[0038] 作为本发明方法适用对象的至少含有稀土元素与铁族元素的处理对象物，例如 R-Fe-B 系永久磁铁等，作为其他元素含硼时，采用本发明的方法，从铁族元素与炭的合金，分离回收的稀土元素氧化物中也多少含有硼。含硼素的稀土元素氧化物，通过采用含氟熔融盐成分的熔融盐电解法进行还原时，稀土元素氧化物中所含的硼与氟反应，有产生有毒的氟化硼的担心。因此，在这种情况下，优选预先降低稀土元素氧化物的硼含量。降低含硼的稀土元素氧化物的硼含量，例如，把含硼素的稀土元素氧化物与碱金属碳酸盐（碳酸锂、碳酸钠、碳酸钾等）或氧化物一起，例如在炭的存在下通过热处理来进行。炭的存在下的热处理，例如用石墨、木炭、焦炭、煤、金刚石、炭黑等作为炭供给源，于 1300℃ ~ 1600℃ 进行。热处理时间，例如 30 分钟 ~ 5 小时是适当的。如采用炭坩埚进行热处理，炭坩埚作为处理容器的作用，同时其表面也作为炭供给源起作用（当然，不防碍个别炭供给源的进一步添加）。碱金属碳酸盐或氧化物，例如，对含硼的稀土元素氧化物 1 重量份，最好用 0.1 重量部 ~ 2 重量份。

[0039] 实施例

[0040] 以下通过实施例详细地说明本发明，但本发明不能解释为受以下记载的内容所限定。

[0041] 实施例 1

[0042] R-Fe-B 系永久磁铁的制造工序中产生的具有约 10 μm 粒径的磁铁加工屑（为了防止自然起火，于水中保存 7 天），采用抽滤进行脱水后于大气气氛中用火进行燃烧处理，进行氧化处理。这样进行过氧化处理的磁铁加工屑的 ICP 分析（使用装置：岛津制作所社



制造的 ICPV-1017, 以下同) 与气体分析 (使用装置: 堀场制作所社制造的 EMGA-550W, 以下同) 的结果示于表 1。进行了氧化处理的磁铁加工屑中所含的氧摩尔浓度为稀土元素摩尔浓度的 7.6 倍。

[0043] [表 1]

[0044]

Fe	Nd	Pr	Dy	B	Al	Si	Na	C	O
49.2	16.4	4.1	2.9	0.76	0.17	0.04	0.02	0.52	19.5

[0045] (单位: 质量%)

[0046] 其次, 把进行过氧化处理的磁铁加工屑 5.00g 与各种量 (0.4g、0.6g、0.8g、1.0g、1.4g) 的炭黑 (东海炭素社制造的炉黑: 粉末形状, 大小为 300  $\mu\text{m}$  以上的粒子的比例为约 95%, 125  $\mu\text{m}$  以上粒子的比例为约 98%。以下同) 加以混合, 放入尺寸为外径 35mm  $\times$  高 15mm  $\times$  壁厚 5mm 的炭坩埚 (石墨制) 后, 在工业用氩气气氛 (含氧浓度: 0.2ppm、流量: 5L/分钟。以下同) 中, 于 1450 $^{\circ}\text{C}$  热处理 1 小时。然后, 把炭坩埚冷却至室温。把各种场合热处理后的炭坩埚冷却至室温后的坩埚内状态示于图 1 (除炭黑量为 0.4g 的场合外, 热处理后的坩埚内存在剩余炭黑, 图 1 中坩埚内存在的炭黑已去除)。如图 1 所示, 炭黑量为 0.4g、0.6g、0.8g、1.0g、1.4g 的任何一种时, 坩埚内, 2 种块状物 A 与块状物 B 互相独立且密接, 于坩埚内固着而存在。当炭黑量为 1.0g 与 1.4g 时, 除存在 2 种块状物 A 与块状物 B 外, 单独形状的块状物 C 于坩埚内未固着而存在。该块状物 C, 由球状物与球状物表面用研磨棒敲打容易剥离的附着物构成。当炭黑量为 1.4g 时, 坩埚内存在的块状物 A 与块状物 B 的断面与块状物 C 的断面示于图 2。另外, 炭黑量为 0.4g、0.6g、0.8g、1.0g 时的块状物 A 与块状物 B、炭黑量为 1.4g 时构成块状物 C 的球状物与其表面上附着的附着物, 分别用 SEM·EDX 分析 (使用装置: 日立高新技术社制造的 S800, 以下同) 的结果示于表 2 (表 2 中的摩尔比率意指对炭黑磁铁加工屑中所含铁的摩尔比率)。从表 2 可知, 构成块状物 A 与块状物 C 的球状物的主成分为铁, 另一方面, 构成块状物 B 与块状物 C 的球状物表面上附着的附着物的主成分为稀土元素, 稀土元素作为氧化物从铁分离 (稀土元素氧化物, 为慎重起见, 采用通过另外途径得到的标准试样进行 X 线衍射分析 (使用装置: Bruker AXS 社制造的 D8 ADVANCE, 以下同), 加以确认)。还有, 炭黑量对磁铁加工屑中所含的铁, 其摩尔比低于 1.5 倍的 0.4g 或 0.6g 时, 进行稀土元素与铁的分离, 可以认为, 通过该实验中的氧化处理, 磁铁加工屑中所含的铁未全部转换成氧化物, 或作为处理容器采用的炭坩埚具有炭供给源的功能。另外, 炭黑量相对磁铁加工屑中所含的铁的摩尔比超过 1.5 倍达到 1.0g 或 1.4g 时, 进行稀土元素与铁的分离后, 即使采用过剩量的炭黑, 未消耗的炭黑对稀土元素与铁的分离无不良影响。

[0047] [表 2]

[0048]

炭黑量 (摩尔比)		Fe	Nd	Pr	Dy	Al	C	O
0.4g (0.76)	块状物 A	92.5	-	-	-	-	7.5	-
	块状物 B	-	59.2	17.1	11.7	0.4	-	11.6
0.6g (1.14)	块状物 A	87.9	-	-	-	-	12.1	-
	块状物 B	-	58.0	17.1	12.1	0.6	-	12.2
0.8g (1.51)	块状物 A	92.8	-	-	-	-	7.2	-
	块状物 B	-	59.5	16.6	12.8	0.7	-	10.5
1.0g (1.89)	块状物 A	93.3	-	-	-	-	6.7	-
	块状物 B	-	58.7	18.2	11.9	0.4	-	10.9
1.4g (2.65)	块状物 C: 球状物	86.1	-	-	-	-	13.9	-
	块状物 C: 附着物	-	58.2	17.2	13.2	0.5	-	11.0

[0049] (单位: 质量%, - 检测极限以下)

[0050] 实施例 2

[0051] 与实施例 1 同样操作, 把进行过氧化处理的磁铁加工屑 5.00g 与各种量 (0.6g、0.8g、1.0g) 的炭黑 (东海炭素社制造的炉黑) 加以混合, 放入尺寸为外径 45mm× 高 36mm× 壁厚 2.5mm 的氧化铝坩埚后, 在工业用氩气气氛中于 1450℃ 热处理 1 小时。然后, 把氧化铝坩埚冷却至室温, 测定坩埚内存在的剩余炭黑量, 结果分别为 0.09g、0.24g、0.47g。从以上的结果可知, 通过热处理消耗的炭黑量分别为 0.51g、0.56g、0.53g, 在任何一种情况下, 几乎同量的炭黑用于进行过氧化处理的磁铁加工屑中所含的氧化铁还原与铁的合金化而被消耗。还有, 热处理后坩埚内, 铁作为主成分的块状物 A 与稀土元素作为主成分的块状物 B, 互相独立且密接于坩埚内固着而存在, 稀土元素作为氧化物从铁分离。

[0052] 实施例 3

[0053] 与实施例 2 同样操作, 把进行过氧化处理的磁铁加工屑 5.00g 与炭黑 (东海炭素社制造的炉黑) 0.6g 加以混合, 放入尺寸为外径 45mm× 高 36mm× 壁厚 2.5mm 的氧化铝坩埚后, 于工业用氩气气氛中用 1450℃ 热处理 1 小时。此炭黑采用回收的实施例 2 中分别热处理所产生的剩余炭黑。然后, 把氧化铝坩埚冷却至室温, 结果是坩埚内以铁作为主成分的块状物 A 以及以稀土元素作为主成分的块状物 B, 互相独立且密接于坩埚内固着而存在。从以上的结果可知, 即使把已进行了热处理所产生的剩余炭黑再利用, 稀土元素作为氧化物仍可从铁分离。

[0054] 实施例 4

[0055] 把尺寸为外径 70mm× 高 60mm× 壁厚 10mm 的炭坩埚 (石墨制) 内面与底面全部被覆的所需足够量的炭黑 (东海炭素社制造的炉黑) 放入坩埚内后, 往其中放入进行过氧化处理的磁铁加工屑 5.00g 与炭黑 (同) 1.0g 的混合物, 此外, 与实施例 1 同样操作, 进行热处理。把热处理后的炭坩埚冷却至室温后的坩埚内状态示于图 3。如图 3 所示, 坩埚内, 单独形状的块状物于炭黑中分散存在。此块状物, 由球状物、以及球状物表面用研磨棒敲打容易剥离的附着物构成。此块状物的断面示于图 4。另外, 构成该块状物的球状物及其表面上附着的附着物的各自外观示于图 5。构成此块状物的球状物的主成分为铁, 另一方面, 球状物表面上附着的附着物的主成分为稀土元素, 稀土元素作为氧化物可从铁分离。

**[0056] 实施例 5**

[0057] 除采用尺寸为外径 67mm× 高 50mm× 壁厚 2.5mm 的氧化铝坩埚以外, 与实施例 4 同样操作进行热处理。把热处理后的氧化铝坩埚冷却至室温后的坩埚内, 用研磨棒敲打球状物表面容易剥离的附着物所附着的单独形状块状物于炭黑中分散存在。构成该块状物的球状物主成分为铁, 另一方面, 球状物表面上附着的附着物的主成分为稀土元素, 稀土元素作为氧化物可与铁分离。

**[0058] 实施例 6**

[0059] 与实施例 1 同样操作, 把进行过氧化处理的磁铁加工屑 5.00g 与各种量 (0.8g、1.8g) 的炭黑 (东海炭素社制造的炉黑) 加以混合, 放入尺寸为外径 35mm× 高 15mm× 壁厚 5mm 的炭坩埚 (石墨制) 中后, 工业用氩气气氛中用 1400℃ 热处理 1 小时。然后, 把炭坩埚冷却至室温。把各种场合下热处理后的炭坩埚冷却至室温后的坩埚内状态示于图 6 (热处理后的坩埚内存在剩余炭黑, 图 6 为除掉的坩埚内存在的炭黑)。如图 6 所示, 当炭黑量为 0.8g 时, 坩埚内 2 种块状物 A 与块状物 B 互相独立且密接, 于坩埚内固着而存在, 同时, 单独形状的块状物 C 于坩埚内未固着而存在。当炭黑量为 1.8g 时, 仅单独形状块状物 C 于坩埚内未固着而存在。该块状物 C, 由球状物、及球状物表面用研磨棒敲打容易剥离的附着物构成。构成块状物 A 与块状物 C 的球状物主成分为铁, 另一方面, 构成块状物 B 与块状物 C 的球状物表面上附着的附着物主成分为稀土元素, 稀土元素作为氧化物可从铁分离。

**[0060] 实施例 7**

[0061] 与实施例 1 同样操作, 把进行过氧化处理的磁铁加工屑 5.00g 与炭黑 (东海炭素社制造的炉黑) 1.0g 加以混合, 放入尺寸为外径 35mm× 高 15mm× 壁厚 5mm 的炭坩埚 (石墨制) 中后, 在工业用氩气气氛中于 1600℃ 热处理 1 小时。然后, 把炭坩埚冷却至室温。热处理后, 炭坩埚冷却至室温后的坩埚内状态示于图 7 (热处理后坩埚内存在剩余的炭黑, 图 7 为除掉的坩埚内存在的炭黑)。如图 7 所示, 坩埚内的 2 种块状物 A 与块状物 B, 互相独立且密接, 于坩埚内固着而存在, 同时, 单独形状的块状物 C 于坩埚内未固着而存在。此块状物 C 由球状物、及球状物表面用研磨棒敲打容易剥离的附着物构成。构成块状物 A 与块状物 C 的球状物主成分为铁, 另一方面, 构成块状物 B 与块状物 C 的球状物表面上附着的附着物主成分为稀土元素, 稀土元素作为氧化物可从铁分离。

**[0062] 实施例 8**

[0063] 除作为炭黑, 采用乙炔黑 (东海炭素社制: 粉末形状, 大小为 300 μm 以上的粒子比例为约 95%, 125 μm 以上的粒子比例为约 98%) 以外, 与实施例 4 同样操作, 进行热处理。热处理后的炭坩埚冷却至室温后的坩埚内, 用研磨棒敲打球状物表面容易剥离的附着物所附着的单独形状块状物于炭黑中分散存在。可知构成该块状物的球状物主成分为铁, 另一方面, 球状物表面上附着的附着物的主成分为稀土元素, 稀土元素可作为氧化物与铁分离。

**[0064] 实施例 9**

[0065] 把炭黑 (东海炭素社制造的炉黑) 过筛, 分级为 >710 μm、500 μm ~ 710 μm、300 μm ~ 500 μm、125 μm ~ 300 μm、<125 μm 等 5 种大小粒子。取 5 种分级物各 8.0g 与进行过氧化处理的磁铁加工屑 40.0g 加以混合, 与实施例 4 同样操作, 进行热处理, 调

查使用的炭黑粒子大小的不同，对稀土元素作为氧化物从铁分离工序的影响。在各种场合，热处理后炭坩埚冷却至室温后，从坩埚内回收的生成物示于图 8。如图 8 所示，因使用的炭黑粒子大小的不同而生成物的形状不同。当炭黑粒子尺寸大时（具体的大小为大于  $500\ \mu\text{m}$ ），生成物的主体为互相独立且密接存在的 2 种块状物 A 与块状物 B，块状物 A 的主成分为铁，另一方面，块状物 B 的主成分为稀土元素。随着炭黑粒子的大小变小，生成物的主体为单独形状的块状物 C。此块状物 C 由球状物、及球状物表面用研磨棒敲打容易剥离的附着物构成。球状物的主成分为铁，另一方面，球状物表面上附着的附着物主成分为稀土元素。当炭黑粒子的尺寸小时（具体的尺寸为小于  $125\ \mu\text{m}$ ），生成物主体为附着了容易剥离的附着物的粉状物 D，该主体各个粒子给予球状物表面以物理冲击。该粉状物 D 的各个粒子由球状物、及用研磨棒敲打球状物表面容易剥离的附着物构成，球状物的主成分为铁，另一方面，球状物表面上附着的附着物主成分为稀土元素。因此，即使采用任何粒子大小的炭黑，稀土元素作为氧化物仍可从铁分离。但是，从稀土元素氧化物与铁分离操作的容易性考虑，生成物的主体为互相独立且密接存在的 2 种块状物 A 与块状物 B，或单独形状的块状物 C 是优选的，故使用的炭黑粒子大小优选  $125\ \mu\text{m}$  以上。

[0066] 实施例 10

[0067] 对 R-Fe-B 系永久磁铁制造工序中产生的具有约  $10\ \mu\text{m}$  粒径的磁铁加工屑（为防止自然起火于水中保存 7 天），进行抽滤脱水后于大气气氛中用火进行燃烧处理，进行氧化处理。这样进行过氧化处理的磁铁加工屑的 ICP 分析与气体分析结果示于表 3。进行过氧化处理的磁铁加工屑中所含的氧摩尔浓度为稀土元素摩尔浓度的 7.7 倍。

[0068] [表 3]

[0069]

Fe	Nd	Pr	Dy	B	Co	C	O
50.3	15.2	4.36	3.84	0.78	1.34	0.52	19.8

[0070] （单位：质量%）

[0071] 其次，把进行过氧化处理的磁铁加工屑 50.0g 与炭黑（东海炭素社制造的炉黑）10.0g 加以混合，放入尺寸为外径 70mm×高 60mm×壁厚 10mm 的炭坩埚（石墨制）中后，在工业用氩气氛中，用各种温度（ $900^\circ\text{C}$ 、 $950^\circ\text{C}$ 、 $1000^\circ\text{C}$ 、 $1050^\circ\text{C}$ ）热处理 1 小时。然后，把炭坩埚冷却至室温。各种场合下热处理后的炭坩埚冷却至室温后的坩埚内状态示于图 9。热处理温度在  $900^\circ\text{C}$ 、 $950^\circ\text{C}$ 、 $1000^\circ\text{C}$ 、 $1050^\circ\text{C}$  的任何场合下，坩埚内的粗粒子接合形成了单一的块状物（稍微用力即发生脆裂），其未于坩埚整个底面固着而存在。各种场合下，从坩埚内回收的构成单一块状物的各个粒子、热处理前的进行过氧化处理的磁铁加工屑、实施例 1 中得到的稀土元素氧化物（炭黑量为 1.0g 时的块状物 B）的 X 线衍射分析结果示于图 10。如图 10 所示，热处理温度  $1000^\circ\text{C}$  以上时，由于是构成作为生成物的单一块状物的各个粒子，铁的氧化物峰（ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NdFeO}_3$ ）消失，被来自炭黑的炭还原。热处理温度  $1000^\circ\text{C}$  时，构成作为生成物的单一块状物的各个粒子断面的 SEM·EDX 分析结果示于图 11（断面 SEM 像）及表 4。从图 11 及表 4 可知，构成此块状物的各个粒子具有相 A 与相 B 构成的 2 相结构，相 A 以铁作为主成分，相 B 以稀土元素作为主成分。构成此块状物的各个粒子，采用市场销售的粉碎机，粉碎至  $1\ \mu\text{m}$  左右的大小后，采用磁学方法分离回收以

铁作为主成分的相 A 的粉末以及以稀土元素作为主成分的相 B 的粉末。

[0072] [表 4]

[0073]

	Fe	Nd	Pr	Dy	Co	C	O
相 A	85.2	-	-	-	4.5	10.4	-
相 B	-	49.0	12.9	14.0	-	-	24.1

[0074] (单位:质量%, - 检测极限以下)

[0075] 比较例 1

[0076] 除采用具有与实施例 1 中记载的磁铁加工屑同样组成的纵向 10mm× 横向 1mm× 厚度 1mm 的方柱状磁铁 5.00g, 未进行过氧化处理放入炭坩埚以外, 与实施例 1 同样操作, 进行热处理。热处理后的炭坩埚冷却至室温后的坩埚内状态示于图 12。从图 12 可知, 坩埚内未形成 2 种块状物, 稀土元素作为氧化物不能从铁分离。还有, 热处理后的磁铁, 于大气气氛中放置, 伴随着臭气的作用而破坏。从以上的结果可知, 专利文献 2 中记载的方法, 采用含氧浓度 0.2ppm 的工业用氩气加以实施时, 稀土元素与铁不发生分离。

[0077] 比较例 2

[0078] 把具有表 5 所示组成(根据 ICP 分析)的磁铁锭粉碎至粒径约 500 μm。把得到的粉碎物 2.00g 不进行氧化处理, 放入炭坩埚, 此外, 与实施例 1 同样操作, 实施热处理, 热处理后的炭坩埚冷却至室温, 坩埚内未形成 2 种块状物, 稀土元素作为氧化物不能从铁分离。还有, 热处理后的粉碎物于大气气氛中放置, 伴随着臭气的作用而破坏。从以上的结果可知, 专利文献 2 中记载的方法, 采用含氧浓度 0.2ppm 的工业用氩气加以实施时, 稀土元素与铁不发生分离。

[0079] [表 5]

[0080]

Fe	Nd	Pr	Dy	B	Al	Co	Cu	Si	其它
65.3	22.8	0.1	8.6	0.9	0.2	0.9	0.1	0.02	1.08

[0081] (单位:质量%)

[0082] 比较例 3

[0083] 把实施例 1 中记载的磁铁加工屑放在热板上, 于 80℃ 干燥 1 小时的干燥物 5.00g, 未进行过氧化处理放入炭坩埚以外, 与实施例 1 同样操作, 实施热处理, 热处理后的炭坩埚冷却至室温, 坩埚内未形成 2 种块状物, 稀土元素作为氧化物不能从铁分离。还有, 热处理后的粉碎物于大气气氛中放置, 伴随着臭气的作用而破坏。从以上的结果可知, 专利文献 2 中记载的方法, 采用含氧浓度 0.2ppm 的工业用氩气加以实施时, 稀土元素与铁不发生分离。

[0084] 产业上的利用可能性

[0085] 本发明提供一种作为低成本而简易的再循环系统可以实用的、从至少含有稀土元素与铁族元素的处理对象物回收稀土元素的方法。从这点考虑, 具有产业上的利用可能

性。

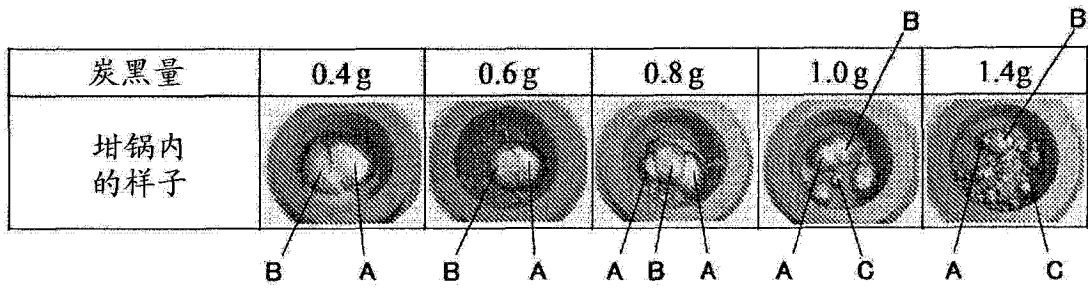


图 1

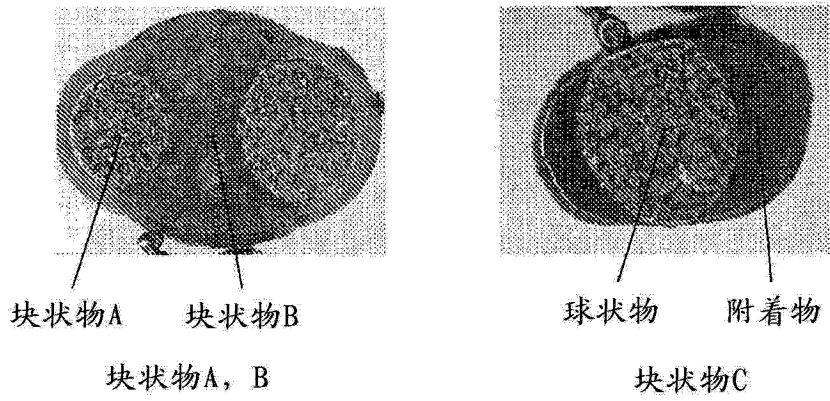


图 2

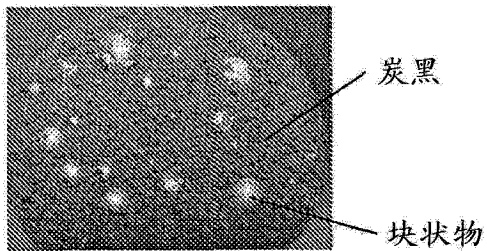


图 3

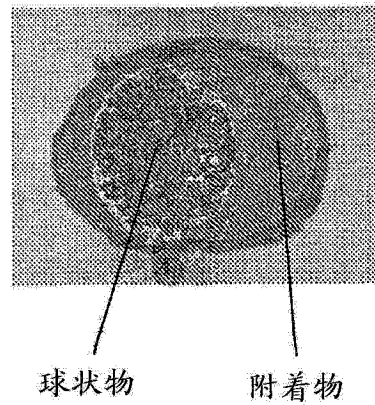


图 4

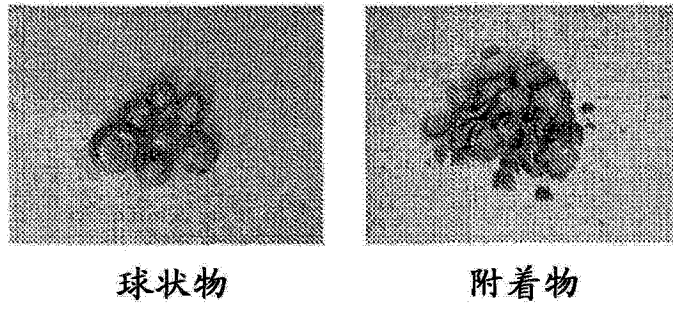


图 5

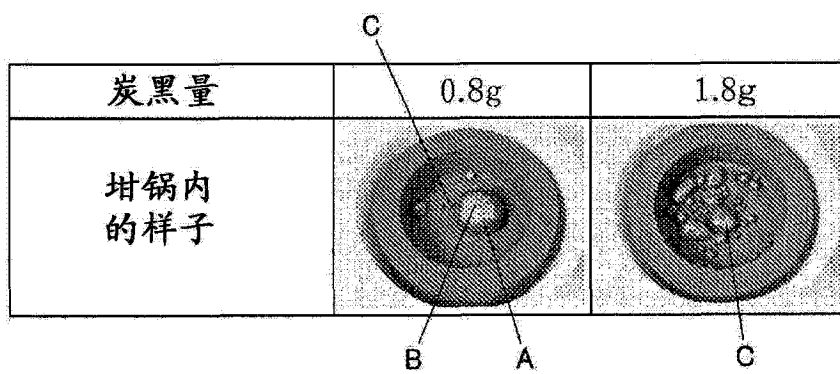


图 6

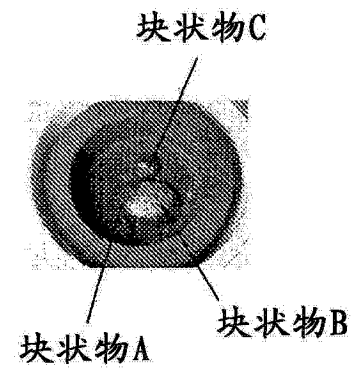


图 7

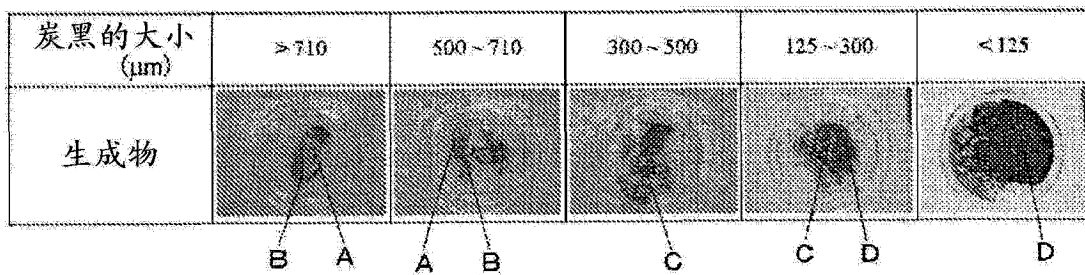


图 8



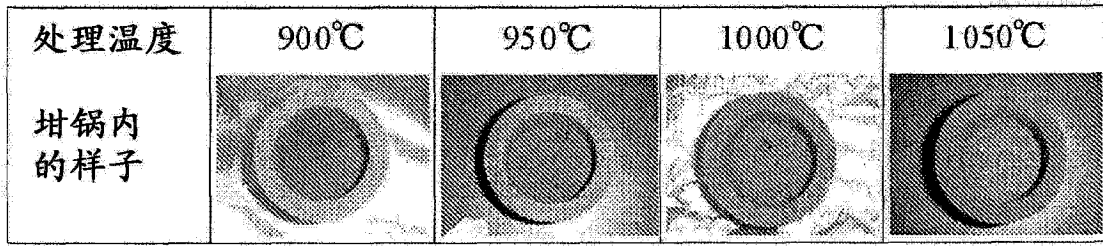


图 9

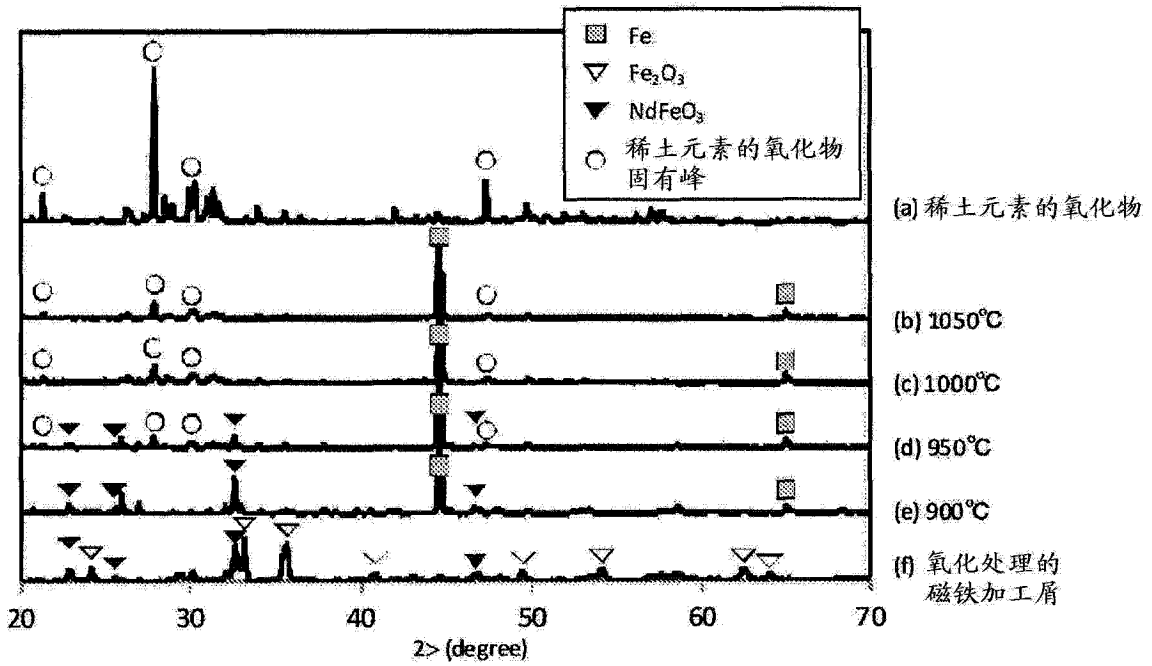


图 10

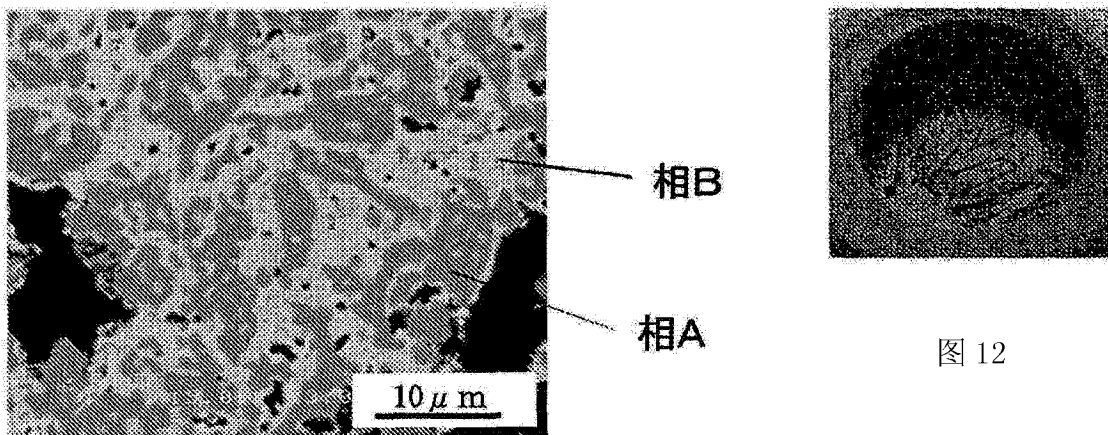


图 12

图 11