



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Engineering

journal homepage: www.elsevier.com/locate/eng



Research
Material Science and Engineering—Article

熔盐体系中高效精准的稀土元素分离与回收工艺

Hang Hua^a, Kouji Yasuda^b, Yutaro Norikawa^a, Toshiyuki Nohira^{a,*}

^a Institute of Advanced Energy, Kyoto University, Kyoto 611-0011, Japan

^b Graduate School of Engineering, Kyoto University, Kyoto 606-8501, Japan

ARTICLE INFO

Article history:

Received 21 August 2022

Revised 26 October 2022

Accepted 5 December 2022

Available online 2 September 2024

关键词

钕磁体废料

稀土分离

镱

熔盐

电化学形成

摘要

随着全球碳中和趋势的推进,用于风力发电和电动汽车的含镱耐热钕磁体的数量预计将呈指数级增长。然而,稀土(RE)元素(尤其是镱)在全球范围内分布不均衡。因此,为实现碳中和目标,需要开发一种环境友好型稀土元素回收方法,能够从报废磁体中高效精准地分离镱和钕。传统湿法冶金稀土分离技术对环境负荷较高,作为其替代方案,我们设计了一种新型、高效且精准的磁体废料中稀土元素分离与回收工艺。结果显示,采用氯化镁可从磁体中高效提取超过90%的稀土元素,且通过添加氟化钙可选择性抑制蒸发损失。基于稀土合金形成电位的差异,对提取出的稀土元素进行电解分离,钕和镱金属的回收率分别达到96%和91%,纯度均超过90%。废料中几乎所有的稀土元素都可分离出来并作为稀土金属回收,且副产物易于去除。因此,本工艺有望在工业规模上应用,为实现碳中和助力。

© 2024 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

1. 引言

众所周知,稀土(RE)磁体优于诸如铁氧体和铝镍钴等其他永磁体。其中,钕磁体具有优异的磁性能,广泛应用于手机、风力涡轮机以及纯电动汽车(BEV)和混合动力汽车(HEV)的电机中。此类磁体是目前市场上磁能积(最大磁能积为 $470 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-3}$)最大的永磁材料[1]。除了优异的磁性能外,钕磁体还具有生产成本合理、机械强度高优点。尽管具有这些优良的特性,但钕磁体的居里温度较低,仅为 $310 \text{ }^\circ\text{C}$ [2]。因此,为了在高温环境下保持其优异的磁性能,必须向钕磁体中添加铽和镱等其他稀土元素。这些磁体的高耐热性通过在 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相的晶界

处用铽或镱原子取代部分钕原子实现,但该步骤会降低磁矩(所得磁体称为耐热钕磁体) [3–4]。考虑到经济原因,钕磁体中通常添加镱。

由于纯电动汽车/混合动力汽车的二氧化碳排放量低于传统汽油驱动汽车,且有助于实现碳中和,因此其普及程度有望提高。因此,预计纯电动汽车/混合动力汽车的产量在不久的将来会快速增长,从而增加对钕和镱的需求。然而,重稀土元素(如镱)在全球分布不均衡,仅集中在少数国家[5]。尽管一些国家也发现了重稀土矿,但由于稀土矿中含有钍和铀,会产生放射性尾矿,因此处理难度较大。

对于那些缺乏稀土资源且希望降低环境负荷的国家而言,从含稀土的废料中回收稀土元素是一种可持续的生产

* Corresponding author.

E-mail address: nohira.toshiyuki.8r@kyoto-u.ac.jp (T. Nohira).

2095-8099/© 2024 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

英文原文: *Engineering* 2025, 45(2): 165–173

引用本文: Hang Hua, Kouji Yasuda, Yutaro Norikawa, Toshiyuki Nohira. Highly Efficient and Precise Rare-Earth Elements Separation and Recycling Process in Molten Salt. *Engineering*, <https://doi.org/10.1016/j.eng.2022.12.013>

方法。目前,家用电器(如含钕磁体的空调)中积累的稀土元素有望成为替代性稀土资源[6]。2020年,全球钕烧结磁体和黏结磁体的销量分别约为160 000 t和12 000 t[7]。此外,随着纯电动汽车/混合动力汽车的日益普及,钕磁体废料的数量在可预见的未来将会增加,因此需要开发用于从钕磁体废料中回收稀土元素的可行技术。目前,仅有少量稀土元素是从磁体制造厂的加工废料中回收的,这些废料通常通过湿法冶金工艺回收[8-10]。在耐热钕磁体废料的回收过程中,钕和镝金属的分离是关键步骤,因为钕和镝的混合物无法作为耐热钕磁体的原料。然而,由于该工艺存在诸多缺点,如步骤烦琐、能耗高以及环境影响大,因此其尚未得到广泛应用,仅在磁体制造厂中使用。日常产生的大量钕磁体废料或者作为垃圾处理,或者堆积在“城市矿山”中。

近年来,研究人员提出了几种新的稀土回收方法。其中两种方法基于不同稀土配合物蒸气压的差异实现稀土分离。第一种方法是在高温下与氯化铝蒸气反应,合成具有高蒸气压的含稀土元素配合物[11-15]。第二种方法利用不同价态氯化物或碘化物的蒸气压差异分离稀土成分[16-17]。尽管这两种方法比湿法冶金工艺更简单,步骤更少,且钕与钐的分离系数较高,但钕与镝的分离系数并不理想。研究人员还开发了几种以金属、氧化物、氯化物和氟化物为提取剂,在高温下进行选择性提取的方法[18-29]。尽管有多种技术可以成功地将稀土元素与非稀土元素分离,但尚未实现单一稀土元素的高精度分离。此前已有研究提出一种基于双极合金隔膜的熔盐电解法,该方法对单一稀土元素具有较高的分离效率[30-33]。实验证实,通过精确控制电解电位,可从含镝和钕的LiCl-KCl熔盐体系中选择性分离出镝[31]。由于DyNi₂合金的生成速率较高,可实现高精度、高效的稀土分离。上述研究探讨了该方法的诸多优势,如步骤少、产出稀土元素纯度高、镝/钕分离比高等;然而,DyNi₂合金的耐用性和强度不足以进行长期电解。

本文提出了一种新型稀土回收工艺,可从钕磁体废料中分离并回收单一稀土元素,本工艺称为选择性提取-蒸发-电解(SEEE)法,包含三个主要步骤:①选择性提取、②选择性蒸发和③选择性电解(图1)。在本方法中,利用氯化钙基熔盐从钕磁体废料中提取稀土元素。去除剩余的提取剂和副产物后,采用镍电极对钕和镝进行电化学分离。回收工艺各步骤的原理详见第3节。本研究采用氯化钙-氯化钙-氯化镁熔盐体系进行试验,所得结果验证了主要工艺步骤的有效性,包括从商用耐热钕磁体中提取稀土元素、通过真空蒸发去除镁组分以及钕与镝的电化学分离。根据

本研究结果,钕磁体废料中的稀土可作为高纯度金属被高效回收,这将降低缺乏稀土资源国家的稀土供应风险。

2. 材料与方法

2.1. 稀土提取与镁蒸发

采用商用耐热钕磁体(NE206;直径为10 mm,厚2 mm;日本Niroku Seisakusho株式会社)作为模拟磁体废料。实验前,将磁体在真空中于773 K下热处理1 h进行退磁。将磁体溶解于硝酸(和光一级试剂,日本富士胶片和光纯药株式会社)后,通过电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES; SPECTROBLUE型,美国阿美特克有限公司)测定其成分,包括0.9 wt%硼、1.0 wt%铜、66.5 wt%铁、2.3 wt%镍、20.3 wt%钕、6.6 wt%镨和2.4 wt%镝。检测到镍和铜是因为它们被用作涂层材料。使用两把钳子将每个磁体分成两半以暴露钕磁体表面,随后加入氯化钙(纯度为99%;日本高纯化学研究所株式会社)和氯化镁(纯度为99.9%;日本高纯化学研究所株式会社)粉末混合物。为防止提取出的稀土卤化物蒸发,向混合物中加入2 mol%、4 mol%和6 mol%氟化钙(纯度为99.9%;日本高纯化学研究所株式会社)。选择熔融盐用量时,需确保当磁体中所有稀土都被提取时,稀土浓度为2 mol%。将所有试剂加入石墨坩埚(IG-110;内径为49 mm,高150 mm;日本三光株式会社),在真空烘箱中于453 K下脱水72 h,然后置于密封铁铬铝合金容器内的不锈钢容器底部,在真空中于773 K下进一步脱水24 h。脱水后,向铁铬铝容器中充入氩气,将温度升至1123 K并保持20 h,以完成稀土提取过程。20 h后,将温度升至1273 K,并将反应混合物在真空下保持3 h,以去除未反应的氯化镁和镁副产物。将磁体与熔盐冷却至室温后,通过坩埚破碎法进行回收。随后用水洗涤磁体,并在真空烘箱中于453 K下干燥。取一块磁体嵌入丙烯酸树脂中,抛光以暴露横截面,使用扫描电子显微镜(SEM; Phenom Pro Generation 5型,美国赛默飞世尔科技公司)和能量色散X射线光谱(EDX; SEI200-8001型,美国赛默飞世尔科技公司)进行分析。将另一块磁体溶解于硝酸中,通过电感耦合等离子体原子发射光谱仪进行分析。取部分不含氟化钙的回收盐在陶瓷研钵中研磨,采用相同方法进行电感耦合等离子体原子发射光谱分析。由日本Techno Science株式会社分析含氟化钙的熔盐组分。使用Cu K α 辐射($\lambda = 0.15418$ nm),在40 kV电压和40 mA电流下,对提取前后的磁体进行X射线衍射(XRD; Ultima IV型,日本理学株式会社)分析。对提取稀土元素后在容器顶部低温区收集的

化合物进行了X射线衍射分析。

2.2. 镨与钕的电解分离

熔盐的制备及实验装置已在先前的研究[34–35]中有所描述，以下为补充细节。稀土提取实验中所用的磁体含有钕、镨和镱三种稀土元素。由于镱与钕的化学性质相似，为简化实验，在仅含有钕和镨的熔盐中进行电解分离实验。

基于本研究中稀土提取和镁蒸发实验的结果，以及我们先前工作中进行的稀土电解分离研究[36]，制备了两种元素摩尔比相同、 $F/(Nd+Dy)$ 比为6的熔盐体系。第一种熔盐为氯化钙-氟化钙（6.00 mol%）-三氯化钕（1.83 mol%）-三氯化镨（0.17 mol%），其镨/钕比为0.09，与稀土提取实验中所用的商用耐热钕磁体的镨/钕比相近。第二种熔盐为氯化钙-氟化钙（9.00 mol%）-三氯化钕（2.00 mol%）-三氯化镨（1.00 mol%），其镨/钕比被设定为0.5，接近纯电动汽车/混合动力汽车电机所用钕磁体的

镨/钕比。三氯化钕（99.9%）和三氯化镨（99.9%）购自日本高纯化学研究所株式会社。采用X射线衍射和扫描电子显微镜/能量色散X射线光谱对这两种体系中制备的样品进行分析。

3. 结果与讨论

3.1. 工艺设计

选择性提取-蒸发-电解工艺概念图如图1所示。首先，将钕磁体废料浸入含有氯化镁的氯化钙-氟化钙熔盐体系中，用于提取稀土元素。根据图2（a）和（b）所示的氯化物和氟化物的埃林厄姆图[37]，镁的氯化物与氟化物的标准吉布斯生成能比铜、镍、铁、硼和铝的更正，但比钕、镨和钙的更正。铁、硼、钕和镨是耐热钕磁体的主要成分，而铜、镍、铝通常用作防止磁体氧化的涂层材料。结果表明，氯化镁和氟化镁不与铜、镍、铁、硼或铝发生反应，但会与钕和

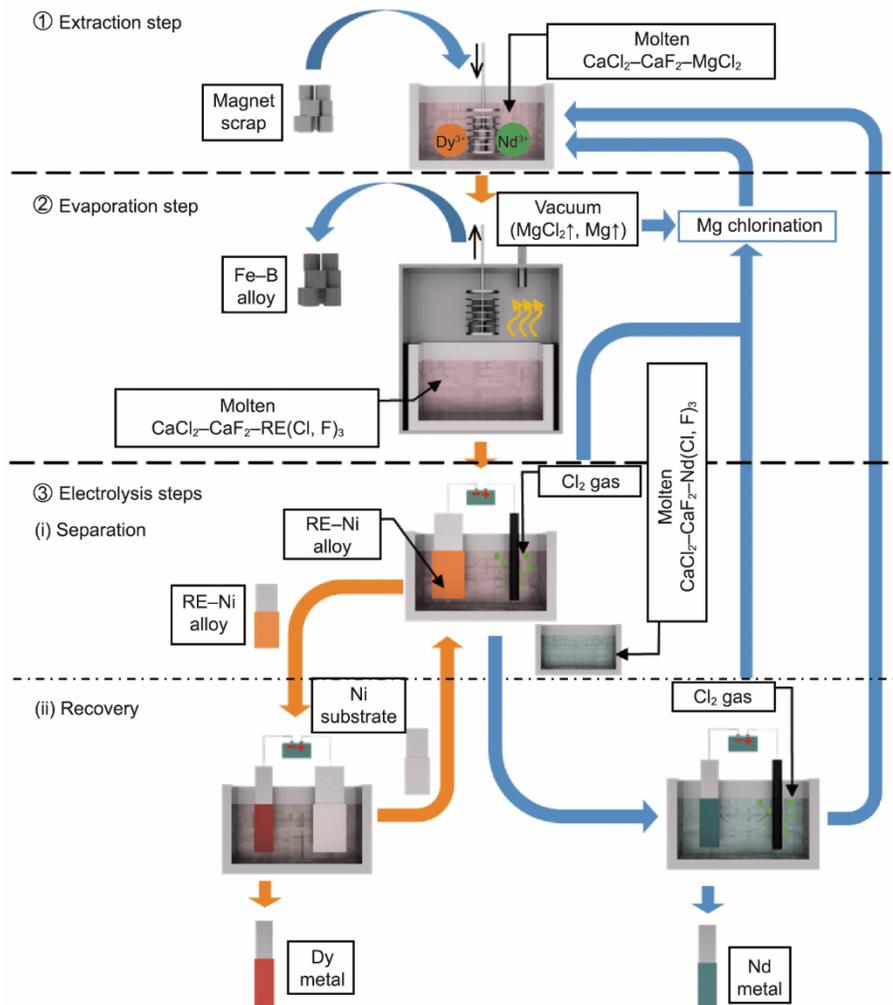


图1. 选择性提取-蒸发-电解工艺示意图。

镝发生作用；因此，在提取步骤后，只有稀土元素被提取到氯化钙-氟化钙熔盐中。与 Shirayama 和 Okabe [29] 开发的工艺（采用纯氯化镁作为提取剂）不同，本研究提出的工艺中，熔盐的主要成分是氯化钙，仅添加少量氯化镁用于稀土元素提取。此外，氯化钙和氟化钙不与上述两张埃林厄姆图中所列任何金属发生反应。在用镁离子提取稀土元素后，通过去除固相分离出铜、镍、铁、硼和铝。最后，从熔体中分别以氯化物或氟化物形式提取出钕和镝。

经过稀土提取步骤后，液相由金属镁以及镁、钕、镝和钙的氯化物与氟化物组成。图 2 (c) 所示为计算得到的各化合物的蒸气压 [37]。实线表示根据液相的热力学参数计算得出的值，虚线表示根据高温下液相的热力学参数外推得出的值。在 1123 K 时，镁和氯化镁的蒸气压分别为 8.6×10^{-2} atm 和 2.4×10^{-3} atm ($1 \text{ atm} = 101\,325 \text{ Pa}$)，远高于其他化合物的蒸气压。因此在真空条件下可轻松去除镁和氯化镁。由于三氯化钕和三氯化镝也具有相对较高的蒸气压，它们可能会随镁和氯化镁部分蒸发。因此初始向熔体中添加氟化钙，旨在使钕和镝化合物氟化并降低其蒸气压。蒸发后的镁和氯化镁经氯化处理后，可作为提取剂循环利用。

分别采用金属镍和碳作为阴极和阳极，对所得熔体进行电解分离。碳阳极产生的氯气用于对前一步骤中得到的镁副产物进行氯化处理。与 Oishi 等 [30] 报道的以稀土-镍合金作为双极电极的工艺不同，本研究中采用金属镍作为阴极以形成稀土-镍合金。通过控制电解电位，可获得具有高镝/钕比的特定稀土-镍合金。所制备的合金被转移至另一熔体中作为阳极使用，在此过程中稀土元素通过阳极溶解被选择性分离。最后，分离出的稀土元素在阴极表面电沉积。稀土元素完全溶解后，剩余的金属镍可重新用作前一步骤中的阴极。分离出镝后得到的熔盐，通过在阴极表面电沉积金属钕而再生。再生的熔盐和经氯化处理的镁

可重新用于稀土提取步骤。各步骤的实验方法详见附录 A。

3.2. 稀土提取与镁蒸发

3.2.1. 钕磁体分析

图 3 (a) ~ (c) 为商用耐热钕磁体的照片、X 射线衍射图谱及横截面扫描电子显微镜图像。根据电感耦合等离子体原子发射光谱和能量色散 X 射线光谱数据，磁体表面具有金属光泽的镀层为铜-镍合金。由于铜和镍的热力学性质，它们不与氯化镁发生反应，因此在稀土提取实验前，需将磁体分成两半以暴露钕磁体相。将破碎的钕磁体制成粉末并进行 X 射线衍射分析，结果显示其主要物相为 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 。横截面扫描电子显微镜图像显示，钕磁体合金结构致密，由富铁相和富稀土相组成。深色部分为富铁相，其中钕与镝的浓度为 10 at%~15 at%，对应 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相；浅色部分为富稀土相，其中钕与镝的浓度高于 90 at%。由于镝和铁的特征 X 射线峰能量非常接近，因此无法通过能量色散 X 射线光谱准确测定镝的浓度。

采用不同浓度氯化镁从磁体中提取稀土组分并蒸发去除镁副产物后，使用相同方法对处理后的磁体进行了分析。图 3 (d) ~ (f) 分别显示了在 1123 K 下于熔融氯化钙中加入 3 mol% 氯化镁进行 20 h 的稀土提取处理，并在 1273 K 下进行 3 h 镁真空蒸发后所得钕磁体照片、X 射线衍射图谱和横截面扫描电子显微镜图像。对比图 3 (a) 和 (d) 可知，经稀土提取和镁蒸发后，磁体体积几乎无变化。提取后的磁体 X 射线衍射图谱对应铁相，表明几乎所有稀土元素都已从磁体中提取出来。尽管 X 射线衍射图谱未检测到硼的存在，但预计在稀土元素提取 [29] 过程中，硼元素会通过反应 (1) 生成铁硼合金，并以固相形式保留在材料中，如下所示：

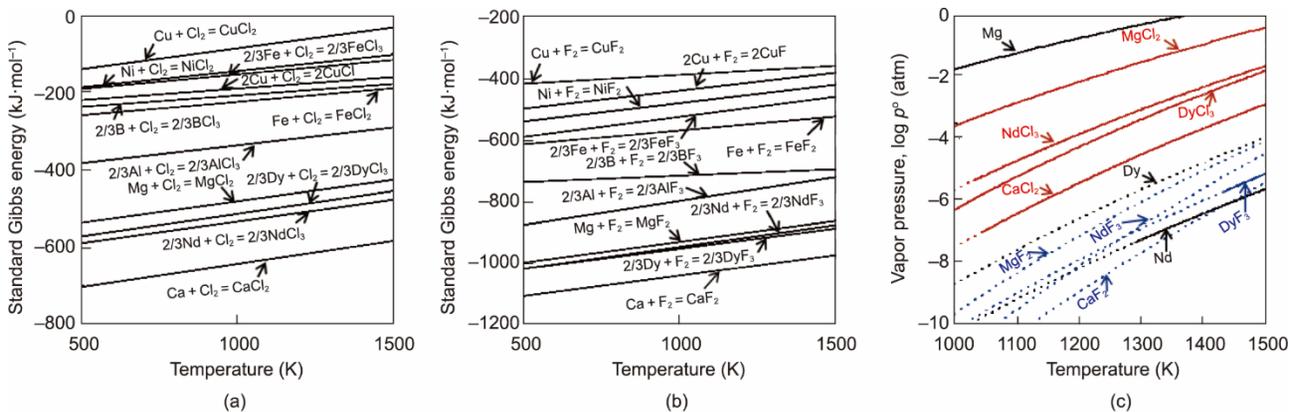
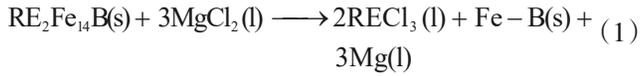


图 2. (a)、(b) 几种氯化物 (a) 和氟化物 (b) 的标准吉布斯生成能。为研究熔盐的稳定性，通过将高温下获得的液态数据外推得到熔点以下温度的热力学参数。(c) 蒸发步骤中可能形成的各种化合物的蒸气压。实线表示液态，虚线表示高温下获得的液态数据的外推值。1 atm=101 325 Pa。



横截面扫描电子显微镜图像证实, 提取后磁体中出现多个孔隙, 且富稀土相含量降低。通过能量色散X射线光谱测定的钕和镨平均浓度小于0.1 at%。基于上述原因, 无法精确测量镨原子的浓度。由于钕和镨浓度接近零, 因此得出结论: 磁体中几乎所有稀土元素均已被提取。

稀土元素的提取率通过反应后磁体中稀土元素浓度的变化进行估算, 并根据电感耦合等离子体原子发射光谱的分析结果计算得出(表1)。由于铁不与氯化镁发生反应, 稀土元素的浓度以相对于铁含量的质量比列出。初始磁体中, 镨、钕和镨原子浓度分别为每克铁(g-Fe) 36.0 mg、304.4 mg和99.0 mg。根据反应(1), 稀土提取过程中消耗的镁离子化学计量比为稀土的1.5倍。由于磁体中稀土元素的含量相当于熔盐的2 mol%, 因此要完全提取这些元素需要3 mol%的镁离子。对于样品1、2和3, 氯化镁的添加量分别为100%提取稀土所需化学计量的1倍、2倍和5倍。

初始添加氯化镁(样品1)后, 镨、钕和镨的浓度分别为 $2.5 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $8.2 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $2.2 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 对应的提取率分别为93%、97%和98%。在此, 出于热力学考虑, 稀土提取反应(1)可简化为反应(2):

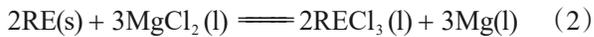


表1 在氯化钙-氟化钙-氯化镁熔盐体系(编号1~6)中, 于1123 K温度下进行20 h稀土提取并在1273 K真空蒸发镁3 h后, 钕磁体中稀土元素浓度在提取前后的测定结果

Sample No.	Conc of added salts (mol%)		Conc in Nd magnets ($\text{mg}\cdot\text{g-Fe}^{-1}$)			Extraction ratio (%)		
	MgCl ₂	CaF ₂	Dy	Nd	Pr	Dy	Nd	Pr
Initial magnet	—	—	36.0	304.4	99.0	—	—	—
1	3	0	2.5	8.2	2.2	93	97	98
2	6	0	1.3	4.2	0.6	96	99	99
3	15	0	1.5	4.6	0.6	96	99	99
4	6	2	2.3	7.2	1.7	94	98	98
5	6	4	3.0	8.5	2.4	92	97	98
6	6	6	2.1	6.5	1.6	93	98	98

在1123 K下, 针对镨、钕和镨这三种稀土元素, 反应(2)的标准吉布斯生成能分别为 $-70.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $-135.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $-164.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [37]。在样品1的实验中, 稀土与氯化镁反应(2)发生前严格按照化学计量比比。反应达到平衡后, 氯化镁和稀土氯化物的活度以纯液体为标准态进行计算。假设稀土和镁的活度为1, 初始氯化镁和稀土氯化物的活度分别为0.03和0。假设氯化镁与稀土氯化物的活度系数为1。反应(2)达到平衡后, 三氯化镨、三氯化钕和三氯化镨的活度分别为0.0165、0.0196和0.0199。由于磁体中稀土元素含量为熔盐的2 mol%, 提取后稀土氯化物的活度为0.02。计算得出的

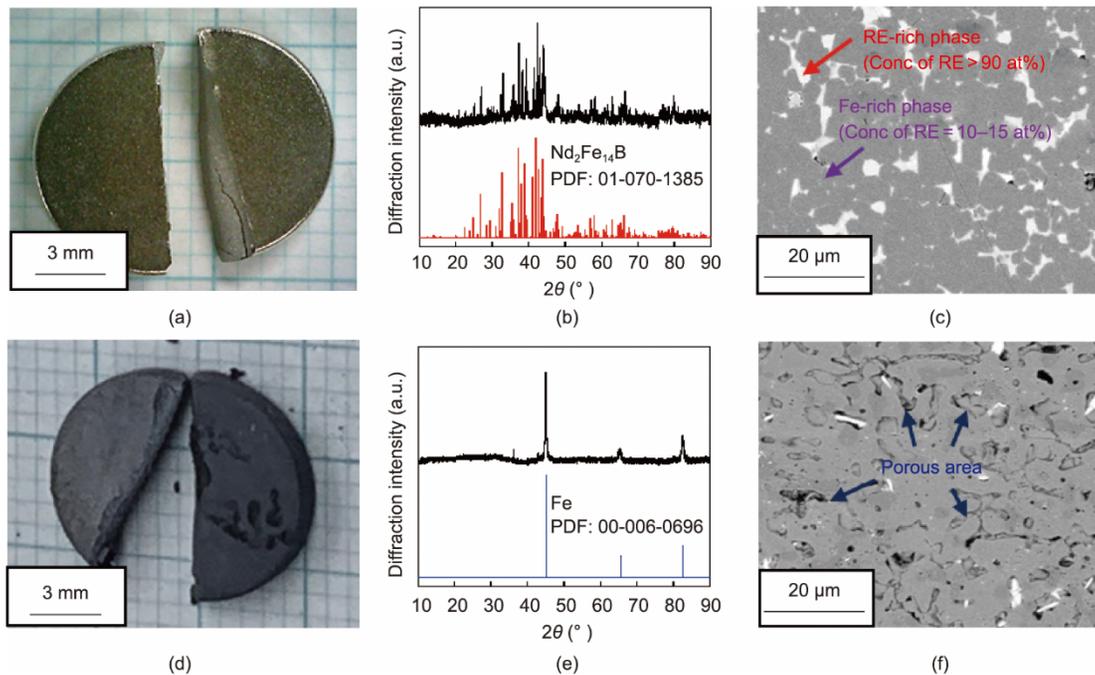


图3 稀土提取前商用耐热钕磁体的照片(a)、X射线衍射图谱(b)和横截面扫描电子显微镜图像(c); 在氯化钙熔盐中添加3 mol%氯化镁、经1123 K温度下20 h稀土提取及1273 K真空蒸发镁3 h后, 所得商用耐热钕磁体的照片(d)、X射线衍射图谱(e)和横截面扫描电子显微镜图像(f)。PDF: 粉末衍射标准卡片; Conc: 浓度。

镱、铈、镨的提取率分别为82.5%、98.0%和99.5%。铈和镨的计算提取率与样品1的实验值基本一致；但由于该体系中活度系数（尤其是三氯化镱的活度系数）略有不同，镱的实际提取率高于计算值。为验证稀土提取极限，进行了添加更多氯化镁的实验。当氯化镁的添加量加倍（样品2）时，镱、铈、镨的提取率略有提高，分别达到96%、99%和99%。当氯化镁的添加量增加至5倍（样品3）时，稀土元素的提取率几乎保持不变，因此在氯化镁添加量增加至2倍时已达到稀土元素提取极限。

为抑制稀土化合物的蒸发，向熔盐体系中添加氟化钙，将稀土元素氟化并降低其蒸气压。针对添加不同量氟化钙（0、2 mol%、4 mol%和6 mol%）的样品2和4~6，研究了添加氟化钙对稀土提取的影响。在该体系中，6 mol%氟化钙可提供所有稀土离子形成八面体配位所需的化学计量氟离子。结果表明，添加氟化钙后，镱、铈和镨的提取率略有下降，但仍保持在接近100%的较高水平。因此，当氟离子的摩尔浓度为稀土浓度的6倍或更小时，添加氟化钙的影响可忽略不计。

利用原始磁体和经处理磁体的电感耦合等离子体原子发射光谱数据（表1）确定稀土提取参数。但这些数据无法表明被分析组分是保留在体系中，还是在反应后挥发。因此必须对剩余盐进行电感耦合等离子体原子发射光谱分析，以评估其蒸发行为。特别是，需避免熔盐中残留氯化镁，因为在电解过程中，金属镁可能优先于稀土-镍合金的电化学形成而发生电沉积。

3.2.2. 熔盐分析与蒸发行为

通过对样品2和样品4~6实验中剩余盐的电感耦合等离子体原子发射光谱分析，详细研究了添加氟离子对各组分蒸发行为的影响。根据电感耦合等离子体原子发射光谱数据确定盐中镱、铈、镨和镁的含量。稀土（ R_{RE} ）和镁（ R_{Mg} ）的蒸发率分别通过公式（3）和公式（4）计算：

$$R_{RE} = \left(1 - \frac{W_{RE,salt}}{W_{RE,ext}} \right) \times 100\% \quad (3)$$

$$R_{Mg} = \left(1 - \frac{W_{Mg,salt}}{W_{Mg,ini}} \right) \times 100\% \quad (4)$$

式中， $W_{RE,salt}$ 和 $W_{Mg,salt}$ 分别为蒸发后剩余熔盐中稀土元素和镁的质量； $W_{RE,ext}$ 为从磁体中提取的稀土元素质量（可根据表1中所列数值计算）； $W_{Mg,ini}$ 为初始添加的氯化镁中所含镁的质量。图4所示为在氯化钙-氟化钙（0~6 mol%）-氯化镁（6 mol%）熔盐中，于1123 K下提取稀土20 h并在1273 K下蒸发镁3 h后，镱、铈、镨和镁的蒸发率。未添加氟化钙时，镱、铈、镨和镁的蒸发率分

别为90%、77%、73%和94%，蒸发产物包括三氯化镱、三氯化铈、三氯化镨、镁和氯化镁。稀土提取后，镁与其他蒸发化合物分离，可从容器顶部低温部分将其收集（附录A中的图S1）。尽管镁组分几乎被完全去除，但稀土元素的损失相对较高。随着氟化钙浓度增加，镱、铈和镨的蒸发率被有效降低，而镁的蒸发率几乎保持不变。当氟化钙浓度为6 mol%时，镱、铈、镨和镁的蒸发率分别为32%、22%、5%和99%。观察到的稀土蒸发抑制现象可通过形成低蒸气压的稳定八面体氟配位稀土离子（ DyF_6^{3-} 、 NdF_6^{3-} 和 PrF_6^{3-} ）来解释，如下所示：



通过改变氟化钙的添加量、蒸发温度、蒸发时间或真空度，可进一步抑制稀土的蒸发。同时，由于反应（6）达到平衡时存在高蒸气压氯化镁，镁物种的蒸发十分活跃：



尽管在1123 K时反应（6）的标准吉布斯生成能为 $-51.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [37]，但由于氯化镁的持续蒸发和去除，反应平衡向左移动。

3.3. 镱与铈的电解分离

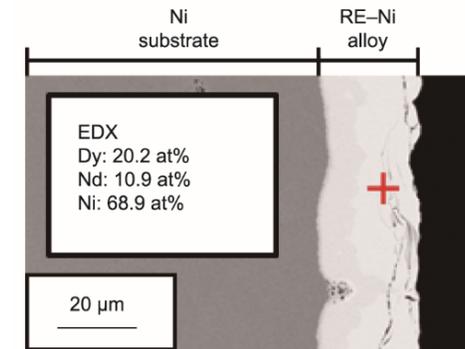
首先，通过制备氯化钙-氟化钙（6.00 mol%）-三氯化铈（1.83 mol%）-三氯化镱（0.17 mol%）熔盐体系来研究从低镱/铈比磁体中分离稀土的过程，该体系镱/铈摩尔比为0.09，与商用耐热铈磁体的镱/铈比相似。在1123 K下，采用镍电极在0.40~0.60 V（相对于 Ca^{2+}/Ca ）的电压范围内进行恒电位电解30 min，制备多个样品。图5（a）和（b）分别为0.50 V下所得样品的横截面扫描电子显微镜图像（含能量色散X射线光谱分析结果）和X射线衍射图谱。结果显示，镍电极表面形成了一层稀土-镍合金层。将合金层厚度除以电解时间得到其形成速率为 $47 \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$ 。能量色散X射线光谱测定的合金层组分浓度为20.2 at%镱、10.9 at%铈和68.9 at%镍。（镱+铈）/镍的摩尔比为31.1:68.9，与 $RENi_2$ 的摩尔比接近。X射线衍射图谱证实该合金层由 $RENi_2$ 物相组成。计算得出的镱/铈比为1.9，约为熔盐体系初始镱/铈比的21倍。

$$f_{enrich} = \frac{x_{Dy,alloy}/x_{Nd,alloy}}{x_{Dy,salt}/x_{Nd,salt}} \quad (7)$$

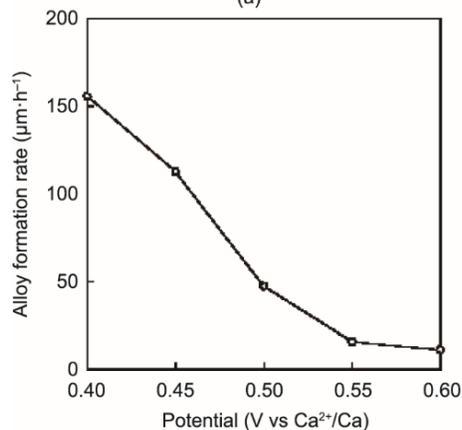
式中， f_{enrich} 为电解富集系数； $x_{Dy,alloy}$ 和 $x_{Dy,salt}$ 分别为合金和熔盐中镱的摩尔浓度； $x_{Nd,alloy}$ 和 $x_{Nd,salt}$ 分别为合金和熔盐中铈的摩尔浓度。采用相同方法对其他电位下获得的样品进行分析。图5（c）和（d）显示了稀土-镍合金的形成速率、稀土浓度及合金中镱/铈比与电位的关系。所得的镱+铈浓

度表明, 在 0.60 V 时形成 RENi_5 , 在 0.55 V 时形成 RENi_3 。尽管这些电位下的镝/钕比高于 0.50 V 时所得合金的镝/钕比, 但其对应的合金形成速率分别仅为 $11 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ 和 $16 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ 。同时, 0.45 V 和 0.40 V 时的合金形成速率相对较高 (分别为 $113 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ 和 $155 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$), 但对应的镝/钕比分别为 0.3 和 0.2。综合考虑 $47 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ 的形成速率和 1.9 的镝/钕比, 0.50 V 似乎是该体系中镝富集的适宜电位。尽管采用该方法实现了约 21 倍的富集因子, 但 1.9 的镝/钕比仍过低, 无法满足高精度镝分离要求。在我们之前的研究中发现, 对于高效、精准的分选工艺, 合金形成速率应超过 $50 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$, 且镝/钕比应大于 9 [36]。

接下来, 在氯化钙-氟化钙 (9.00 mol%) -三氯化钕 (2.00 mol%) -三氯化镝 (1.00 mol%) 熔盐体系中, 研究了从纯电动汽车/混合动力汽车电机所用磁体中分离稀土元素的过程。与之前的实验类似, 在 1123 K 下, 采用镍电极在 0.40~0.60 V 下恒电位电解 30 min, 制备多个样品。附录 A 中的图 S2 显示了 0.60 V 下所得样品的横截面扫描电子显微镜图像[含能量色散 X 射线光谱分析结果, 图 S2 (a)]



(a)



(c)

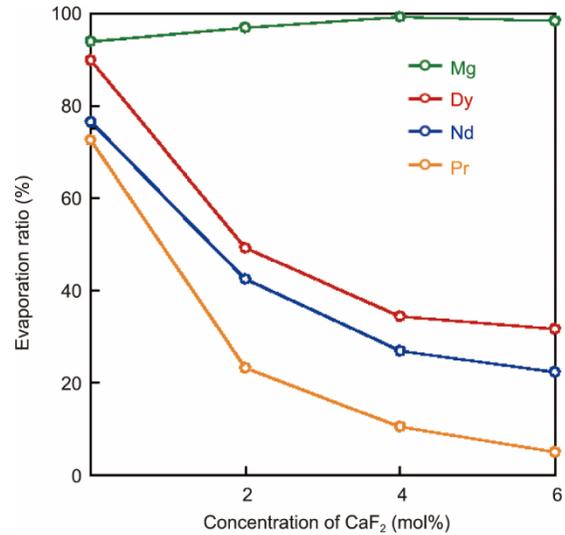
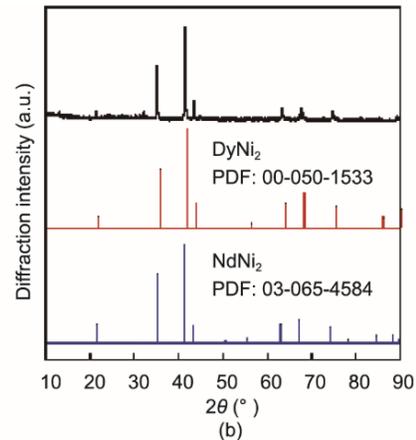
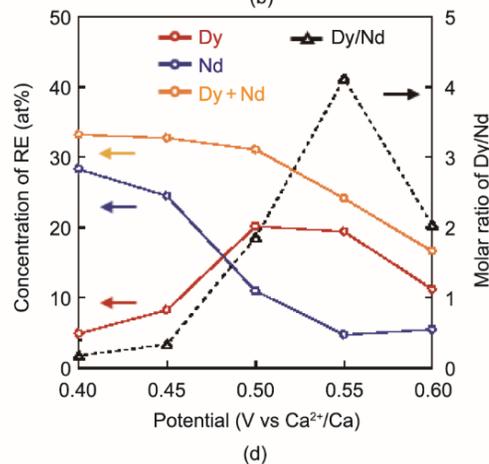


图 4. 在氯化钙-氟化钙 (0~6 mol%) -氯化镁 (6 mol%) 熔盐中, 在 1123 K 下提取稀土 20 h 并在 1273 K 下蒸发镁 3 h 后, 镝、钕、镨和镁的蒸发率。

和 X 射线衍射图谱[图 S2 (b)]。计算得出的合金形成速率为 $65 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$, 能量色散 X 射线光谱测定的合金层组分浓度为 29.3 at% 镝、0.7 at% 钕和 70.0 at% 镍。合金成分和



(b)



(d)

图 5. 采用镍电极在 0.50 V 恒电位电解所得样品的横截面扫描电子显微镜图像和能量色散 X 射线光谱分析结果 (a) 及 X 射线衍射图谱 (b)。(c)、(d) 稀土-镍合金形成速率 (c) 及合金中稀土元素浓度镝/钕比值 (d) 随电位的变化关系。所有样品均在氯化钙-氟化钙 (6.00 mol%) -三氯化钕 (1.83 mol%) -三氯化镝 (0.17 mol%) 熔盐体系中, 采用镍电极于 1123 K 温度下施加不同电位进行 30 min 恒电位电解制备获得。

X射线衍射数据均证实了 RENi_2 的形成。该合金的镝/钕比为42, 是熔盐体系镝/钕比的84倍[公式(7)]。由于在0.60 V下制备的样品具有较高的合金形成速率和镝/钕分离比, 因此在该条件下可实现镝的高效精准选择性分离。其他电位下制备样品分析结果如图S2所示。结果表明, 在0.60 V时形成 RENi_2 合金, 且该电位下的镝/钕比最高。与后者体系相比, RENi_2 合金在更正的电位下生成。随着稀土组分浓度的增加, RE^{3+} 的活度也随之增加, 使稀土-镍合金的形成电位向正向移动。0.60 V下 RENi_2 合金的形成主要归因于体系中较高的镝浓度。正如我们之前的研究所述, 在对应于不同钕-镍和镝-镍合金形成速率的电位下, 可获得高镝/钕比[36]。由于该体系中镝-镍合金的形成电位向正向移动, 钕-镍与镝-镍合金形成速率的差异大于前一体系中观察到的差异, 从而导致更高的镝/钕比。在0.55 V、0.50 V和0.45 V下电解的样品, 其镝/钕比均超过20, 也满足高精度镝分离的要求。此外, 这些电位下的合金形成速率($108 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ 、 $119 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ 和 $196 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$)高于0.60 V时的速率。根据这些结果, 可高效精准地从纯电动汽车/混合动力汽车电机所用钕磁体中分离出镝。

3.4. 选择性提取-蒸发-电解工艺性能

最后, 对选择性提取-蒸发-电解工艺性能进行了考察。如上所述, 可重复利用的镝金属纯度需超过90%, 因此, $x_{\text{Dy, alloy}}/x_{\text{Nd, alloy}}$ 必须大于9。由于电解过程中 $x_{\text{Dy, salt}}/x_{\text{Nd, salt}}$ 会降低, 因此需要确定为获得 $x_{\text{Dy, alloy}}/x_{\text{Nd, alloy}} = 9$ 所需的 $x_{\text{Dy, salt}}/x_{\text{Nd, salt}}$ 下限。表2汇总了上节及我们先前研究[36]中所述的不同氯化钙-氟化钙-三氯化钕-三氯化镝熔盐体系中获得最高 $x_{\text{Dy, alloy}}/x_{\text{Nd, alloy}}$ 值。如前所述, 从纯电动汽车/混合动力汽车电机所用钕磁体废料中提取稀土元素后, 可以获得 $x_{\text{Dy, salt}}/x_{\text{Nd, salt}} = 0.5$ 的熔盐。尽管该体系中获得的最高 $x_{\text{Dy, alloy}}/x_{\text{Nd, alloy}}$ 值为42, 但 $x_{\text{Dy, alloy}}/x_{\text{Nd, alloy}}$ 值会随着 $x_{\text{Dy, salt}}/x_{\text{Nd, salt}}$ 的降低而降低。如表2所示, 当熔盐的 $x_{\text{Dy, salt}}/x_{\text{Nd, salt}}$ 在0.09~0.50之间时, 可获得 $x_{\text{Dy, alloy}}/x_{\text{Nd, alloy}} = 9$ 。在该范围内,

可合理假设当 $x_{\text{Dy, salt}}/x_{\text{Nd, salt}} = 0.20$ 时, 能得到 $x_{\text{Dy, alloy}}/x_{\text{Nd, alloy}} = 9$ 。由于初始 $x_{\text{Dy, salt}}/x_{\text{Nd, salt}} = 0.50$, 因此当 $x_{\text{Dy, salt}}/x_{\text{Nd, salt}} = 0.20$ 时, 约40%的镝残留在熔盐中, 可将其作为另一种合金回收。磁体废料的镝/钕比为0.5, 因此, 如果生成的合金的 $x_{\text{Dy, alloy}}/x_{\text{Nd, alloy}} \geq 0.5$, 则可将其与废料一起处理。表2显示, 当熔盐的 $x_{\text{Dy, salt}}/x_{\text{Nd, salt}} < 0.09$ 时, 可获得 $x_{\text{Dy, alloy}}/x_{\text{Nd, alloy}} = 0.50$ 。因此, 可以得出结论: 当 $x_{\text{Dy, salt}}/x_{\text{Nd, salt}}$ 下限为0.05时, 能得到 $x_{\text{Dy, alloy}}/x_{\text{Nd, alloy}} = 0.5$ 。

对回收的镝和钕产物的回收率及纯度进行了估算。图6显示了选择性提取-蒸发-电解工艺过程中 $x_{\text{Dy, salt}}/x_{\text{Nd, salt}}$ 和 $x_{\text{Dy, alloy}}/x_{\text{Nd, alloy}}$ 的变化。最终产物为镝金属(其中, $x_{\text{Dy, metal}}/x_{\text{Nd, metal}} > 9$)和钕金属[其中, $x_{\text{Dy, metal}}$ 和 $x_{\text{Nd, metal}}$ 分别为最终产品中镝(Dy)和钕(Nd)的摩尔浓度]以及钕金属, 其 $x_{\text{Dy, metal}}/x_{\text{Nd, metal}} = 0.05$ 。在分离步骤中, 将 $x_{\text{Dy, salt}}/x_{\text{Nd, salt}} = 0.50$ 的熔盐中所含的镝以 $x_{\text{Dy, alloy}}/x_{\text{Nd, alloy}} > 9$ 的稀土-镍合金形式回收, 直至 $x_{\text{Dy, salt}}/x_{\text{Nd, salt}}$ 达到0.20。此外, 原料中61%的镝和3%的钕存在于该合金中。在镝回收步骤中, 利用该合金制备纯度超过90%的镝金属产品, 满足耐热钕磁体制备的要求。为回收分离步骤后残留在熔盐中的镝, 制备 $x_{\text{Dy, alloy}}/x_{\text{Nd, alloy}} > 0.5$ 的稀土-镍合金, 直到 $x_{\text{Dy, salt}}/x_{\text{Nd, salt}}$ 达到0.05。此时, 原料中33%的镝和33%的钕存在于该回收合金中。该合金中所含的镝和钕与钕磁体废料一起从初始熔盐中选择性提取。在钕回收步骤中, 将 $x_{\text{Dy, salt}}/x_{\text{Nd, salt}} = 0.05$ 的熔盐中所含的钕以纯度95%的钕金属产品形式回收。此时, 原料中6%的镝和64%的钕存在于该钕金属中。由于33%的镝和钕在提取步骤中被收回, 且镝的损失仅源于钕金属的污染, 因此计算得出的镝回收率为91%。同理, 计算得出的钕回收率为96%。值得注意的是, 未回收的镝和钕分别存在于钕金属和镝金属中, 因此在磁体制备过程中不会损失。

我们先前计算了类似熔盐中 DyNi_2 合金形成的电流效率[34]。当将0.1 mm厚的镍基底在相对于 Ca^{2+}/Ca 为0.5 V的电位下电解60 min时, 镍基底完全合金化。尽管合金

表2 在1123 K下, 针对不同镝/钕比的氯化钙-氟化钙-三氯化钕-三氯化镝熔盐体系[F/(Nd+Dy)比为6], 所获得的最高镝/钕比及其相应的镝合金富集因子

Molten system No.	Concentration of salts composition (mol%)				$x_{\text{Dy, salt}}/x_{\text{Nd, salt}}$	$x_{\text{Dy, alloy}}/x_{\text{Nd, alloy}}$	Potential (V vs Ca^{2+}/Ca)	f_{enrich}
	CaCl_2	CaF_2	NdCl_3	DyCl_3				
1	92.0	6.00	1.83	0.17	0.09	4.1	0.55	46
2	88.0	9.00	2.00	1.00	0.50	42.0	0.60	84
3	92.0	6.00	1.00	1.00	1.00	45.0	0.60	45

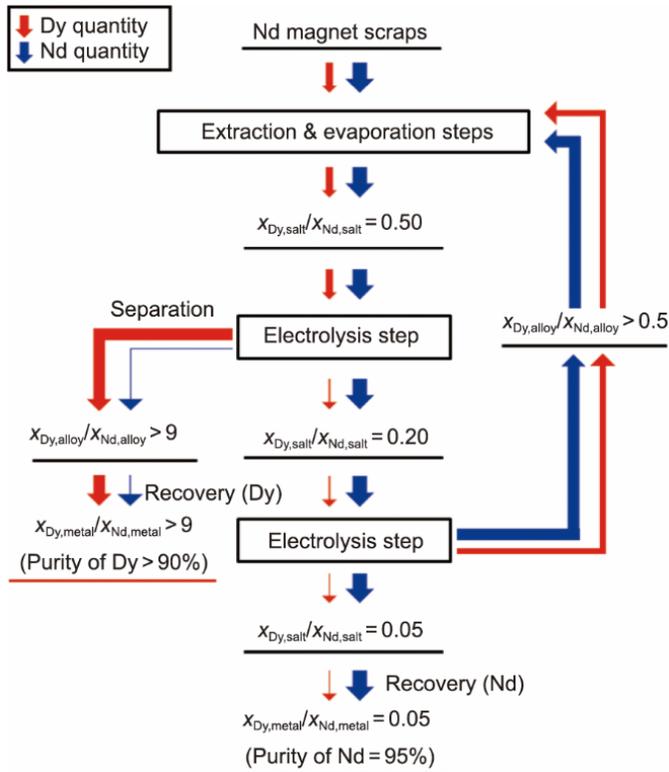


图6. 选择性提取-蒸发-电解工艺过程中熔盐、合金和金属中镨/钕比的变化。红色箭头表示镨含量，蓝色箭头表示钕含量。

化反应本应在电解结束前完成，但计算得出的电流效率仍为66.6%。在我们先前的研究[36]中，相同条件下30 min内即可形成完全合金化的 $DyNi_2$ 。在这种情况下，电流效率预计比66.6%高出约20%。本工艺中，镍电极无需完全合金化。因此，拟定工艺的电流效率应高于85%，满足文献[36]中提出的高效处理要求。

4. 结论

本研究提出了一种新型稀土分离回收工艺，称为选择性提取-蒸发-电解工艺。通过分析不同镨/钕比熔盐的镨/钕分离数据，评估选择性提取-蒸发-电解工艺从纯电动汽车/混合动力汽车电机所用钕磁体中回收稀土元素的能力。最终得到的镨产物以镨金属形式回收，纯度超过90%，回收率为91%；而钕以钕金属形式回收，纯度为95%，回收率为96%。实验结果表明，钕和镨均可通过选择性提取-蒸发-电解工艺实现高回收率、高纯度稀土金属提取，这证实了本工艺具有优异的生产处理性能。为实现碳中和，纯电动汽车/混合动力汽车预计将迅速普及，因此这种用于回收纯电动汽车/混合动力汽车所用磁体中稀土元素的环保工艺具有重要意义。此外，本工艺不仅可用于从磁体中回收稀土元素，还可用于核燃料的后处理。尽管

仍需对选择性提取-蒸发-电解工艺进行详细的技术研究，但本研究已证实了其可行性与有效性。

致谢

本研究部分得到了日本学术振兴会(JSPS)研究员资助项目(19J20301)的支持。

Compliance with ethics guidelines

Hang Hua, Kouji Yasuda, Yutaro Norikawa, and Toshiyuki Nohira declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.eng.2022.12.013>.

References

- [1] Jones N. Materials science: the pull of stronger magnets. *Nature* 2011; 472 (7341):22–3.
- [2] Coey JMD. Permanent magnet applications. *J Magn Magn Mater* 2002;248(3): 441–56.
- [3] Hirotsawa S, Matsuura Y, Yamamoto H, Fujimura S, Sagawa M, Yamauchi H. Magnetization and magnetic anisotropy of $R_2Fe_{14}B$ measured on single crystals. *J Appl Phys* 1986;59(3):873–9.
- [4] Sagawa M, Hirotsawa S, Yamamoto H, Fujimura S, Matsuura Y. Nd-Fe-B permanent magnet materials. *Jpn J Appl Phys* 1987;26(6R):785–800.
- [5] Geological Survey US. Mineral commodity summaries 2021. Reston: US Geological Survey; 2021.
- [6] Shiratori T, Nakamura T. Concept of artificial mineral deposit—a proposal for employing the concept of “reserve to stock”. *Shigen-to-Sozai* 2006; 122(6 7): 325–9. Japanese.
- [7] Kramer D. US government acts to reduce dependence on China for rare-earth magnets. *Phys Today* 2021;74(2):20–4.
- [8] Xiao W, Pan D, Niu Z, Fan Y, Wu S, Wu W. Opportunities and challenges of high-pressure ion exchange chromatography for nuclide separation and enrichment. *Chin Chem Lett* 2022;33(7):3413–21.
- [9] Xiao J, Li B, Qiang R, Qiu H, Chen J. Highly selective adsorption of rare earth elements by honeycomb-shaped covalent organic frameworks synthesized in deep eutectic solvents. *Environ Res* 2022;214:113977.
- [10] Chen Z, Li Z, Chen J, Kallem P, Banat F, Qiu H. Recent advances in selective separation technologies of rare earth elements: a review. *J Environ Chem Eng* 2022;10(1):107104.
- [11] Adachi G, Murase K, Shinozaki K, Machida K. Mutual separation characteristics for lanthanoid elements via gas phase complexes with alkaline chlorides. *Chem Lett* 1992;21(4):511–4.
- [12] Murase K, Shinozaki K, Hirashima Y, Machida K, Adachi G. Rare earth separation using a chemical vapor transport process mediated by vapor complexes of the $LnCl_3-AlCl_3$ system. *J Alloys Compd* 1993;198(1–2):31–8.
- [13] Murase K, Machida K, Adachi G. Recovery of rare metals from scrap of rare earth intermetallic material by chemical vapor transport. *J Alloys Compd* 1995; 217(2):218–25.
- [14] Murase K, Ozaki T, Machida K, Adachi G. Extraction and mutual separation of

- rare earths from concentrates and crude oxides using chemical vapor transport. *J Alloys Compd* 1996;233(1-2):96-106.
- [15] Ozaki T, Jiang J, Murase K, Machida K, Adachi G. Mutual separation characteristics for the yttrium and lanthanides with chemical vapor transport process mediated by metal chloride gaseous complexes. *J Alloys Compd* 1998; 265(1-2):125-31.
- [16] Uda T, Jacob KT, Hirasawa M. Technique for enhanced rare earth separation. *Science* 2000;289(5488):2326-9.
- [17] Uda T, Komarov S, Hirasawa M. Dry separation for rare earth by vacuum distillation of di and triiodide mixture. *Mater Trans* 2001;42(8):1813-9.
- [18] Xu Y, Chumbley LS, Laabs FC. Liquid metal extraction of Nd from NdFeB magnet scrap. *J Mater Res* 2000;15(11):2296-304.
- [19] Uda T. Recovery of rare earths from magnet sludge by FeCl₂. *Mater Trans* 2002; 43(1):55-62.
- [20] Okabe TH, Takeda O, Fukuda K, Umetsu Y. Direct extraction and recovery of neodymium metal from magnet scrap. *Mater Trans* 2003;44(4):798-801.
- [21] Saito T, Sato H, Ozawa S, Yu J, Motegi T. The extraction of Nd from waste Nd-Fe-B alloys by the glass slag method. *J Alloys Compd* 2003; 353(1-2): 189-93.
- [22] Takeda O, Okabe TH, Umetsu Y. Phase equilibrium of the system Ag-Fe-Nd, and Nd extraction from magnet scraps using molten silver. *J Alloys Compd* 2004;379(1-2):305-13.
- [23] Itoh M, Masuda M, Suzuki S, Machida KI. Recycling of rare earth sintered magnets as isotropic bonded magnets by melt-spinning. *J Alloys Compd* 2004; 374(1-2):393-6.
- [24] Takeda O, Okabe TH, Umetsu Y. Recovery of neodymium from a mixture of magnet scrap and other scrap. *J Alloys Compd* 2006;408-412:387-90.
- [25] Itoh M, Miura K, Machida K. Novel rare earth recovery process on Nd-Fe-B magnet scrap by selective chlorination using NH₄Cl. *J Alloys Compd* 2009; 477(1-2):484-7.
- [26] Takeda O, Nakano K, Sato Y. Recycling of rare earth magnet waste by removing rare earth oxide with molten fluoride. *Mater Trans* 2014;55(2):334-41.
- [27] Chae HJ, Kim YD, Kim BS, Kim JG, Kim TS. Experimental investigation of diffusion behavior between molten Mg and Nd-Fe-B magnets. *J Alloys Compd* 2014;586(Suppl 1):S143-9.
- [28] Akahori T, Miyamoto Y, Saeki T, Okamoto M, Okabe TH. Optimum conditions for extracting rare earth metals from waste magnets by using molten magnesium. *J Alloys Compd* 2017;703:337-43.
- [29] Shirayama S, Okabe TH. Selective extraction and recovery of Nd and Dy from Nd-Fe-B magnet scrap by utilizing molten MgCl₂. *Metall Mater Trans B* 2018; 49(3):1067-77.
- [30] Oishi T, Konishi H, Nohira T, Tanaka M, Usui T. Separation and recovery of rare earth metals by molten salt electrolysis using alloy diaphragm. *Kagaku Kogaku Ronbunshu* 2010;36(4):299-303. Japanese.
- [31] Konishi H, Ono H, Nohira T, Oishi T. Separation of Dy and Nd (La) using molten salt and an alloy diaphragm. *ECS Trans* 2013;50(11):463-72.
- [32] Nohira T, Kobayashi S, Kondo K, Yasuda K, Hagiwara R, Oishi T, et al. Electrochemical formation of RE-Ni (RE = Pr, Nd, Dy) alloys in molten halides. *ECS Trans* 2013;50(11):473-82.
- [33] Yasuda K, Kondo K, Kobayashi S, Nohira T, Hagiwara R. Selective formation of rare-earth-nickel alloys via electrochemical reactions in NaCl-KCl molten salt. *J Electrochem Soc* 2016;163(5):D140-5.
- [34] Hua H, Yasuda K, Konishi H, Nohira T. Electrochemical formation of Dy-Ni alloys in molten CaCl₂-DyCl₃. *J Electrochem Soc* 2020;167(14):142504.
- [35] Hua H, Yasuda K, Konishi H, Nohira T. Electrochemical formation of Nd-Ni alloys in molten CaCl₂-NdCl₃. *J Electrochem Soc* 2021;168(3):032506.
- [36] Hua H, Yasuda K, Nohira T. Highly efficient and precise electrolysis separation of dysprosium from neodymium for magnet scrap recycling in molten salt. *ACS Sustain Chem Eng* 2022;10(28):9225-31.
- [37] HSC Chemistry®. Version 9 [software]. Pori: Outotec Information Center; 2015.