

Resource Recovery of Scrap Nd-Fe-B Magnet

陳昱融、李清華；蔡尚林

E-mail: 9511439@mail.dyu.edu.tw

ABSTRACT

Neodymium (Nd) Iron (Fe) Boron (B) magnet is a permanent magnet. This magnet is mainly composed of Nd, Fe and B. Due to its high magnetic force, Nd-Fe-B magnet is widely applied in magnetic products. It is expected that the generation of scrap Nd-Fe-B magnet will increase in the future. The scrap Nd-Fe-B magnet will cause disposal problems. Also, the valuable resources of neodymium and cobalt (Co) contained in this scrap will be consumed. For this reason, the technologies of resource recovery and recycling of scrap Nd-Fe-B magnet will be developed in this study. In this study, the methods of magnetic force removal, grinding and screening, leaching, pH adjustment, solvent extraction, ion exchange, replacement, precipitation, electrolytic winning are adopted to investigate the recovery of Nd and Co from scrap Nd-Fe-B magnet. The results of this study reveal that the magnetic force of scrap Nd-Fe-B magnet can be removed by heating it at 350 °C for 15 minute. After grinding and screening, the magnet of size less than 50 mesh (0.297 mm) is leached by 3N H₂SO₄ at 27 °C with a solid/liquid of 1g/50ml and leaching time of 15 minute to obtain a 100% recovery of Nd and Fe and 93% recovery of Co. After pH adjustment of this optimal leaching solution to 0.6 by NaOH, 95.60% Nd containing in this solution can be recovered as a precipitate of Nd(OH)₃ and NdOOH. After filtration, the pH of the remaining leaching solution which contains Nd, Fe, B, Ni and Co is adjusted to 11 by NaOH to obtain a precipitate of Nd-Fe-B-Ni-Co mixture. The total recovery of Co is about 93%.

Keywords : Waste ; Resource ; Recovery ; Neodymium ; Magnet ; Recycling

Table of Contents

封面內頁 簽名頁 授權書 iii 中文摘要 iv 英文摘要 vi 誌謝 vii 目錄 viii 圖目錄 xii 表目錄 xvi 第一章 緒論 1 1.1 前言 1 1.2 研究目的 2 第二章 文獻回顧 4 2.1 釹鐵硼磁鐵之特性及構造 4 2.2 釹鐵硼磁鐵相關回收及處理方式 6 2.3 釹、鈷金屬的特性與用途 8 2.4 濕式冶煉法之介紹 10 2.4.1 預處理 11 2.4.2 溶蝕浸漬 12 2.4.3 固液分離 13 2.4.4 調整pH值 13 2.4.5 純化與回收 13 第三章 研究方法及設備 34 3.1 廢釹鐵硼磁鐵之收集及脫磁 34 3.2 廢釹鐵硼磁鐵之研磨與篩分 35 3.3 廢釹鐵硼磁鐵之性質分析 35 3.3.1 ICP有價金屬全含量分析 36 3.3.2 比重分析 39 3.3.3 水份及灰份分析 40 3.3.4 掃描式電子顯微鏡分析 41 3.3.5 X光單晶繞射儀分析 42 3.4 廢釹鐵硼磁鐵之浸漬溶蝕 42 3.5 調整pH值之研究 43 3.6 純化回收之研究 44 3.6.1 溶媒萃取之研究 44 3.6.2 離子交換之研究 45 3.6.3 置換法之研究 46 3.6.4 電解法之研究 46 3.6.5 沉澱法之研究 47 3.7 訂定最佳廢釹鐵硼磁鐵整合性資源回收及處理技術流程 47 第四章 結果與討論 58 4.1 廢釹鐵硼磁鐵之收集及脫磁 58 4.2 廢釹鐵硼磁鐵之研磨與篩分 59 4.3 廢釹鐵硼磁鐵之性質分析 60 4.3.1 ICP金屬全含量分析 61 4.3.2 比重分析 62 4.3.3 水份分析及灰份分析 63 4.3.4 掃描式電子顯微鏡分析 63 4.3.5 X光單晶繞射儀分析 64 4.4 廢釹鐵硼磁鐵浸漬溶蝕實驗 64 4.4.1 浸漬溫度之選擇 65 4.4.2 浸漬劑種類之選擇 66 4.4.3 硫酸之浸漬 66 4.4.4 鹽酸之浸漬 68 4.4.5 焙燒後直接水浸漬之實驗 71 4.4.6 最佳浸漬條件 71 4.5 浸漬液調整pH值之結果與討論 72 4.5.1 硫酸浸漬液調整pH值之結果與討論 72 4.5.2 鹽酸浸漬液調整pH值之結果與討論 77 4.6 含釹、鐵、硼、鈷、鎳濾液純化回收之結果與討論 78 4.6.1 溶媒萃取之結果與討論 79 4.6.2 離子交換之結果與討論 80 4.6.3 置換之結果與討論 82 4.6.4 電解之結果與討論 83 4.6.5 沉澱之結果與討論 84 4.6.5.1 氨水調整pH值之結果與討論 85 4.6.5.2 添加過氧化氫沉澱之結果與討論 85 4.6.5.3 添加硫化鈉沉澱之結果與討論 86 4.6.6 含釹、鐵、硼、鈷、鎳濾液以NaOH調整pH值至11 88 4.7 最佳廢釹鐵硼磁鐵整合性資源回收及處理技術流程 88 第五章 結論與建議 135 5.1 結論 135 5.2 建議 138 參考文獻 140

REFERENCES

1. 國內磁鐵業者訪查結果. 2. 中國稀土在線網頁: <http://www.cre.net> 3. 牧野昇著、賴耿陽編譯, 永久磁石技術實務, 復漢出版社, 1982.
4. 林子銘著, 永久磁鐵, 正言出版社, 1983. 5. 李里烈譯, 磁鐵和磁力, 中華書局, 1969. 6. 磁通磁性科技有限公司網頁: <http://www.magtech.com.tw> 7. 王以真編著, 實用磁路設計, 全華科技圖書公司, 民國84年10月. 8. 鄭振東編譯, 實用磁性材料, 全華科技圖書公司, 民國88年6月. 9. 黃筱琪, 添加稀土元素(La)與過渡元素(V、Mo)對釹鐵硼磁膜之影響, 國立中正大學碩士論文, 民國90年6月. 10. 邱軍浩, 高性能燒結(Nd,Dy)(Fe,Co,Cu)磁石研製及矯頑機制之研究, 國立中正大學碩士論文, 民國91年6月. 11. 張文成, 高性能稀土永久磁石之研究與發展, 物理雙月刊(22卷六期), 2002年12月. 12. 稀有金屬編輯委員會編著, 稀有金屬手冊, 冶金工業出版社, 1995. 13. 張世益, 內藏式永磁馬達之設計, 逢甲大學碩士論文, 民國90年5月. 14. 網頁: <http://www.corrosionsource.com/handbook/periodic/60.htm> 15. O. Takeda、T.H. Okabe、Y. Umetsu, " phase equilibrium of the system

Ag-Fe-Nd, and Nd extraction from magnet scraps using molten silver ” , Journal of alloys and Compounds Vol.379 , pp.305-313 , 2004. 16. J.S. Preston、A.C. du Preez、P.M. Cole、M.H. Fox , ” The recovery of rare earth oxides from a phosphoric acid by-product. Part4. The preparation of magnet-grade neodymium oxide from the light rare earth fraction ” , Hydrometallurgy Vol.42 , pp.151-167 , 1996. 17. Kuniaki murase、Ken-ichi Machida、Gin-ya Adachi , ” Recovery of rare metals from scrap of rare earth intermetallic material by chemical vapour transport ” , Journal of Alloys and Compounds Vol.217 , pp.218-225 , 1995. 18. D. Nayak、S. Lahiri、N.R. Das , ” Synergistic extraction of neodymium and carrier-free promethium by the mixture of HDEHP and PC88A ” , Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Vol.240 No.2 , pp.555-560 , 1999. 19. 洪崇欽, 砷化鎳廢棄物資源回收之研究, 大葉大學碩士論文, 民國92年6月. 20. 蔡尚林, 自特殊鋼料的廢料中回收再生稀有金屬(鉬、鎢)化合物研究, 工研院能資所, 民國80年7月. 21. 崔廣仁, 稀有金屬的選礦, 冶金工業出版社, 1975. 22. 網頁: <http://www.webelements.com/webelements/index.html> 23. 網頁: <http://en.wikipedia.org/wiki/Neodymium> 24. 延陵化學元素志網頁: <http://www.ngensis.com> 25. 柯清水, 新世紀化工業大辭典, 正文書局, 2000. 26. 蔡敏行, 提煉冶金概論講義, 成功大學資源工程學系, 民國91年1月. 27. 陳明傑, 廢鋰電池資源再生之研究, 大葉大學碩士論文, 民國91年6月. 28. 蕭孟官, 廢脫硝觸媒資源回收之研究, 大葉大學碩士論文, 民國93年6月. 29. 張啟陽, 應用電磁學, 東華書局, 民國79年2月. 30. 朱銘松, 高溫型 Nd-Fe-B燒結磁石之磁性與顯微結構研究, 逢甲大學碩士論文, 民國86年6月. 31. 何禮軒, PC88A萃取樹脂之合成與其在稀土分離之性能研究, 國立成功大學碩士論文, 民國85年6月. 32. 田福助, 電化學理論與應用, 高立圖書有限公司, 民國80年5月. 33. 樂頌光、魯君樂編著, 再生有色金屬生產, 中南工業大學出版社, 1997. 34. T. Sekine、Y. Hasegawa, Solvent Extration Chemistry, Marcel Dekker, New York, 1997. 35. 吳其祐, 燃油飛灰中鈾、鎳浸漬液的溶媒萃取之研究, 成功大學碩士論文, 民國90年7月. 36. 劉時傑編著, 鉑族金屬礦冶學, 冶金工業出版社, 2001. 37. F.C.Nachod、J.Schubert, Ion Exchange Technology, Academic Press, New York, 1956. 38. 工業污染防治技術手冊之十, 工業廢水離子交換處理, 民國80年6月. 39. M.Marhol, Ion Exchange in Analytical Chemistry, Elsevier, New York, 1982. 40. P. Fornari、C. Abbruzzese, “ Copper and nickel selective recovery by electrowinning from electronic and galvanic industrial solutions ” , Hydrometallurgy Vol.52 , pp. 209-222 , 1999. 41. 環檢所網頁: <http://www.niea.gov.tw/> 42. 曹簡禹、黃定加, 物理化學實驗學, 正中書局, 民國76年6月. 43. 網頁: <http://www.nchu.edu.tw/~riict/sem/> 44. 孫逸民、陳玉舜、趙敏勳、謝明學、劉興鑑主編, 儀器分析, 全威圖書有限公司, 民國89年12月. 45. Pingwei Zhang、Toshiro Yokoyama、Osamu Itabashi、Toshishige M. Suzuki、Katsutoshi Inoue , ” Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent lithim-ion secondary batteries ” , Hydrometallurgy Vol.47 , pp. 259-271 , 1998. 46. C.A. Noguera、F. Delma , ” New flowsheet for the recovery of cadmium, cobalt and nickel from spent Ni-Cd batteries by solvent extraction ” , Hydrometallurgy Vol.52 , pp. 267-287 , 1999. 47. N.B. Devi、K.C. Nathsarma、V. Chakravorty , ” Separation and recovery of cobalt(II) and nickel(II) from sulphate solutions using sodium salts of D2EHPA, PC-88A and Cyanes 272 ” , Hydrometallurgy Vol.49 , pp. 47-61 , 1998.