

# Mineralogisches Verhalten von Seltenerdelementen in Schlacken

## – aus einem pyrometallurgischen Recyclingansatz für Neodym-Eisen-Bor-Magnete –

Tobias Elwert, Daniel Goldmann, Thomas Schirmer und Karl Strauß

1.	Einleitung .....	411
2.	Hintergrund .....	414
2.1.	NdFeB-Magnete .....	414
2.2.	Chemische Aspekte von Seltenerdelementen und Phosphor in Mineralen und Schlacken .....	414
3.	Material und Methoden .....	415
3.1.	Material .....	415
3.2.	Analytik .....	416
3.2.1.	Chemische Zusammensetzungen der Schlacken .....	416
3.2.2.	Phasenanalytik .....	416
4.	Ergebnisse der mineralogischen Untersuchungen .....	416
5.	Schlussfolgerungen und Ausblick .....	419
6.	Literatur .....	420

## 1. Einleitung

Seit ihrer Markteinführung in den späten 1980iger Jahren haben gesinterte NdFeB-Magnete eine weite Verbreitung in verschiedenen Anwendungen wie Festplatten, Lautsprechern, getriebelosen Windturbinen und Synchronmotoren gefunden, die aufgrund ihrer hohen Leistungsdichte für Hybrid- und Elektrofahrzeuge favorisiert werden [7]. Ungeachtet ihrer über zwanzigjährigen Verwendung werden aber erst seit kurzem insbesondere in Japan und Europa ernsthafte Anstrengungen unternommen, industriell umsetzbare Recyclingverfahren für NdFeB-Magnete zu entwickeln. Dies ist hauptsächlich motiviert durch die Auswirkungen Chinas dominierender Rolle auf dem Markt für Seltenerdelemente (SEE) [11, 12].

In Japan ist ein von der Firma Hitachi entwickelter pyrometallurgischer Prozess wahrscheinlich einer industriellen Umsetzung am nächsten. Des Weiteren gibt es Aktivitäten von Shin-Etsu Chemical und Mitsubishi in Zusammenarbeit mit Panasonic und Sharp. Details sind nicht bekannt [12]. In Deutschland entwickelt die RWTH Aachen momentan einen kombinierten pyro-/hydrometallurgischen Recyclingprozess, in dem die Magnete zuerst selektiv oxidiert werden, wodurch eine Eisenlegierung und eine SEE-reiche Schlacke gewonnen werden. Im zweiten Schritt werden die SEE dann durch Laugung und Fällung aus der SEE-reichen Schlacke zurückgewonnen [15]. Laut Pressemitteilungen hat auch das Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung einen kombinierten pyro-/hydrometallurgischen Recyclingprozess für SEE-basierte Magnete entwickelt. Technische Details sind nicht bekannt [16]. In Österreich hat der Lehrstuhl für Nichteisenmetallurgie der MU Leoben die selektive Laugung von Magneten aus einer gemischten Elektronikschrottfraction mit Salzsäure untersucht [6].

Ein weiteres Projekt ist das vom Bundesministerium für Bildung und Forschung geförderte Verbundforschungsprojekt *Recycling von Komponenten und strategischen Metallen aus elektrischen Fahrtrieben – MORE (Motor Recycling)*. In diesem Projekt arbeiten die Siemens AG, die Daimler AG, die Umicore AG & Co. KG, die Vacuumschmelze GmbH & Co. KG, das Öko-Institut e. V., das Fraunhofer Institut für System- und Innovationsforschung, der Lehrstuhl für Fertigungsautomatisierung und Produktionssystematik der Friedrich-Alexander Universität Erlangen-Nürnberg sowie der Lehrstuhl für Rohstoffaufbereitung und Recycling der Technischen Universität Clausthal zusammen, mit dem Ziel, industriell umsetzbare Recyclinglösungen für permanentmagnetbasierte Elektromotoren aus Hybrid- und Elektrofahrzeugen zu entwickeln. Um dieses Ziel zu erreichen, werden im Projekt verschiedene Wege untersucht:

- I Reparatur und anschließende Wiederverwendung von Motoren oder deren Komponenten
- II Werkstoffliche Wiederverwendung des Magnetmaterials
- III Rohstoffliches Recycling der Magnete

Darüber hinaus werden in dem oben genannten Projekt Konzepte für recyclinggerechte Motorendesigns sowie automatisierte Demontagetechnologien entwickelt. Begleitet wird die Verfahrensentwicklung durch Ökoeffizienzanalysen sowie eine Untersuchung von Angebot und Nachfrage, Stoffströmen und derzeitigem Recycling der Seltenerdmetalle Praseodym (Pr), Neodym (Nd), Terbium (Tb) und Dysprosium (Dy), die in NdFeB-Magneten eingesetzt werden [1].

Der Beitrag des Lehrstuhls für Rohstoffaufbereitung und Recycling sowie des Lehrstuhls für Mineralogie, Geochemie und Salzlagerstätten der Technischen Universität Clausthal zum Projekt besteht in der Entwicklung von Rückgewinnungsverfahren für Seltene Erden und weitere Wertmetalle aus demontierten Magneten bzw.

Magnetschrottfractionen mechanischer Aufbereitungsprozesse sowie Schlacken pyrometallurgischer Recyclingansätze. Diese Veröffentlichung erklärt den allgemeinen Ansatz der Schlackenaufbereitung im MORE Projekt und präsentiert ausgewählte Ergebnisse mineralogischer Untersuchungen von drei erzeugten Schlacken. Weiterhin wird die Möglichkeit einer Schlackenaufbereitung kurz diskutiert. Eine tiefere Darstellung der mineralogischen Untersuchungen findet sich in Elwert et al. [3].

### Allgemeiner Ansatz

Die grundlegende Idee der Schlackenaufbereitung im MORE Projekt bestand darin, die Schlacke als anthropogenes Erz zu betrachten. Schlacken zeichnen sich im Gegensatz zu natürlichen Erzen dadurch aus, dass ihre Bildung innerhalb bestimmter Grenzen durch die Verwendung verschiedener Schlackenbildner, Abkühlgeschwindigkeiten und Ofenbedingungen beeinflusst werden kann. Eine Veränderung der Schlacken-zusammensetzung kann grundsätzlich erreicht werden, in dem entweder das primäre metallurgische Verfahren direkt angepasst wird oder in dem die Schlacken-zusammensetzung unmittelbar nach der Trennung der Schlacke von der Metallphase bei noch hohen Temperaturen geändert wird. Gelingt es das Zielmetall in einer spezifischen mineralogischen Phase anzureichern, die in eine Matrix aus wertlosen Gangmineralien eingebettet ist, dann ist es unter Umständen möglich ein Mineralkonzentrat mit Hilfe klassischer Aufbereitungsverfahren zu erzeugen. Aus dem Konzentrat lässt sich das Zielmetall dann deutlich effektiver mittels weiterer metallurgischer Prozesse extrahieren als aus der Gesamtschlacke.

Die prinzipielle Durchführbarkeit dieses Ansatzes wurde bereits in einem früheren Forschungsprojekt mit dem Namen *Lithium-Batterie Recyclinginitiative (LiBRI)* gezeigt. In diesem Projekt wurde die Rückgewinnung von Lithium aus den Schlacken des Umicore Battery Recycling Process, einem pyrometallurgischen Recyclingprozess für Lithium-Ionen- und Nickel-Metallhydrid-Batterien, untersucht. Es zeigte sich, dass sich Lithium bei Verwendung eines Al-reichen und Si-armen  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-Li}_2\text{O-SiO}_2$  Schlackensystems fast vollständig in einer oxidischen Phase, Lithiumaluminat ( $\text{LiAlO}_2$ ), eingebettet in eine silikatische Matrix aus Gehlenit ( $\text{Ca}_2\text{Al(Al,Si)O}_7$ ) und Merwinit ( $\text{Ca}_3\text{Mg(SiO}_4)_2$ ), anreichern lässt. Das Lithiumaluminat ließ sich nach einem Aufschluss der Schlacke mittels Mahlung durch Flotation mit Fettsäuren anreichern und konnte anschließend durch ein hydrometallurgisches Verfahren zu Lithiumcarbonat weiterverarbeitet werden [4, 5].

Im Verlauf der im Rahmen des LiBRI Projektes durchgeführten Untersuchungen wurde auch die extrem hohe Affinität der SEE zu Siliko-Phosphat-Phasen im System  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-Li}_2\text{O-SiO}_2\text{-}(P_2O_5)$  entdeckt. Im MORE Projekt wurden daher weitere Untersuchungen in diese Richtung durchgeführt, um die entdeckte Anreicherung der SEE in phosphathaltigen Phasen in einem pyrometallurgischen Recycling Prozess für SEE aus Motorenschrotten zu nutzen [4].

## 2. Hintergrund

### 2.1. NdFeB-Magnete

Gesinterte NdFeB-Magnete sind die stärksten momentan erhältlichen Permanentmagnete. Sie werden pulvermetallurgisch durch Sintern hergestellt. Verantwortlich für die magnetischen Eigenschaften ist die starkmagnetische Matrixphase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  mit einer sehr hohen Sättigungspolarisation und hoher magnetischer Anisotropie. Da reines NdFeB eine relativ niedrige Curietemperatur besitzt sowie sehr korrosionsempfindlich ist, werden die Eigenschaften der Magnetlegierung i.d.R. durch Legieren mit Dysprosium, Terbium, Praseodym und Cobalt optimiert und auf die jeweilige Anwendung angepasst. Typischerweise bestehen die Magnete zu 60 bis 70 Gew.-% aus Eisen, zu 28 bis 35 Gew.-% aus SEE, zu 1 bis 2 Gew.-% aus Bor und zu 0 bis 4 Gew.-% aus Cobalt.

Durch den teilweisen Ersatz von Neodym durch Dysprosium wird die Koerzivität der Magnete und damit die Temperaturstabilität erhöht. Für Anwendungen am oberen Ende des möglichen Temperatureinsatzbereiches von etwa 200 °C können NdFeB-Magnete bis zu 10 Gew.-% Dysprosium enthalten. Terbium hat eine ähnliche Funktion wie Dysprosium, wird aber aufgrund seiner im Vergleich zu Dysprosium geringen Verfügbarkeit und seines hohen Preises nur in sehr geringem Umfang eingesetzt. Wäre Terbium im größeren Umfang verfügbar, würde es wahrscheinlich vorzugsweise eingesetzt werden, da es einen größeren Einfluss auf die Koerzivität hat und dabei die Remanenz weniger herabsetzt als Dysprosium. Praseodym kann bis zu einem gewissen Grad als Substitut für Neodym eingesetzt werden, ohne dass dadurch die magnetischen Eigenschaften negativ beeinflusst werden. Daher wird häufig aus wirtschaftlichen Gründen Didymium (Pr-Nd-Legierung) anstelle von reinem Neodym eingesetzt. Der Zusatz von Cobalt dient der Erhöhung der Korrosionsstabilität der Magnete. Für eine weitere Erhöhung der Korrosionsstabilität wird die Oberfläche der Magnete phosphatiert oder mit organischen (z.B. Epoxidharz, Lack) oder metallischen Beschichtungen (z.B. Al, Ni, Zn, Sn) versehen [7, 14].

### 2.2. Chemische Aspekte von Seltenerdelementen und Phosphor in Mineralen und Schlacken

Die hier interessierenden SEE sind Dy und Nd mit einer Konzentration in der Erdkruste von 3,0 bzw. 28 ppm. Der Phosphorgehalt der Erdkruste liegt bei ~ 0,1 Gew.-%. In der Natur kommt Phosphor fast ausschließlich in Phosphat- $((\text{PO}_4)^{3-})$ -Mineralen vor, meist als Apatit  $(\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH},\text{F},\text{Cl}))$ , einem akzessorischen Mineral vieler Gesteinstypen. Die SEE sind aufgrund ihrer großen Ionenradien genau wie Phosphor inkompatibel für die meisten Silikatminerale und reichern sich deshalb während der Kristallisation eines silikatischen Magmas in speziellen Phasen an. Typische SEE-haltige Minerale sind einfache Phosphate wie Monazit  $(\text{X})\text{PO}_4$  (X: bevorzugt leichte SEE, d. h.  $_{57}\text{La}$  -  $_{63}\text{Eu}$ ) und Xenotim  $(\text{Y})\text{PO}_4$  (Y: bevorzugt schwere SEE, d.h.  $_{39}\text{Y}$  und  $_{64}\text{Gd}$  -  $_{71}\text{Lu}$ ), aber auch komplexe Siliko-Phosphate wie Britholith  $((\text{Ca},\text{Ce},\text{Th},\text{La},\text{Nd})_5(\text{SiO}_4)_3(\text{PO}_4)_3(\text{OH},\text{F}))$ , die auch in Ca-reichen Schlackensystemen beobachtet wurden [4].

Des Weiteren sind auch Fluorocarbonate wie Bastnäsit ( $X(\text{CO}_3)\text{F}$ ) und einige Silikate wie Titanit ( $\text{CaTiSiO}_5$ ) oder Zirkon ( $\text{ZrSiO}_4$ ) an SEE angereichert [4, 8, 13].

Im Zusammenhang mit dem untersuchten Schlackensystem und den Phasen, die nachweislich SEE enthalten, ist die Britholith-Struktur von besonderem Interesse. Aufgrund ihrer ähnlichen Ionenradien treten Ca und SEE in gleichartigen 9-fach koordinierten Polyedern auf (z.B. in Apatit, Monazit und Xenotim). In diesen Kristallgittern sind die  $\text{PO}_4$ -Tetraeder zu kettenartigen Strukturen verknüpft, zwischen denen die Kationen ( $\text{Ca}^{2+}/\text{SEE}^{3+}$ ) liegen. Auch in den Siliko-Phosphaten wie Britholith ( $(\text{Ca,Ce,Th,La,Nd})_5(\text{SiO}_4\text{PO}_4)_3(\text{OH,F})$ ) erlaubt das ähnliche Verhalten von Ca und SEE in den Kristallstrukturen ihre gegenseitige Substitution. Deshalb kann die Formel für Britholith von der des Apatits durch eine gekoppelte Substitution von  $\text{Ca}^{2+}/\text{SEE}^{3+}$  und  $\text{P}^{5+}(\text{PO}_4^{3-})/\text{Si}^{4+}(\text{SiO}_4^{4-})$  hergeleitet werden [10, 13].

### 3. Material und Methoden

#### 3.1. Material

Die phosphatfreie Schlacke und die Schlacke mit einem  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Gehalt von 1,33 Gew.-% (Tabelle 1) wurden beide von Umicore in Pilotversuchen durch Einschmelzen von Motorschrott zusammen mit Schlackenbildnern erzeugt. Das Redoxpotential wurde in den Versuchen so eingestellt, dass die SEE selektiv oxidiert wurden, während Eisen und Cobalt in die Legierungsphase gelangten. Die Schlacke mit einem  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Gehalt von 4,56 Gew.-% (entsprechend einem Molverhältnis  $\text{SEE}:\text{PO}_4$  von etwa 1:1 wie in Monazit und Xenotim) wurde erzeugt, indem die Schlacke mit 1,33 Gew.-%  $\text{P}_2\text{O}_5$  erneut mit zusätzlichem  $\text{P}_2\text{O}_5$  sowie derselben Menge CaO aufgeschmolzen wurde. Die Zugabe von CaO war notwendig, um die Basizität der Schlacke ungefähr konstant zu halten.

Tabelle 1: Chemische Zusammensetzung der drei untersuchten Schlacken – nur relevante Elemente

Element	0 % $\text{P}_2\text{O}_5$	1,3 % $\text{P}_2\text{O}_5$	4,6 % $\text{P}_2\text{O}_5$
	Gew.-%		
$\text{SiO}_2$	31,65	28,42	26,84
$\text{TiO}_2$	0,29	0,40	0,39
$\text{Al}_2\text{O}_3$	22,30	21,71	20,64
$\text{FeO}$	0,15	2,91	2,82
$\text{MnO}$	0,17	0,27	0,23
$\text{MgO}$	7,55	5,47	5,19
$\text{CaO}$	33,18	28,01	28,88
$\text{Na}_2\text{O}$	0,37	0,12	0,13
$\text{K}_2\text{O}$	0,20	0,17	0,13
$\text{P}_2\text{O}_5$	0,03	1,33	4,56
$\text{Nd}_2\text{O}_3$	2,11	6,94	6,59
$\text{Dy}_2\text{O}_3$	1,10	2,73	2,59

Ohne Zugabe von CaO erstarrte die Schlacke glasig. Alle Schlacken wurden linear über 24 Stunden ausgehend von 1.450 °C abgekühlt.

Die erste Schlacke wurde produziert, um zu sehen wie sich die SEE in einem phosphatfreien  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> Schlackensystem verhalten. Aufbauend auf den chemischen und mineralogischen Analysen dieser Schlacke, die eine mehr oder weniger gleichmäßige Verteilung der SEE zeigte, wurde ein Versuch unternommen, die SEE durch Erhöhung der SEE-Konzentration und durch Zugabe von Phosphat in einem Molverhältnis  $\text{SEE}:\text{PO}_4$  von 1:1 in einer spezifischen Phase anzureichern.

Da unter den eingestellten Redoxbedingungen leider ein Teil des  $P_2O_5$  zu Phosphor reduziert wurde, lag der tatsächliche  $P_2O_5$  Gehalt der Schlacke aber bei nur 1,33 Gew.-%. Daher wurde die zweite Schlacke noch einmal aufgeschmolzen und wie oben beschrieben mit  $P_2O_5$  dotiert.

## 3.2. Analytik

Um das chemische Verhalten der SEE während des Abkühlprozesses zu ermitteln, mussten sowohl die chemischen Zusammensetzungen der Schlacken als auch die Phasenzusammensetzungen ermittelt werden.

### 3.2.1. Chemische Zusammensetzungen der Schlacken

Die chemische Zusammensetzung der Schlacken wurde mittels optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES, Varian Vista MPX) bestimmt. Die Probenlösungen wurden mittels Schmelzaufschlüssen mit Lithiumtetraborat (Al, Ba, Ca, Dy, K, Mg, Nd, Pr, Si, Tb, Ti),  $HNO_3$ /HF Druckaufschlüssen (B, Cu, Fe, Mn, Na, Ni, Sr, Zr) sowie Königswasseraufschlüssen (Co, Cr, P, Pb, W, Y, Zn) hergestellt.

### 3.2.2. Phasenanalytik

Die Zusammensetzung der nach der Abkühlung der Schlacken gebildeten Phasen wurde mit Elektronenstrahl-Mikroanalyse (ESMA) untersucht. Zur Ermittlung der chemischen Konzentrationen in den Phasen sowie zur Aufnahme von Rückstreu-Elektronenbildern mit Z-Kontrast *Back Scattered Electrons*, *BSE(Z)* diente eine Cameca SX 100 Mikrosonde. Dazu wurden nicht abgedeckte, mit Kohlenstoff beschichtete Dünnschliffe verwendet. Für die Kalibration der wellenlängendispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse (WDRFA) wurden geeignete Standards ausgewählt und eine Ein-Punkt-Kalibration erstellt. Die Elektronenbilder wurden unter Ausnutzung des Ordnungszahl-(Matrix-) abhängigen Kontrasts der Rückstreuerelektronen aufgenommen. Dabei steht die Helligkeit der Grauwerte in direktem Zusammenhang mit der mittleren Ordnungszahl des analysierten Kornes oder Bereichs. Verbindungen mit hohen Gehalten leichter Elemente (z.B. Al, Si, Mg) wie Spinell oder Mg-/Al-Silikate erscheinen dabei dunkler als Komponenten mit Gehalten schwererer Elemente wie Ca, Übergangsmetallen oder SEE. Alle Mineralformeln wurden nach der Methode von Deer et al. [2] berechnet. Dabei wird der Ladungsausgleich beachtet.

## 4. Ergebnisse der mineralogischen Untersuchungen

Ausgangspunkt der Untersuchungen war eine phosphatfreie Schlacke (Tabelle 1, links). Diese Schlacke wurde produziert, um zu sehen, wie sich die SEE in einem phosphatfreien  $Al_2O_3$ -CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> Schlackensystem verhalten.

Es zeigte sich, dass die wichtigsten mit ESMA nachweisbaren Phasen (Bild 1) niedrig polymerisierte Soro- und Inosilikate des Typs  $(Ca,Nd,Dy)_2(Al,Mg)(Al,Si)_2O_7$

(gehlenitartig) und  $(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Nd}, \text{Dy})(\text{Ti}, \text{Al}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Mg})(\text{Al}, \text{Si})_2\text{O}_6$  (pyroxenartig) sind. In der Sorosilikatphase sind etwa 3-5 Gew.-% und in der Inosilikatphase etwa 40 bis 50 Gew.-% des CaO durch  $\text{SEE}_2\text{O}_3$  ersetzt, was  $\text{SEE}_2\text{O}_3$  Gehalten von bis zu gut 2 Gew.-% bzw. 11 Gew.-% entspricht. Die Schlacke enthält darüber hinaus vereinzelt spinellartige Oxide  $(\text{Mg}, \text{Mn})(\text{Al}, \text{FeIII})_2\text{O}_4$  und Glas mit geringen Anteilen an  $\text{K}_2\text{O}$ . Die spinellartigen Oxide enthalten kein CaO, weswegen der Austauschmechanismus SEE gegen Ca hier nicht möglich ist. Daher werden in das Kristallgitter auch keine SEE eingebaut. Das kaliumhaltige Glas enthält messbare Anteile an SEE (bis zu 10 Gew.-%  $\text{SEE}_2\text{O}_3$ ) und CaO. Dieses Glas enthält eventuell SEE-reiche Mikrokristallite CaO-reicher Phasen, die mit der verwendeten Mikrosonde aber räumlich nicht auflösbar sind ( $< 2 \mu\text{m}$ ). Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die SEE in der phosphatfreien Schlacke mehr oder weniger gleichmäßig in den Silikatphasen der Schlacke verteilt sind. Eine wirtschaftlich interessante Anreicherung in einzelnen Phasen hat nicht stattgefunden.

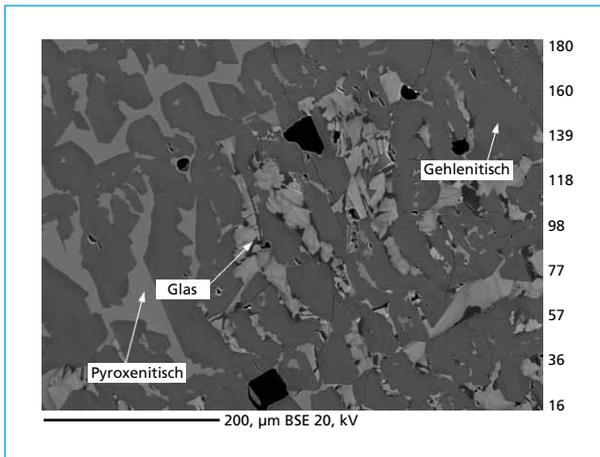


Bild 1:

Rückstreuelektronenbild (Z-Kontrast) der phosphatfreien Schlacke

Um eine Anreicherung der SEE in einer spezifischen Phase zu erreichen wurden als nächstes zwei phosphathaltige Schlacken mit 1,33 Gew.-% bzw. 4,56 Gew.-%  $\text{P}_2\text{O}_5$  produziert (Tabelle 1, Mitte, rechts). Darüber hinaus wurde der  $\text{SEE}_2\text{O}_3$ -Gehalt der Schlacken erhöht.

Werden 1,33 Gew.-%  $\text{P}_2\text{O}_5$  (Bild 2) zugefügt und der SEE-Gehalt erhöht, kann zusätzlich zu den niedrig polymerisierten Soro- und Inosilikaten, den spinellartigen Oxiden und dem  $\text{K}_2\text{O}$ -haltigen Glas ein Siliko-Phosphat mit der Formel  $(\text{Ca}, \text{Nd}, \text{Dy})_3(\text{Si}, \text{P})_5\text{O}_{13}$  nachgewiesen werden. Diese Phase erinnert sehr stark an das natürlich vorkommende Mineral Britholit und enthält etwa 4 Gew.-%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 16 Gew.-%  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  und 41 Gew.-%  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . Den Phasenberechnungen zufolge wird der Ladungsausgleich durch gekoppelte Substitution von  $\text{Ca(II)/REE(III)}$  und  $\text{P(V)/Si(IV)}$  erreicht. Da die silikatischen Matrixphasen allerdings immer noch einen  $\text{SEE}_2\text{O}_3$ -Gehalt zwischen 3 und 14 Gew.-% aufweisen, was bei einer mechanischen Aufbereitung zu hohen SEE-Verlusten führen würde, wurde der Phosphatgehalt der Schlacke noch einmal erhöht und ein Molverhältnis  $\text{SEE}:\text{PO}_4$  von 1:1 eingestellt, um zu untersuchen, ob sich unter diesen Bedingungen die SEE vollständig in einer Phase anreichern lassen.

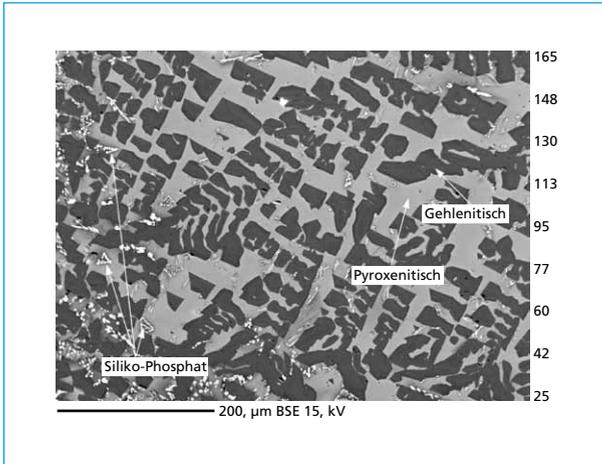


Bild 2:

Rückstreuelektronenbild (Z-Kontrast) der Schlacke mit 1,33 Gew.-%  $P_2O_5$

Durch die Erhöhung des  $P_2O_5$ -Gehaltes auf 4,56 Gew.-% (Bild 3) ändert sich der Phasenbestand aus niedrig polymerisierten Soro- und Inosilikaten, den spinellartigen Oxiden und dem  $K_2O$ -haltigen Glas kaum. Auch hier ist ein britholitähnliches Siliko-Phosphat mit der Formel  $(Ca,Nd,Dy)_3(Si,P)_5O_{13}$  nachweisbar. In diesem Fall liegt die Konzentration an  $P_2O_5$  bei 15 Gew.-%. Diese Phase enthält etwa 11 Gew.-%  $Dy_2O_3$  und 31 Gew.-%  $Nd_2O_3$ . Im Vergleich zur Schlacke mit 1,33 Prozent  $P_2O_5$  sind die Siliko-Phosphat-Kristallite in diesem Fall deutlich größer und haben hexagonale Nadeln mit einer Länge von bis zu 0,5 mm ausgebildet. Eine weitere Verbesserung gegenüber der Schlacke mit 1,33 Prozent  $P_2O_5$  stellt der niedrigere Seltenerdgehalt der silikatischen Matrix dar – gut erkennbar an der geringeren relativen Helligkeit der Matrix – d.h., dass der Anreicherungsgrad der SEE in die Siliko-Phosphat-Phase noch einmal erhöht werden konnte. Eine genaue Bilanzierung ist bisher aufgrund der hohen chemischen Variabilität der Phasen nicht gelungen.

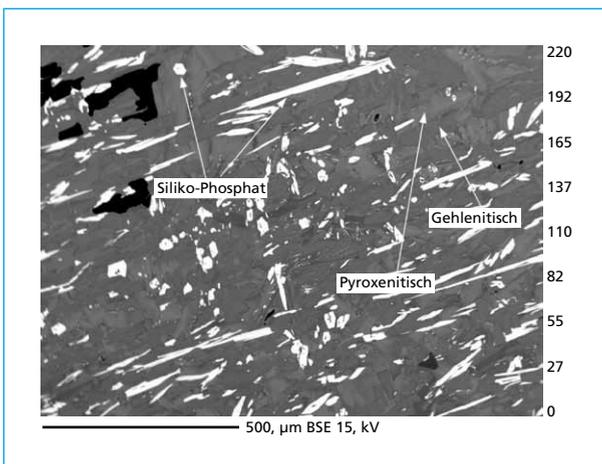


Bild 3:

Rückstreuelektronenbild (Z-Kontrast) der Schlacke mit 4,56 Gew.-%  $P_2O_5$

## 5. Schlussfolgerungen und Ausblick

Voraussetzung für eine Schlackenaufbereitung analog zur klassischen Erzaufbereitung sind eine möglichst hohe Anreicherung der Wertmetalle, hier Nd und Dy, in einer spezifischen Phase, möglichst große Kristallite kompakter Form sowie möglichst große physikalische Unterschiede zwischen dem Wertmineral und den *Gangmineralen*.

Auch wenn in der Schlacke mit 4,56 Gew.-% eine erhebliche Anreicherung der SEE in die Siliko-Phosphate zu beobachten ist, enthalten die Matrixphasen immer noch bis zu 15 Gew.-% SEE, die bei einer mechanischen Aufbereitung verloren gehen würden. Desweiteren zeigen Korngröße und -form der Britholitphase noch erhebliches Optimierungspotential. Die nadelige Ausprägung der Britholitkörner (Bild 3) würde eine sehr feine und damit energieintensive Aufmahlung der Schlacke für eine ausreichende Liberation erfordern. Darüber hinaus hätte die feine Korngrößenverteilung der aufgeschlossenen Schlacke für die nachfolgende Sortierung den Nachteil, dass die Auswahl an möglichen Sortierverfahren sehr eingeschränkt wäre. Als mögliches Sortierverfahren kommt wahrscheinlich aufgrund der Anreicherung der relativ schweren SEE im Siliko-Phosphat vor allem eine Dichtesortierung in Betracht. Laut Literatur besitzt natürlich vorkommender Britholit eine Dichte um  $4,5 \text{ g/cm}^3$  [9], während die Silikate Dichten zwischen  $3$  und  $3,5 \text{ g/cm}^3$  [2] besitzen. Eine weitere Möglichkeit könnte eine Flotation darstellen. Da für die Flotation von Britholit allerdings keine Erfahrungen vorliegen, wird dies vermutlich umfangreiche Grundlagenuntersuchungen zur Ermittlung geeigneter Flotationsreagenzien und -bedingungen erfordern.

Vor der Entwicklung einer Methode zur mechanischen Aufbereitung der Schlacke, müssen zuerst die oben genannten Probleme gelöst werden. Daher sollen zukünftige Untersuchungen vorrangig folgende Ziele adressieren:

- I Maximierung der SEE-Anreicherung in der Siliko-Phosphat-Phase und
- II Optimierung der Korngröße.

Um diese Ziele zu erreichen, ist als nächstes geplant das System  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CaO-MgO- $\text{P}_2\text{O}_5$ -SEE $_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  thermodynamisch zu charakterisieren, um ein besseres Verständnis des Kristallisationsprozesses zu erlangen.

### Danksagung

Die Autoren danken dem Bundesministerium für Bildung und Forschung für die finanzielle Unterstützung des Forschungsprojektes *Recycling von Komponenten und strategischen Metallen aus elektrischen Fahrtrieben – MORE (Motor Recycling)*. Desweiteren danken die Autoren allen Kollegen und Studenten, die am Projekt beteiligt waren, insbesondere Klaus Herrmann für ESMA Analysen und Friederike Schubert und Petra Sommer für ICP-OES Analysen.

## 6. Literatur

- [1] Bast, U.; Treffer, F.; Thürigen, C.; Elwert, T.; Marscheider-Weidemann, F.: Recycling von Komponenten und strategischen Metallen aus elektrischen Fahrtriebwerken, in *Recycling und Rohstoffe*, Bd. 5, Hrsg.: K. J. Thome-Kozmiensky, Daniel Goldmann, TK Verlag, Neuruppin, 2012
- [2] Deer, W.; Howie, R.; Zussmann, J.: *An Introduction to the Rock Forming Minerals*, 2nd ed., Pearson, Harlow, 1992
- [3] Elwert, T.; Goldmann, D.; Schirmer, T.; Strauß, K.: Affinity of rare earth elements to silico-phosphate phases in the system  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ , in *Chemie Ingenieur Technik*, accepted paper
- [4] Elwert, T.; Strauß, K.; Schirmer, T.; Goldmann, D.: Phase Composition of High Lithium Slags from the Recycling of Lithium Ion Batteries, in *World of Metallurgy*, 65 (3), GDMB Verlag GmbH, Clausthal-Zellerfeld, 2012
- [5] Elwert, T.; Goldmann, D.; Schirmer, T.; Strauß, K.: Recycling of Lithium Ion Traction Batteries – The LiBRi Project, in *Raw Materials are the Future, Proc. of the European Mineral Resources Conference 2012*, Vol. 2, Verein zu Förderung des Bergmannstages, der Rohstoffinitiative sowie der Aus- und Weiterbildung auf dem Gebiet der Rohstoffe, Wien, 2013
- [6] Kaindl, M.; Poscher, A.; Luidold, S.; Antrekowitsch, H.: Investigation on Different Recycling Concepts for Rare Earth Containing Magnets, in *Proc. of the European Metallurgical Conference* (Eds: Eicke, S.; Hahn, M.), Vol. 3, GDMB Verlag GmbH, Clausthal-Zellerfeld, 2013
- [7] Kara, H.; Chapman, A.; Crichton, T.; Willis, P.; Morley, N.: *Lanthanide Resources and Alternatives*, Oakdene Hollins Research & Consulting, Aylesbury, 2010
- [8] Mason, B.; Moore, C. B.: *Grundzüge der Geochemie* (Ed.: Hintermaier-Erhard, G.), Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1985
- [9] Mineralogy Database, [http://webmineral.com/data/Britholite-\(Ce\).shtml#.UnjGB-UsnKo](http://webmineral.com/data/Britholite-(Ce).shtml#.UnjGB-UsnKo), accessed on 25.04.2014
- [10] Okrusch, M.; Matthes, S.: *Mineralogie: Eine Einführung in die spezielle Mineralogie, Petrologie und Lagerstättenkunde*, 8th ed., Springer, Berlin, 2010
- [11] Schüler, D.; Buchert, M.; Liu, R.; Dittrich, S.; Merz, C.: *Study on Rare Earths and their Recycling*, Öko-Institut e. V., Darmstadt, 2011
- [12] Sonich-Mullin, C.: *Rare Earth Elements: A Review of Production, Processing, Recycling, and Associated Environmental Issues*, United States Environmental Protection Agency, Cincinnati, 2012
- [13] Strunz, H.; Nickel, E. H.: *Strunz Mineralogical Tables*, 9th ed., Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, 2001
- [14] Vacuumschmelze GmbH & Co. KG, *Rare-Earth Permanent Magnets VACODYM • VACOMAX*, Hanau, 2012
- [15] Voßenkaul, D.; Kruse, S.; Friedrich, B.: Recovery of Rare Earth Elements from Small Scale Consumer Scrap Magnets, in *Proc. of the European Metallurgical Conference* (Eds: Eicke, S.; Hahn, M.), Vol. 3, GDMB Verlag GmbH, Clausthal-Zellerfeld, 2013
- [16] *World of Metallurgy*, 66 (2), GDMB Verlag GmbH, Clausthal-Zellerfeld, 2013