

Rückgewinnung von Seltenen Erden aus Elektronikschrotten am Beispiel von Festplatten

Stephanie Kruse, Daniel Voßenkaul und Bernd Friedrich

1.	Darstellung der geplanten Recyclingroute.....	528
2.	Materialcharakterisierung.....	528
3.	Experimentelle Arbeiten.....	529
3.1.	Selektive Oxidation.....	529
3.2.	Hydrometallurgische Gewinnung.....	530
4.	Zusammenfassung.....	530
5.	Literaturverzeichnis.....	531

Die Metalle der Seltenen Erden sind eigenschaftsbedingt aus einer Vielzahl von alltäglichen Gebrauchsgegenständen nicht mehr wegzudenken. Ein Beispiel hierfür sind Festplatten, in denen Neodym als Komponente in Dauermagneten zum Einsatz kommt. Neodym-Eisen-Bor (NdFeB) stellt den Werkstoff mit der höchsten bekannten Energiedichte im Bereich der Dauermagnete dar. Der weltweite jährliche Bedarf an Selten-Erd-Oxiden für NdFeB-Magnete wird auf 26.300 Tonnen beziffert [1]. Da Selten-Erd-Elemente in Erzen fein verteilt auftreten, ist ihre Gewinnung und Separation weiterhin als Herausforderung zu betrachten. Zudem liegen sämtliche Elemente der Seltenen Erden stets vergesellschaftet vor, es lässt sich also kein Erz finden, welches nur eines der Elemente aufweist. Aufgrund der chemischen Ähnlichkeit der Selten-Erd-Elemente gestaltet sich die Separation entsprechend aufwendig. Dies, sowie das Risiko von Versorgungsengpässen lässt das Interesse an effizienten Recyclingprozessen in den Vordergrund treten. Üblicherweise liegen die Selten-Erd-Elemente in Sekundärrohstoffen bereits voneinander separiert vor, so dass zeitintensive Trennungsschritte wie die Solventextraktion entfallen können oder deutlich vereinfacht ablaufen. In NdFeB-Magneten und entsprechenden Schrottfractionen können neben Neodym auch Praseodym und Dysprosium in nennenswerten Gehalten vorkommen. Praseodym stellt in begrenzten Mengen kein Störelement dar, da es sich zu Neodym äußerst ähnlich verhält. Beide können gemeinsam gewonnen werden. Die Separation von Neodym und Dysprosium ist im Bereich der Selten-Erd-Solventextraktion vergleichsweise unkompliziert zu realisieren. Die Einschleusung in die primäre Prozessroute zur Metallreduktion ist vorgesehen. [1, 2, 3]

1. Darstellung der geplanten Recyclingroute

Der geplante Recyclingprozess sieht sowohl einen thermischen als auch einen hydrometallurgischen Schritt vor. Beide Prozesse sollen schlussendlich aufeinander aufbauen, ebenfalls wird eine Direktlaugung der Magnetfraktion untersucht. Auf pyrometallurgischer Seite findet eine selektive Oxidation der NdFeB-Magnete statt, wodurch Neodym und weitere enthaltene Selten-Erd-Elemente als Oxide vorliegen und von der Metallphase getrennt gewonnen werden können. Die Oxide werden anschließend der hydrometallurgischen Verarbeitung zugeführt. Ziel ist hierbei die Selten-Erd-Oxide in Lösung zu bringen, wobei mitgeführte Begleitelemente im Rückstand verbleiben sollen. Dies kann nachfolgend auch über einen Fällungsschritt erzielt werden. Bei einer Direktlaugung der Magnetschrottfraction muss die Lösung des Eisenanteils berücksichtigt werden, was den Aufwand der anschließenden Separation erhöht. Den geplanten Prozess als Fließbild zeigt Bild 1. Dabei wird auch die Alternative einer Direktlaugung berücksichtigt.

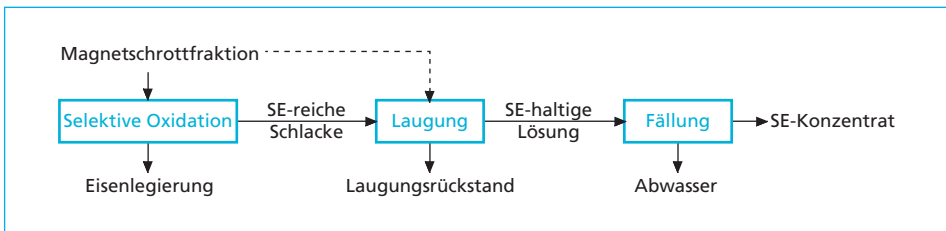


Bild 1: Fließbild der Prozessschritte

2. Materialcharakterisierung

NdFeB-Magnete dienen in Festplatten als Antrieb für die Schreib- und Leseköpfe. Diese werden durch einen Elektromotor gesteuert, bei welchem die Magnete den Stator darstellen. Den Aufbau einer Festplatte zeigt Bild 2.

Die einzelnen Magnete sind mit einer Nickelschicht ummantelt. Die Entfernung der Nickelbeschichtung, sowie die Entmagnetisierung sollen vorerst nicht Teil der Untersuchung sein. Für die experimentellen Arbeiten werden Produktionsschrotte eingesetzt, die keine Magnetisierung durchlaufen haben und nicht beschichtet sind. Da eine vergleichbare Zusammensetzung vorliegt, können die vorliegenden Magnete als Alternative gewählt werden. Die Zusammensetzung zeigt Tabelle 1.

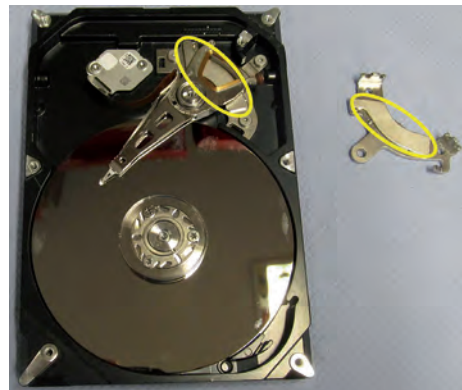


Bild 2: Aufbau einer Festplatte bei der ein Antriebsmagnet entfernt wurde (Markierung)

Tabelle 1: Zusammensetzung des Magnetmaterials

Fe	Nd	B	Pr	Dy	Ga	Co	Cu	Tb	Al
Gew.-%									
68,8	22,0	1,08	0,84	5,30	0,16	1,27	0,11	0,13	0,32

Die Elemente Praseodym und Terbium sind Substitutionsmetalle für das enthaltene Neodym. Dysprosium dient der Erhöhung der Temperaturbeständigkeit. Weitere Legierungsbestandteile sind Kupfer, Gallium und Kobalt. Diese dienen der Eigenschaftsverbesserung des Magnetwerkstoffs.

3. Experimentelle Arbeiten

3.1. Selektive Oxidation

Das Prinzip der selektiven Oxidation beruht auf der unterschiedlichen Oxidationsneigung der verschiedenen Elemente bei Zugabe von Sauerstoff. Die Sauerstoffaffinität kennzeichnet sich über den Wert der freien Reaktionsenthalpie ΔG_R der Oxidationsreaktion. Je niedriger dieser Wert liegt, desto eher läuft die Reaktion ab. Die freie Reaktionsenthalpie ist somit ein Maß für die Stabilität einer Verbindung. Die Elemente der Seltenen Erden weisen eine sehr niedrige freie Reaktionsenthalpie für die Oxidationsreaktion auf, weshalb ihre Oxidation gegenüber der von Eisen wesentlich bevorzugt abläuft.

Der Magnetschrott wird in einem Vakuum-Induktions-Ofen eingeschmolzen. Zur Vermeidung des Einflusses von Luftsauerstoff wird das Ofengefäß evakuiert und anschließend eine inerte Atmosphäre mit 700 mbar Argon eingestellt. Der Bedarf an Sauerstoff zur Oxidation der Selten-Erd-Elemente ist zuvor anhand der gegebenen Zusammensetzung bestimmt worden. Die Zugabe kann hier auf verschiedene Arten erfolgen, zum einen kann Sauerstoff gasförmig als Gemisch mit Argon zugegeben werden, andererseits ist eine Oxidation auch über die Zugabe von Fe_2O_3 realisierbar. Hierbei wird das Eisenoxid reduziert, während die Elemente der Seltenen Erden durch den vorhandenen Sauerstoff oxidiert werden. Die Zugabe kann entweder durch vorherige Mischung beider Komponenten oder durch eine Chargiervorrichtung im Ofen nach Aufschmelzen des Magnetschrotts erfolgen. Erste Versuche diesbezüglich zeigen sehr unterschiedliche Ergebnisse, welche hier qualitativ bewertet werden sollen.

In der Versuchsplanung ist die Prozesstemperatur nicht festgelegt worden, da in Vorversuchen eine Schwankung des Schmelzpunkts festgestellt werden konnte. Teilweise ist die Erzeugung einer schmelzflüssigen Phase im Bereich bis 1.700 °C nicht möglich gewesen. Die Bildung einer oxidischen Schicht an der Oberfläche der einzelnen Magnete kann hierbei einen Grund darstellen. Das Material wird erhitzt, bis der Schmelzpunkt erreicht oder eine Reaktion erkennbar ist. Festzuhalten ist, dass die Reaktion mit Eisenoxid deutlich exotherm verläuft, was sich in einem Temperaturanstieg äußert und auch optisch wahrnehmbar ist. Erste Ergebnisse zeigen, dass in der Metallfraktion ein

Absenken des Neodymgehalts um etwa 40 % auf etwa 13 Gew.-% erfolgt, während Eisen angereichert wird. Eine Trennung zwischen Schlacken- und Metallphase ist bislang nicht möglich, da nach Ablauf der Reaktion eine sofortige Erstarrung eintritt.

Hier gilt es nun eine deutliche Phasentrennung hervorzurufen, was durch Vorlage einer Eisenschmelze, sowie Zugabe schlackenbildender Komponenten denkbar ist. Anschließend kann die gewonnene Schlacke der Laugung zugeführt werden.

3.2. Hydrometallurgische Gewinnung

Ziel der Hydrometallurgie ist die Lösung des Materials mit anschließendem Trennungsschritt der Selten-Erd-Elemente von anderen enthaltenen Elementen. Als Laugungsmittel werden Schwefel- und Salzsäure favorisiert, da sie im Stand der Technik der primären Selten-Erd-Element-Gewinnung die am häufigsten eingesetzten Laugungsmittel sind. Hierdurch könnten bereits entwickelte und optimierte Separationstechniken der primären Selten-Erd-Element-Route übernommen werden.

Direktlaugungsversuche im Labormaßstab mit reinen Produktionsschrotten der Magnetherstellung zeigen, dass eine Auflösung der Magnete in Schwefel- und Salzsäure möglich ist. Hierbei kommt es aufgrund der Oxidation des metallischen Einsatzstoffes zu erheblichen exothermen Reaktionen und hohen Säureverbräuchen. Bei einem Laugungsverhältnis des Konzentrats zu Laugungsmittel von 1:10 bei verschiedenen Säurekonzentrationen kann mit 2 mol/l Schwefelsäure das Einsatzmaterial restlos aufgelöst werden. Die vollständige Auflösung scheint für diese Art der Direktlaugung unerlässlich, da es sonst zu erheblichen Selten-Erd-Element-Verlusten über den Rückstand kommt. Neben den Selten-Erd-Elementen wird das Eisen vollkommen in Lösung gebracht.

Im Unterschied zur Direktlaugung soll über einen pyrometallurgischen Schritt das Eisen in metallischer Form gewonnen werden und eine mit Selten-Erd-Elementen angereicherte Schlacke entstehen. Dies wird den Säureeinsatz erheblich reduzieren, da erstens keine Oxidation in der Laugung notwendig ist und zweitens durch die Anreicherung weniger Material gelaugt werden muss. Geplant ist, diese Schlacke ähnlich dem Direktlaugungsprozess mit Schwefel- und Salzsäure zu laugen. Neben den Selten-Erd-Elementen wird es auch zu einer Laugung von Eisen kommen. Die Konzentration des Eisens in Lösung sollte jedoch deutlich unter der des Direktlaugungsprozesses liegen.

Beide Lösungen gilt es in weiteren Schritten vom Eisen zu befreien, so dass die Lösung der Separation durch beispielsweise Solventextraktion nach Stand der Technik zugeführt werden kann. Angedacht ist, den pH-Wert auf drei bis vier anzuheben und hierdurch das Eisen auszufällen. Versuche stehen hierzu noch aus.

4. Zusammenfassung

Abschließend gilt es aus ökologischen und ökonomischen Gesichtspunkten die Verfahrenswege zu bewerten. So wirkt sich beim Direktlaugungsverfahren die Einsparung des pyrometallurgischen Schrittes vorteilhaft aus. Zudem kann die Zielsetzung der Lösung

von Selten-Erd-Elementen schon in den ersten Versuchen bestätigt werden. Hingegen ermöglicht die Laugung der durch selektive Oxidation angereicherten Schlacke eine Gewinnung des Eisens in metallischer Form und kann voraussichtlich die Chemikalienverbräuche innerhalb der Hydrometallurgie reduzieren. Die Reinigung des Abwassers und die Aufbereitung des Rückstands sind ebenfalls weniger aufwendig.

Experimentell bedingt konnte die Publikation nicht rechtzeitig zum Druck des Fachbuchs fertiggestellt werden. Eine Publikation der vollständigen Versuchsergebnisse erfolgt kurzfristig [4].

5. Literaturverzeichnis

- [1] Goonan, T. G.: Rare Earth Elements – End Use and Recyclability. In: U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report 2011–5094, 2011, 15 p.
- [2] Tanaka, M.; Oki, T.; Koyama, K.; Narita, H.; Oishi, T.: Recycling of Rare Earths. In: Scrap Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 43, Chapter 255, pp. 159-211
- [3] Gupta, C. K.; Nagaiyar Krishnamurthy: Extractive Metallurgy of Rare Earths, Chapter 3, In: Resource Processing, pp. 132-133
- [4] Kruse, S; Voßenkaul, D.; Friedrich, B.: Rückgewinnung von Seltenen Erden aus Elektronikschrotten am Beispiel von Festplatten. In: ReSource 26 (2013), Nr. 1 (in Vorbereitung)

Planung und Umweltrecht



Planung und Umweltrecht, Band 1
 Herausgeber: Karl J. Thomé-Kozmiensky,
 Andrea Versteil
 Erscheinungsjahr: 2008
 ISBN: 978-3-935317-33-7
 Gebund. Ausgabe: 199 Seiten
 Preis: 25.00 EUR

Planung und Umweltrecht, Band 4
 Herausgeber: Karl J. Thomé-Kozmiensky,
 Andrea Versteil
 Erscheinungsjahr: 2010
 ISBN: 978-3-935317-47-4
 Gebund. Ausgabe: 171 Seiten
 Preis: 25.00 €

Strategie Planung Umweltrecht, Band 7
 Herausgeber: Karl J. Thomé-Kozmiensky,
 Andrea Versteil
 Erscheinungsjahr: 2013
 ISBN: 978-3-935317-93-1
 Gebund. Ausgabe: 171 Seiten,
 farbige Abbildungen
 Preis: 25.00 €

Planung und Umweltrecht, Band 2
 Herausgeber: Karl J. Thomé-Kozmiensky,
 Andrea Versteil
 Erscheinungsjahr: 2008
 ISBN: 978-3-935317-35-1
 Gebund. Ausgabe: 187 Seiten
 Preis: 25.00 €

Planung und Umweltrecht, Band 5
 Herausgeber: Karl J. Thomé-Kozmiensky
 Erscheinungsjahr: 2011
 ISBN: 978-3-935317-62-7
 Gebund. Ausgabe: 221 Seiten
 Preis: 25.00 €

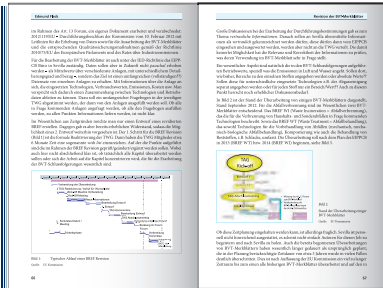
Planung und Umweltrecht, Band 3
 Herausgeber: Karl J. Thomé-Kozmiensky,
 Andrea Versteil
 Erscheinungsjahr: 2009
 ISBN: 978-3-935317-38-2
 Gebund. Ausgabe: 209 Seiten
 Preis: 25.00 €

Planung und Umweltrecht, Band 6
 Herausgeber: Karl J. Thomé-Kozmiensky,
 Andrea Versteil
 Erscheinungsjahr: 2012
 ISBN: 978-3-935317-79-5
 Gebund. Ausgabe: 170 Seiten
 Preis: 25.00 €

110,00 EUR
 statt 175,00 EUR

Paketpreis

Planung und Umweltrecht, Band 1 bis 6;
 Strategie Planung Umweltrecht, Band 7



Bestellungen unter www.vivis.de
 oder

Dorfstraße 51
 D-16816 Nietwerder-Neuruppin
 Tel. +49.3391-45-45-0 • Fax +49.3391-45-45-10
 E-Mail: tkverlag@vivis.de

vivis
 TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky

Die Deutsche Bibliothek – CIP-Einheitsaufnahme

Recycling und Rohstoffe – Band 6

Karl J. Thomé-Kozmiensky, Daniel Goldmann.

– Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2013

ISBN 978-3-935317-97-9

ISBN 978-3-935317-97-9 TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky

Copyright: Professor Dr.-Ing. habil. Dr. h. c. Karl J. Thomé-Kozmiensky

Alle Rechte vorbehalten

Verlag: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky • Neuruppin 2013

Redaktion und Lektorat: Professor Dr.-Ing. habil. Dr. h. c. Karl J. Thomé-Kozmiensky,

Dr.-Ing. Stephanie Thiel, M.Sc. Elisabeth Thomé-Kozmiensky

Erfassung und Layout: Ina Böhme, Petra Dittmann, Sandra Peters,

Martina Ringgenberg, Ginette Teske, Ulrike Engelmann, LL. M.

Druck: Mediengruppe Universal Grafische Betriebe München GmbH, München

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, des Vortrags, der Entnahme von Abbildungen und Tabellen, der Funksendung, der Mikroverfilmung oder der Vervielfältigung auf anderen Wegen und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen, bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten. Eine Vervielfältigung dieses Werkes oder von Teilen dieses Werkes ist auch im Einzelfall nur in den Grenzen der gesetzlichen Bestimmungen des Urheberrechtsgesetzes der Bundesrepublik Deutschland vom 9. September 1965 in der jeweils geltenden Fassung zulässig. Sie ist grundsätzlich vergütungspflichtig. Zuwiderhandlungen unterliegen den Strafbestimmungen des Urheberrechtsgesetzes.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürfen.

Sollte in diesem Werk direkt oder indirekt auf Gesetze, Vorschriften oder Richtlinien, z.B. DIN, VDI, VDE, VGB Bezug genommen oder aus ihnen zitiert worden sein, so kann der Verlag keine Gewähr für Richtigkeit, Vollständigkeit oder Aktualität übernehmen. Es empfiehlt sich, gegebenenfalls für die eigenen Arbeiten die vollständigen Vorschriften oder Richtlinien in der jeweils gültigen Fassung hinzuzuziehen.