

# Recycling von Seltenen Erden aus Sekundärrohstoffen

Stefan Luidold, Alexander Poscher und Matthias Kaindl

1.	Einleitung.....	533
2.	Recyclingpotenzial.....	536
3.	Rückgewinnung von Seltenen Erden aus wiederaufladbaren Batterien.....	537
4.	Extraktion von Seltenen Erden aus Leuchtstoffen.....	539
5.	Aufbereitung einer Magnetschrottfraktion .....	541
6.	Verwertung von Rückständen der Glasindustrie.....	542
7.	Zusammenfassung und Ausblick.....	543
8.	Literatur.....	543

Während in der Vergangenheit die Seltenen Erden am Weltmarkt kostengünstig zur Verfügung standen und deshalb deren Recycling aus gebrauchten Konsumgütern und sonstigen Fraktionen praktisch keine Beachtung fand, führte der Versorgungsengpass und drastische Preisanstieg in den Jahren 2010 und 2011 zu vielfältigen Aktivitäten auf diesem Gebiet, wobei sich die bisherigen Untersuchungen am Lehrstuhl für Nichteisenmetallurgie der Montanuniversität Leoben mit der Gewinnung von nur geringfügig verunreinigten SE-Verbindungen aus unterschiedlichen Fraktionen (Nickelmetallhydrid-Akkumulatoren, Leuchtstoffe, Magnetwerkstoffe und Rückstände aus der Glasindustrie) auseinandersetzte. Die Trennung der individuellen Elemente der Seltenen Erden voneinander wird jedoch erst Gegenstand zukünftiger, auf den bisherigen Ergebnissen aufbauenden Untersuchungen.

## 1. Einleitung

Den Elementen der Seltenen Erden kommt in der heutigen Welt besondere Bedeutung zu, weil sie aufgrund ihrer speziellen Position im Periodensystem der Elemente einzigartige Eigenschaften aufweisen und sich somit in vielen Einsatzgebieten (Bild 1) nicht durch andere Elemente ersetzen lassen. Zu diesen zählen vor allem viele Schlüsseltechnologien (Katalysatoren, wiederaufladbare Batterien, Elektronik, Hochtemperaturbrennstoffzellen, Glasfaseroptik, medizinische Anwendungen, usw.) in denen sie in absehbarer Zeit kaum durch andere Werkstoffe oder Technologien substituierbar sind.

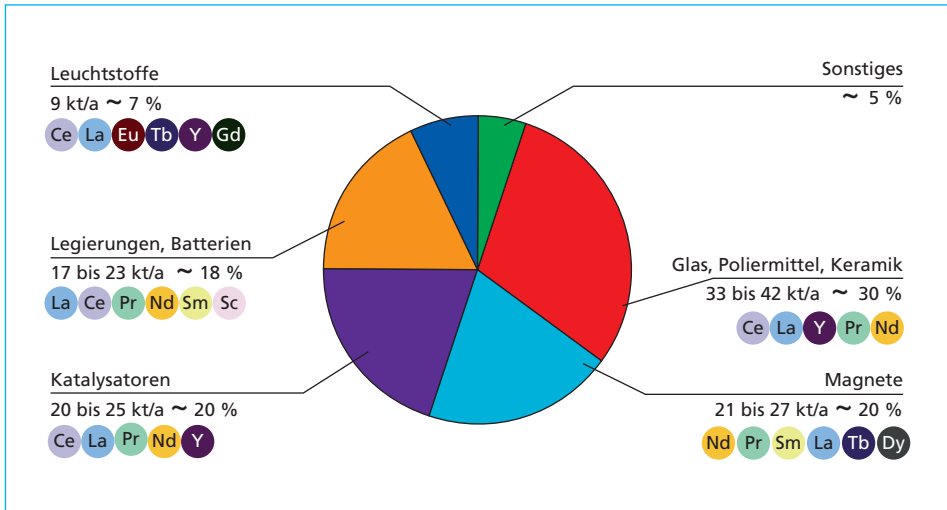


Bild 1: Globaler Bedarf an Seltenen Erden für unterschiedliche Anwendungen

Quelle: Schüler, D., et al.: Study on Rare Earths and Their Recycling. Öko-Institut e.V.: Final Report for the Greens/EFA Group in the European Parliament, 2011

Bis zum Jahr 2009 standen diese Metalle und ihre Verbindungen auf dem Weltmarkt kostengünstig in ausreichenden Mengen zur Verfügung, sodass bis zu diesem Zeitpunkt die Entwicklung von Technologien zum Recycling dieser Wertstoffe aus den unterschiedlichen Produkten kaum Beachtung fand. Nachdem die Primärproduktion dieser Wertstoffe jedoch derzeit extrem stark konzentriert ist und vor allem praktisch vollständig außerhalb von Europa stattfindet sowie in den letzten Jahren ein extrem hohes Preisniveau für diese Rohstoffe vorlag (Bild 2), starteten zahlreiche Aktivitäten, um zukünftig zur Verringerung der Abhängigkeit zumindest einen Teil des Bedarfs über das Recycling abdecken zu können. Obwohl in der Zwischenzeit die Preise wieder fast die Größenordnung von 2009 erreichten, lässt sich aufgrund der enormen Monopolstellung von China und dessen zunehmender Eigenbedarf ein neuerlicher Anstieg der Preise nicht ausschließen, sodass die Anstrengungen zum Aufbau entsprechender Recyclingsysteme nach wie vor durchaus wirtschaftlich gerechtfertigt erscheinen und das Interesse an geeigneten Technologien weiterhin aufrecht ist.

Die Notwendigkeit der Umsetzung von Einzelprojekten sowie dem Aufbau einer umfassenden Recyclingkette von der Sammlung, Sortierung über die Aufbereitung bis hin zur Metallurgie inklusive der schwierigen und aufwändigen Trennung der einzelnen Elemente voneinander zeigt sich sehr deutlich an der starken Abhängigkeit der Europäischen Union, welche im Jahr 2008 rund 23.000 t dieser Metalle importieren musste, während sich die globale Produktion auf 120.000 t belief. Im Speziellen betrifft dies auch Österreich (Bild 3), weil dessen in diesem Bereich besonders starke Industrie dieses Land neben Frankreich zu einem Hauptimporteure von diesen Rohstoffen macht. [1]

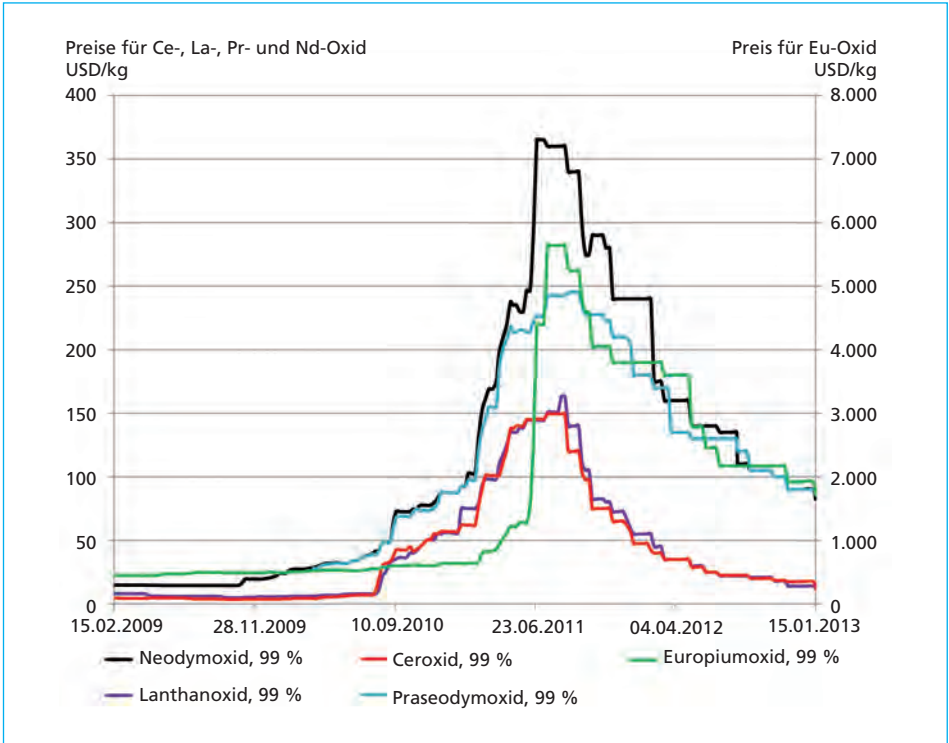


Bild 2: Preisentwicklung einiger Oxide der Seltenen Erden in den letzten Jahren

Quelle: Industrial Minerals. Internet: <http://www.indmin.com/Prices/Prices.aspx>, Zugriff: 22.1.2013

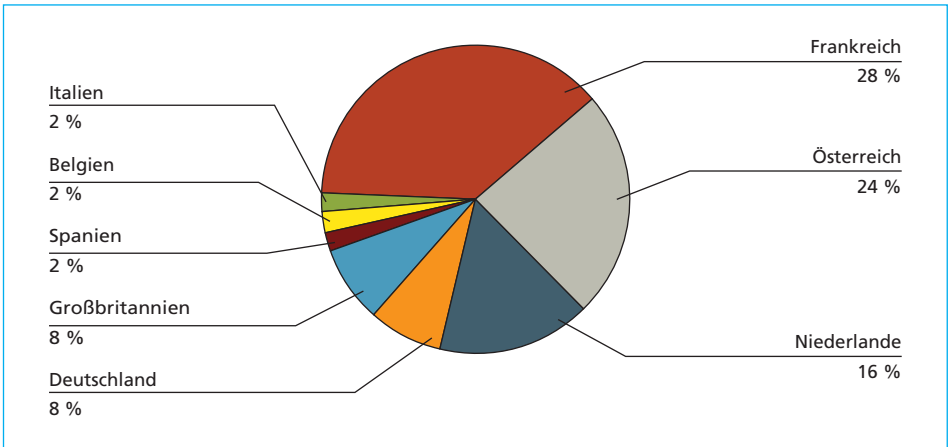


Bild 3: Anteil der einzelnen Staaten am Gesamtimport der EU an Seltenen Erden

Quelle: Schüler, D., et al.: Study on Rare Earths and Their Recycling. Öko-Institut e.V.: Final Report for the Greens/EFA Group in the European Parliament, 2011

Nachdem in den meisten der weltweit vorhandenen Lagerstätten nur die leichten Seltenen Erden La, Ce, Nd und Pr in nennenswerten Gehalten vorliegen, jedoch die schweren Seltenen Erden lediglich in einigen wenigen geologischen Formationen mit Ionentauschertonen in brauchbaren Konzentrationen enthalten sind, sowie die meisten Anwendungen ganz bestimmte Elemente der Seltenen Erden erfordern, wird die Situation noch verschärft, da jedes einzelne Metall spezifisch hinsichtlich der Verfügbarkeit bzw. der Produktion und des Verbrauchs zu betrachten ist. Dies kann dazu führen, dass bestimmte Seltene Erden im Überschuss zur Verfügung stehen, während bei anderen gleichzeitig ein Engpass besteht.

## 2. Recyclingpotenzial

Aus den jeweiligen Anwendungsgruppen für die Seltenen Erden (Bild 1) lässt sich das Potenzial für die Rückgewinnung dieser Elemente aus den jeweiligen Konsumgütern bzw. Abfällen ableiten.

Das Segment *Legierungen, Batterien* benötigt diese Metalle unter anderem in den Elektrodenmaterialien der wiederaufladbaren Nickelmetallhydrid-Batterien (NiMeH-Akkus) als Wasserstoffspeicherlegierung, wobei sich der europäische Markt für diesen Batterietyp in den letzten Jahren bei rund 10.000 t/a [3] einpendelte. Weil diese Akkumulatoren nicht nur hohe Gehalte an Seltenen Erden (bis 10 Gew.-%) aufweisen sowie keine problematischen Inhaltsstoffe enthalten, sondern darüber hinaus bereits eine entsprechende Logistik für die Sammlung nach Ablauf ihrer Lebensdauer vorhanden ist, stellen diese eine besonders interessante Abfallfraktion dar, für welche durch die Kooperation zwischen Umicore und Rhodia [4] bereits ein großtechnisches Aufbereitungsverfahren zur Verfügung steht.

Eine weitere wichtige Anwendungsgruppe für die Elemente der Seltenen Erden bilden die Leuchtstoffe, welche in beinahe allen energiesparenden Beleuchtungs- und Bildschirmtechnologien (Kompaktleuchtstofflampen, Leuchtstoffröhren, LEDs, Plasmabildschirme und LCDs) Einsatz finden. Diese feinen Pigmentpulver bestehen im Wesentlichen aus einer Matrix (Wirtsgitter) und Aktivatoren (Dotierung) welche unterschiedlichste Zusammensetzungen aufweisen, wobei neben Yttrium und Europium noch einige weitere Seltene Erden verwendet werden, um vor allem eine hohe Energieeffizienz und Farbqualität zu erzielen. [1]

Aufgrund der enorm hohen Bandbreite unterschiedlicher Verbindungen, welche als Leuchtstoffe Verwendung finden, ist bei der Sammlung und Verwertung der Altleuchtstoffe mit einem breiten Spektrum an chemischen Elementen zu rechnen, woraus sich hohe Anforderungen an den Recyclingprozess ergeben, um einerseits die Seltenen Erden abzutrennen und andererseits den Anfall an problematischen Reststoffen oder -lösungen möglichst zu minimieren. Darüber hinaus muss neben den starken Schwankungen und stetigen Veränderungen der Leuchtstoffzusammensetzung aus der Altlampenaufbereitung vor allem der Quecksilbergehalt Beachtung finden, welcher für die Behandlungs- und Verwertungsanlagen spezielle Maßnahmen erfordert. Außerdem ist auch noch zu berücksichtigen, dass in Österreich die Altstoffsammelzentren [5] das einzige

Sammelsystem für Gasentladungslampen (stabförmige Neon- und Leuchtstoffröhren sowie Leuchtstofflampen als auch verschiedene Sonderformen, wie Energiesparlampen, Solarleuchten, Quecksilber- und Natriumdampflampen) darstellen, wobei Schätzungen zufolge aus der Aufbereitung der Lampen derzeit größenordnungsmäßig 40 t/a Leuchtstaub anfallen, welche eine potenzielle Quelle für Yttrium und Europium bilden.

Permanentmagnete stellen ebenso wie die Leuchtstoffe ein bedeutendes Anwendungsgebiet für die Seltenen Erden dar, welche im Allgemeinen in Elektromotoren und Generatoren unterschiedlichster Größe, jedoch nicht in den üblichen Asynchronmotoren mit Kurzschlussläufer (IEC Normmotor), enthalten sind. Für Magnete mit höchster Energiedichte finden Werkstoffe auf Basis des Systems Nd-Fe-B Verwendung, während Sm-Co-Magnete vor allem bei erhöhten Betriebstemperaturen eingesetzt werden. Bevorzugt werden E-Motoren mit derartigen Permanentmagneten vor allem für Anwendungen mit häufigem Start-Stopp-Betrieb (automatische Türen, Aufzugsantriebe, Automations- und Handlingsysteme, Servomotoren, Förderanlagen mit häufigem Wechsel der Geschwindigkeit, Elektro- und Hybridfahrzeuge, usw.) eingesetzt, weil die Läufer derartiger Motoren kleinere Massenträgheitsmomente aufweisen und bei kleinerer Leistung gegenüber den Normmotoren höhere Wirkungsgrade erzielen. [6]

Beispielsweise benötigen die Festplatten für Computer und Laptops etwa ein Drittel der globalen Produktion an Permanentmagneten beziehungsweise fanden im Jahr 2008 für dieses Einsatzgebiet rund 1.700 t Neodym Verwendung. Darüber hinaus stellen Windkraftanlagen ein wichtiges Einsatzgebiet für diese Werkstoffe dar, welches derzeit eine enorme Wachstumsrate erzielt, wobei im Jahr 2010 weltweit bereits Anlagen mit einer Gesamtleistung von 175 GW installiert waren. Hierbei sind etwa 14 bis 20 Prozent der eingebauten Generatoren mit Neodym-Magneten ausgerüstet, wobei der spezifische Bedarf bei rund 400–667 kg Nd/MW liegt. Weil die Windräder jedoch sehr lange Einsatzzeiten aufweisen und erst seit einigen Jahren eine nennenswerte Anzahl an Anlagen in Betrieb sind, stellen diese mit Ausnahme des sogenannten Repowering [7] (der Ersatz bestehender Windkraftanlagen durch leistungsfähigere und oftmals auch effizientere Windräder ist bereits nach 12 bis 15 Jahren Betriebszeit wirtschaftlich) in den nächsten Jahren noch keine wesentliche sekundäre Rohstoffquelle für Neodym dar. [1]

### 3. Rückgewinnung von Seltenen Erden aus wiederaufladbaren Batterien

Gebrauchte Nickelmetallhydrid-Batterien werden schon seit längerer Zeit industriell zur Rückgewinnung von Nickel in Reinform oder als Ferronickel behandelt, während die Seltenen Erden keine Beachtung fanden. Erst der Preisanstieg im Bereich der Seltenen Erden in den Jahren 2010 und 2011 führte zu zahlreichen Forschungs- und Entwicklungsaktivitäten, um auch diese aus diesen Zellen zurückzuerhalten. Derzeit gilt der Prozess von Umicore [4, 8] als Stand der Technik (BAT, best available technology), bei dem ein Einschmelzen der Akkus in einem Ofen zu einer FeNiCuCo-haltigen Schmelze und einer flüssigen SE-haltigen Schlacke erfolgt. Eine anschließende hydrometallurgische

Behandlung trennt die einzelnen Metalle der Legierung voneinander, während die Schlacke entweder als Zuschlagstoff für Beton Verwendung findet oder ebenfalls über einen nasschemischen Prozess zur Extraktion der Elemente der Seltenen Erden verarbeitet wird.

Nachdem bei diesem Verfahren nach dem Einschmelzen beide Fraktionen für die Gewinnung von Wertmetallen hydrometallurgisch weiterzuverarbeiten sind, führten die eigenen Untersuchungen am Lehrstuhl für Nichteisenmetallurgie zu dem in Bild 4 dargestellten Verwertungskonzept, welches in weiterer Folge detaillierter untersucht und die erhaltenen Ergebnisse bereits in vorhergehenden Publikationen [9-12] veröffentlicht wurden. Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass mit dieser Methode die Seltenen Erden in Form eines Doppelsulfats,  $(\text{Na,K})\text{SE}(\text{SO}_4)_2$ , mit der in Tabelle 1 angegebenen Zusammensetzung gewonnen werden, wobei alle weiteren Elementgehalte mit Ausnahme von Sauerstoff im Bereich der Messgenauigkeit der RFA liegen.

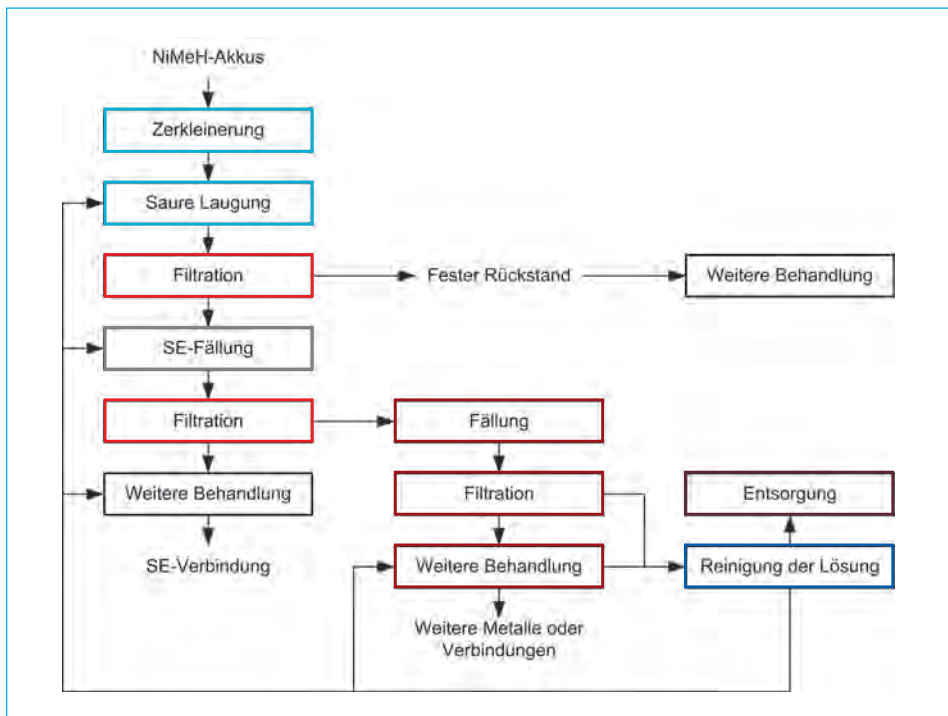


Bild 4: Konzept zur hydrometallurgischen Verwertung von NiMeH-Akkumulatoren

Quelle: Luidold, S.; Antrekowitsch, H.: Recovery of rare earth metals from waste material by leaching in non-oxidizing acid and by precipitating using sulphates. EP 2444507, 2012

Neben der Abtrennung der Seltenen Erden ist es für die Realisierung eines wirtschaftlichen und ökologischen Recyclingkonzepts notwendig, aus der verbleibenden Restlösung die weiteren Wertmetalle zu gewinnen und so weit als möglich die Lösung zu regenerieren und wieder dem Laugungsprozess zuzuführen, um die aus dem Prozess

anfallenden Abwässer weitestgehend zu minimieren. Von den grundlegenden Möglichkeiten zur Gewinnung von Cobalt und Nickel aus wässrigen Phasen ausgehend, ließ sich zeigen, dass die direkte Wasserstoffreduktion oder eine Sulfid-fällung aufgrund der niedrigen pH-Werte nicht realisierbar sind. [11]

Tabelle 1: Zusammensetzung des erhaltenen SE-Doppelsulfats

Element	Feststoff Gew.-%	Element	Feststoff Gew.-%
S <sub>x</sub>	16,28	Pr	1,45
La	21,73	K	1,40
Nd	10,92	Sm	0,67
Ce	8,01	Y	0,06
Na	5,09		

Quelle: Poscher, A.: Elektrolyse von Lösungen aus der Aufbereitung von NiMeH-Akkus. Diplomarbeit, Lehrstuhl für Nichteisenmetallurgie, Montanuniversität Leoben, Leoben, 2011

## 4. Extraktion von Seltenen Erden aus Leuchtstoffen

Die Arbeiten zum Recycling von Seltenen Erden am Lehrstuhl für Nichteisenmetallurgie, welche mit den NiMeH-Akkus starteten, wurden in weiterer Folge auf die Leuchtstoffe ausgedehnt, weil diese vor allem die Gewinnung von Yttrium als auch etwas Europium, Terbium und Gadolinium ermöglichen (Tabelle 2), während erstere nur die leichten Seltenen Erden Lanthan, Cer, Neodym und Praseodym enthalten.

Element	Feststoff Gew.-%	Element	Feststoff Gew.-%	Element	Feststoff Gew.-%
Si	17,89	F	0,38	Mg	1,02
Ca	12,44	Ce	0,30	Sr	0,73
P	5,56	La	0,31	Gd	0,09
Al	4,32	K	0,47	Tb	0,12
Sb	0,19	Na	4,94	Eu	0,14
Cl	0,22	Ba	5,79	Fe	0,38
Mn	0,30	Y	2,88	Pb	0,21

Tabelle 2:

RFA-Analyse des kalzinierten Leuchtstaubes aus einer Lampenaufbereitungsanlage

Quelle: Poscher, A., et al.: Konzepte zur Gewinnung von Seltenen Erde aus Leuchtstoffen. DepoTech 2012. Leoben, Österreich: Institut für Nachhaltige Abfallwirtschaft und Entsorgungstechnik, Montanuniversität Leoben, 2012, S. 373-378

Die Ergebnisse aus den Tastversuchen zu mehreren unterschiedlichen Verfahrensvarianten zeigten, dass eine direkte Laugung mit Salzsäure bei erhöhter Temperatur mit anschließender Oxalatfällung der Seltenen Erden (Bild 5) die aussichtsreichste Alternative darstellt, wobei das erhaltene Konzentrat vor allem mit Calcium und Barium verunreinigt ist und darüber hinaus auch noch etwas Yttrium in der Lösung verbleibt. [14]

Letzteres lässt sich zwar durch eine Anhebung des pH-Werts aus der Restlösung abtrennen, wobei jedoch die Verunreinigungsgehalte des erhaltenen Feststoffs (Tabelle 3) bereits stark zunehmen. [14]

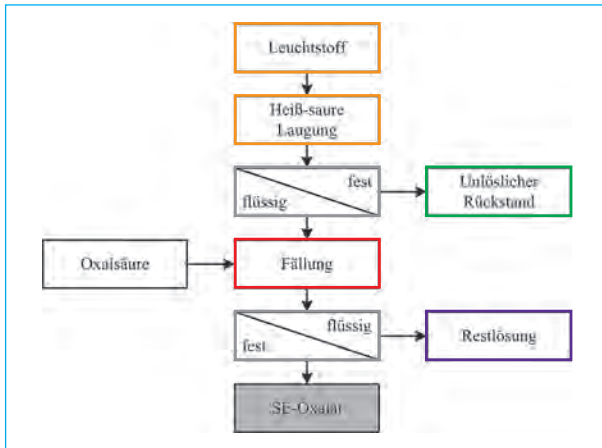


Bild 5:

Fließbild zur Gewinnung von SE-Oxalat aus Leuchtstoffen

Tabelle 3: RFA-Analyse der beiden gefällten und kalzinierten Feststoffe

Zugabe von Oxalsäure		Zugabe von NaOH	
Element	Feststoff Gew.-%	Element	Feststoff Gew.-%
Y	49,96	Ca	34,29
Ca	10,05	Y	3,20
Ba	4,83	Cl	3,98
Eu	2,86	Na	2,47
Gd	2,71	Ba	2,84
Sr	1,88	Sr	1,17
Ce	0,97	Sb	0,30
Tb	0,81	Mn	0,23
La	0,19	P	0,10
S	0,02	Pb	0,21

Quelle: Luidold, S. et al.: Concepts for the extraction of rare earths from spent phosphors. Proceeding of the 51<sup>st</sup> Annual Conference of Metallurgists of CIM (COM 2012). Niagara Falls, Ontario, Kanada: The Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, 2012, S. 435-446

In weitergehenden Untersuchungen ließ sich anhand der Aufarbeitung einer Leuchtstaub-Feinfraktion (93,5% < 0,5 mm; 10,91 Gew.-% SE; 23,55 Gew.-% Ca; 2,32 Gew.-% Ba und 1,39 Gew.-% Sr) demonstrieren, dass sich die Verunreinigungsgehalte des nach dem Schema aus Bild 5 erhaltenen und kalzinierten Roh-Konzentrats durch einen weiteren Behandlungsschritt wesentlich absenken lassen (Tabelle 4).

Zu diesem Zweck wurde das verunreinigte Oxidgemisch in einem Gewichtsverhältnis von 1/20 in Wasser suspendiert und anschließend langsam verdünnte Salzsäure zur Absenkung des pH-Werts zugegeben, welcher anfangs aufgrund der basischen Wirkung der Erdalkalioxide bei etwa 12 lag. Nachdem die entsprechenden

Roh-Konzentrat		Raffiniertes Konzentrat	
Element	Feststoff Gew.-%	Element	Feststoff Gew.-%
Ca	12,4	Ca	1,3
Y	54,55	Y	67,9
Ba	1,1	Ba	0,4
Sr	3,3	Sr	1,3
Eu	3,2	Eu	3,7
Gd	2,2	Gd	2,8
Tb	0,6	Tb	0,7

Tabelle 4:

Zusammensetzungen des Roh-Konzentrats sowie des raffinierten Produkts



Reaktionen sehr langsam ablaufen, dauerte es rund einen ganzen Tag bis sich ein stabiler pH-Wert von ungefähr 8,0 erzielen ließ. Im Anschluss daran erfolgte eine Filtration des Gemisches, eine erneute Suspendierung des erhaltenen Filterkuchens in reinem Wasser für 1,5 h zum Auswaschen der Cl-Ionen und eine nochmalige Filtration mit einer abschließenden Trocknung des Feststoffs bei 120 °C.

## 5. Aufbereitung einer Magnetschrottfraktion

Im Gegensatz zur Rückgewinnung von Seltenen Erden aus Nickelmetallhydrid-Akkus und Leuchtstäuben gibt es zum Recycling von Magnetschrotten noch relativ wenige veröffentlichte Arbeiten (z.B. M. Zakotnik et al. [16], A. Saguchi et al. [17], M. Itoh et al. [18] usw.). Darüber hinaus beschäftigten sich U. Bast et al. [19] mit dem Recycling von Komponenten und strategischen Metallen aus elektrischen Fahrzeugantrieben, wobei folgende Ansätze im Detail untersucht wurden:

- Funktionelle Wiederverwendung (des Motors, von Teilen oder zumindest der einzelnen Magnete).
- Werkstoffliche Wiederverwertung der Magnetschrotte zur Herstellung neuer Magnete.
- Rohstoffliche Wiedergewinnung der SE-Metalle aus vorsortiertem und zerkleinertem Material.

Bezüglich des rohstofflichen Recyclings von Magnetwerkstoffen laufen am Lehrstuhl für Nichteisenmetallurgie Untersuchungen zur Verwertung einer Schrottfraktion, welche aus der Demontage der in Elektro- und Elektronikgeräten verbauten Magnete (Bild 6) anfällt.



Bild 6:

Unbehandelte Magnetschrottprobe

Weil diese Reststofffraktion neben den SE-haltigen Magneten, Kupfer und Kunststoffen auch Gold enthält, wurden mehrere unterschiedliche Konzepte getestet, um möglichst effizient einerseits die Elemente der Seltenen Erden sowie andererseits Kupfer und

Gold in jeweils einer eigenen Phase anzureichern. Als am besten geeignete Variante hierfür erwies sich die Laugung des unbehandelten Schrotts (250 g) in 500 ml einer salzsauren Lösung (250 ml HCl, 32 Gew.-%) bei 80 °C für 5 h. Der unlösliche Rückstand wurde nach der Filtration zuerst bei 120 °C für 24 h getrocknet, anschließend unter Stickstoffatmosphäre bei 600 °C pyrolysiert sowie zuletzt mit einer Kupfervorlage (100 g) und einer Kohlenstoffabdeckung bei 1250 °C eingeschmolzen.

Die Analyse der erhaltenen Lösung zeigte, dass sich aus 250 g Magnetschrott neben 52,1 g Fe auch 13,9 g Nd sowie 0,56 g Al und 0,45 g Co jedoch praktisch kein Cu und nur 0,026 g Ni lösten, während der Regulus aus dem Einschmelzen neben 1,96 Gew.-% Fe und geringen Gehalten an Sn, Ni und Mn auch 270 ppm Au enthielt. Aus der Massenbilanz folgte, dass sich mit diesem Verfahrensablauf aus 250 g Magnetschrott zusätzlich zu den anderen Wertmetallen rund 63 mg Gold mit einem Wert (10.11.2012) von rund 2,7 Euro gewinnen ließen.

## 6. Verwertung von Rückständen der Glasindustrie

Nachdem in der Glasindustrie auch SE-Oxide für bestimmte optische Gläser Verwendung finden und darüber hinaus bei der Glas-Verarbeitung SE-haltige Rückstände anfallen, stellen derartige Fraktionen (Tabelle 5) eine weitere potenzielle Sekundärrohstoffquelle für diese Elemente dar.

Aus diesem Grund fanden am Lehrstuhl für Nichteisenmetallurgie auch Untersuchungen statt, um aus dem kalzinierten Rückstand der Glasindustrie über einen ähnlichen Prozess wie beim Recycling der Leuchtstäube die Seltenen Erden in Form eines möglichst reinen Konzentrats abzutrennen. Zu diesem Zweck erfolgte in einem ersten Schritt eine salzsaure Laugung bei unterschiedlichen Bedingungen (Temperatur, Säurekonzentration, Zeit, usw.) zur Bestimmung der Abhängigkeit

des Extraktionsgrades der Seltenen Erden von den jeweiligen Parametern. Hierbei wiesen die Ergebnisse darauf hin, dass für eine erfolgreiche Auflösung des vierwertigen Cers zusätzlich zur Salzsäure auch noch Wasserstoffperoxid,  $H_2O_2$ , erforderlich ist, welches die Cer-Ionen in den dreiwertigen Zustand reduziert.

Nachdem sich in diesem einstufigen Laugungsprozess selbst bei einer Säurekonzentration von 32 Gew.-% HCl und einem Fest/Flüssig-Verhältnis von 0,18 sowie einer

Tabelle 5: SE-haltige Fraktionen der Glasindustrie

Optisches Glas [Jiang]		Polierschlamm	
Oxid	Feststoff Gew.-%	Element	Feststoff Gew.-%
$La_2O_3$	43,1	Ce	56,07
$Y_2O_3$	9,37	Si	5,18
$Gd_2O_3$	4,60	La	7,15
$ZrO_2$	6,48	Zn	1,49
ZnO	0,25	Nd	1,09
$Nb_2O_5$	3,30	Zr	1,01
$Sb_2O_3$	0,13		
BaO	1,25		
$B_2O_3$	24,5		
$SiO_2$	6,25		
Rest	0,77		

Quelle: Jiang, Y.; et al.: A hydrometallurgical process for extraction of lanthanum, yttrium and gadolinium from spent optical glass. Hydrometallurgy, 76, 2005, S. 1-9

Temperatur von 80 °C als auch einer zusätzlichen Wasserstoffperoxid-Zugabe von 2 g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30 Gew.-%) pro Gramm Rückstand zwar 97,2 Prozent des Cers aber nur 69,7 Prozent des Lanthans lösen ließen, sollen Untersuchungen zu einem zweistufigen Verfahren zeigen, ob sich bei gleichzeitig geringerem Chemikalieneinsatz und dem daraus folgenden niedrigerem Lösungsvolumen das Ausbringen für Lanthan steigern lässt. In weiteren Versuchen soll dann wiederum in Analogie zur Aufarbeitung der Leuchtstäube eine Fällung eines SE-Oxalats aus den erhaltenen Lösungen erfolgen, wobei in diesem Schritt das Hauptaugenmerk auf der erzielbaren Reinheit des Produkts liegen wird.

## 7. Zusammenfassung und Ausblick

Die bisherigen Recherchen zur Thematik der Gewinnung von Seltenen Erden aus Sekundärrohstoffen zeigten, dass bis vor kurzem das Recycling dieser Elemente kaum existent war und sich darüber hinaus fast ausschließlich auf Produktionsabfälle (Schrotte von Magnetwerkstoffen, usw.) konzentrierte, während aufgrund des rasanten Preisanstiegs in den Jahren 2010 und 2011 sehr viele Projekte, so auch am Lehrstuhl für Nichteisenmetallurgie, in diesem Bereich initiiert wurden. Aus den eigenen Versuchsergebnissen ergaben sich mittlerweile unterschiedliche Konzepte, mit denen sich aus den entsprechenden Reststoffen (vor allem NiMeH-Akkus, Leuchtstaubfraktionen, Magnetschrotte, usw.) relativ reine SE-Konzentrate bzw. Verbindungen abtrennen lassen. In den weiteren Untersuchungen sind diese noch weiter auszuarbeiten und zu verfeinern, um einerseits die Ausbeuten noch anzuheben sowie gleichzeitig den Gehalt an Verunreinigungen abzusenken und um andererseits die anfallenden Volumina von Restlösungen bzw. Abwässern durch verringerten Chemikalieneinsatz, Kreislaufführungen, mehrstufige Prozesse im Gegenstromprinzip, usw. so weit als möglich zu minimieren. Darüber hinaus sind auch noch Arbeiten zur Entwicklung sowie Umsetzung von Technologien notwendig, um aus den jeweils erzielten Konzentraten die einzelnen Elemente der Seltenen Erden voneinander abzutrennen, sodass letztendlich wiederum reine Verbindungen, wie beispielsweise Lanthanoxid, Ceroxid, Yttriumoxid, usw., als Rohstoff für die Herstellung entsprechender Werkstoffe und Produkte zur Verfügung stehen.

### Danksagung

Die Autoren bedanken sich bei der Österreichischen Forschungsförderungsgesellschaft mbH (FFG) und dem Bundesministerium für Wirtschaft, Familie und Jugend (BMWFJ) für die finanzielle Unterstützung.

## 8. Literatur

- [1] Schüler, D., et al.: Study on Rare Earths and Their Recycling. Öko-Institut e.V.: Final Report for the Greens/EFA Group in the European Parliament, 2011
- [2] Industrial Minerals. Internet: <http://www.indmin.com/Prices/Prices.aspx>, Zugriff: 22.1.2013

- [3] The portable rechargeable battery (PRB) market in Europe (2008–2015). Internet: [http://www.rechargebatteries.org/Portable\\_Rechargeable\\_Battery\\_Market\\_in\\_Europe\\_\\_2008-2015\\_-\\_Jan\\_2011.pdf](http://www.rechargebatteries.org/Portable_Rechargeable_Battery_Market_in_Europe__2008-2015_-_Jan_2011.pdf), Zugriff: 4.6.2012)
- [4] Umicore and Rhodia develop unique rare earth recycling process for rechargeable batteries. Internet: [http://www.rhodia.com/en/news\\_center/news\\_releases/Umicore\\_rare\\_earth\\_160611.tcm](http://www.rhodia.com/en/news_center/news_releases/Umicore_rare_earth_160611.tcm), Zugriff: 12.12.2011
- [5] Elektroaltgeräte & Batterien. Internet: <http://www.altstoffsammelzentrum.at/upload/downloads//2010/Elektrogeraete.pdf>, Zugriff: 8.11.2012
- [6] Lindegger, M., et al.: Wirtschaftlichkeit, Anwendungen und Grenzen von effizienten Permanent-Magnet-Motoren – Zusammenfassung und Update. Bundesamt für Energie BFE, Forschungsprogramm Elektrizitätstechnologien & -anwendungen, Bern, Schweiz, 2009, 153746 / 101374.
- [7] Windenergie in Deutschland 2011. Internet: [http://www.wind-energy-market.com/fileadmin/Bilder\\_und\\_Logos/Marktuebersicht/Windindustrie\\_in\\_Deutschland\\_DE\\_Branchenreport.pdf](http://www.wind-energy-market.com/fileadmin/Bilder_und_Logos/Marktuebersicht/Windindustrie_in_Deutschland_DE_Branchenreport.pdf), Zugriff: 8.11.2012
- [8] Umicore battery recycling process. Internet: <http://www.batteryrecycling.umicore.com/UBR/process/process/process.htm>, Zugriff: 12.12.2011
- [9] Poscher, A.; Elektrolyse von Lösungen aus der Aufbereitung von NiMeH-Akkus. Diplomarbeit, Lehrstuhl für Nichteisenmetallurgie, Montanuniversität Leoben, Leoben, 2011
- [10] Poscher, A., et al.: Aufbereitung von Nickelmetallhydridakkus zur Wiedergewinnung Seltener Erden. 18. Internationaler Studententag der Metallurgie. Leoben, Österreich: The Austrian Society for Metallurgy and Materials, 2011, S. 419-426
- [11] Kaindl, M., et al.: Recycling von Seltene Erden aus Nickel-Metallhydrid-Akkumulatoren unter besonderer Berücksichtigung von Säurerückgewinnung. Berg- und Hüttenmännische Monatshefte, 157, 2012, S. 20-26
- [12] Werner, J.: Die Bedeutsamkeit der Seltenen Erden mit besonderem Fokus auf ihre Gewinnung. Fachbereichsarbeit aus Chemie, Realgymnasium GRG 11, Wien, 2012
- [13] Luidold, S.; Antrekowitsch, H.: Recovery of rare earth metals from waste material by leaching in non-oxidizing acid and by precipitating using sulphates. EP 2444507, 2012
- [14] Poscher, A., et al.: Konzepte zur Gewinnung von Seltenen Erden aus Leuchtstoffen. DepoTech 2012. Leoben, Österreich: Institut für Nachhaltige Abfallwirtschaft und Entsorgungstechnik, Montanuniversität Leoben, 2012, S. 373-378
- [15] Luidold, S., et al.: Concepts for the extraction of rare earths from spent phosphors. Proceeding of the 51<sup>st</sup> Annual Conference of Metallurgists of CIM (COM 2012). Niagara Falls, Ontario, Kanada: The Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, 2012, S. 435-446
- [16] Zakotnik, M., et al.: Possible methods of recycling NdFeB-type sintered magnets using the HD/degassing process. Journal of Alloys and Compounds, 450, 2008, S. 525-531
- [17] Saguchi, A., et al.: Recycling of rare earth magnet scraps: Carbon and oxygen removal from Nd magnet scraps. Journal of Alloys and Compounds, S. 408-412, 2006, S. 1377-1381
- [18] Itoh, M., et al.: Novel rare earth recovery process on Nd-Fe-B magnet scrap by selective chlorination using NH<sub>4</sub>Cl. Journal of Alloys and Compounds, 477, 2009, S. 484-487
- [19] Bast, U., et al.: Recycling von Komponenten und strategischen Metallen aus elektrischen Fahrantrieben. In: Thomé-Kozmiensky, K. J.; Goldmann, D. (Hrsg.): Recycling und Rohstoffe, Band 5. Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2012, S. 699-706
- [20] Jiang, Y., et al.: A hydrometallurgical process for extraction of lanthanum, yttrium and gadolinium from spent optical glass. Hydrometallurgy, 76, 2005, S. 1-9

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.