

# Entwicklung eines hydrometallurgischen Recyclingverfahrens für NdFeB-Magnete

Tobias Elwert und Daniel Goldmann

1.	Hintergrund .....	148
1.1.	Ausgewählte chemische und metallurgische Grundlagen der Elemente Praseodym, Neodym, Terbium und Dysprosium.....	148
1.1.1.	Verbindungen .....	149
1.1.2.	Trennung .....	149
1.1.3.	Gewinnung der Metalle.....	150
1.2.	NdFeB-Magnete .....	150
1.3.	Recycling von NdFeB-Magneten .....	151
2.	Material und Methoden .....	151
2.1.	Analytik .....	151
2.2.	Material .....	152
2.3.	Methoden .....	152
3.	Ergebnisse und Diskussion .....	153
3.1.	Laugung.....	154
3.2.	Eisen- und Cobaltfällung.....	154
3.2.1.	Eisenfällung .....	155
3.2.2.	Cobaltfällung .....	156
3.3.	Fällung der Seltenen Erden.....	157
3.3.1.	Oxalatfällung .....	157
3.3.2.	Fraktionierte Fällung .....	157
4.	Schlussfolgerungen und Ausblick.....	157
5.	Literatur .....	159

Seit ihrer Markteinführung in den späten 1980er 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. Ungeachtet ihrer über zwanzigjährigen Verwendung werden aber erst seit kurzem ernsthafte Anstrengungen unternommen, industriell umsetzbare Recyclingverfahren für NdFeB-Magnete zu entwickeln, hauptsächlich motiviert durch die Auswirkungen Chinas dominierender Rolle auf dem Markt für Seltene Erden.

Eine dieser Anstrengungen 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:

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

Desweiteren werden im 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. Der Beitrag des Lehrstuhls für Rohstoffaufbereitung und Recycling 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. Im Rahmen dieser Veröffentlichung werden zwei entwickelte hydrometallurgische Verfahrensansätze zum rohstofflichen Recycling von demontierten NdFeB-Magneten sowie ihr Entwicklungsstand vorgestellt.

## 1. Hintergrund

### 1.1. Ausgewählte chemische und metallurgische Grundlagen der Elemente Praseodym, Neodym, Terbium und Dysprosium

Aufgrund ihrer ähnlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften werden die Elemente  $_{59}\text{Pr}$ ,  $_{60}\text{Nd}$ ,  $_{65}\text{Tb}$  und  $_{66}\text{Dy}$  zusammen mit den anderen Lanthanoiden (Elemente von  $_{57}\text{La}$  –  $_{71}\text{Lu}$ ) sowie  $_{21}\text{Sc}$  und  $_{39}\text{Y}$  zu den Seltenerdelementen (SEE) gezählt. Die SEE werden häufig in leichte Seltenerdelemente (LSEE) ( $_{57}\text{La}$  –  $_{63}\text{Eu}$  +  $_{21}\text{Sc}$ ) und schwere Seltenerdelemente (SSEE) ( $_{64}\text{Gd}$  –  $_{71}\text{Lu}$  +  $_{39}\text{Y}$ ) unterteilt. Daher zählen Pr und Nd zur Gruppe der leichten und Tb und Dy zur Gruppe der schweren SEE. Die außergewöhnlich hohe Ähnlichkeit der Lanthanoide untereinander lässt sich durch ihre ähnlichen Elektronenkonfigurationen sowie das enge Ionenradienintervall der dreiwertigen Lanthanoide von nur  $0,17\text{\AA}$  erklären. In der Reihe der Lanthanoide nimmt der Ionenradius von  $\text{La}^{3+}$  ( $1,17\text{\AA}$ ) zu  $\text{Lu}^{3+}$  ( $1,00\text{\AA}$ ) hin ab, was zur Trennung der Lanthanoide voneinander ausgenutzt wird.

Entsprechend ihrer stark negativen Normalpotentiale  $\epsilon_0$  (SE/SE<sup>3+</sup>) sind alle vier Elemente starke Reduktionsmittel. Sie reagieren bei Raumtemperatur langsam mit trockener Luft und Sauerstoff und mit feuchter Luft schnell. Bei erhöhten Temperaturen entzünden sie sich in Luft und verbrennen zu den Seltenerdoxiden (SEO) Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> und Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In verdünnten Säuren lösen sie sich unter Bildung von SE<sup>3+</sup>-Ionen, was die bevorzugte Oxidationsstufe aller SEE darstellt und die einzige stabile Oxidationsstufe von Pr, Nd, Tb und Dy in wässrigen Lösungen ist. Die SEE sind nicht amphoter [1, 2].

### 1.1.1. Verbindungen

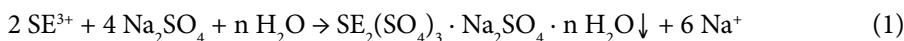
Die SEO sind nicht wasserlöslich, reagieren aber mit Wasser zu den ebenfalls wasserunlöslichen Hydroxiden (SE(OH)<sub>3</sub>). Von den relevanten Halogenverbindungen sind die Chloride (SECl<sub>3</sub>) sehr gut wasserlöslich, die Fluoride (SEF<sub>3</sub>) sind wasserunlöslich. Die Nitrate (SE(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) besitzen ebenfalls eine sehr hohe Wasserlöslichkeit. Die Wasserlöslichkeit der einfachen Sulfate (SE<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) ist gut. Daneben bilden die SEE auch Doppelsulfate mit Natrium und Ammonium der Form SE<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · n H<sub>2</sub>O bzw. SE<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · n H<sub>2</sub>O. Die Doppelsulfatsalze der LSEE sind in Wasser und verdünnten Säuren nicht löslich, während die Doppelsulfatsalze der SSEE mäßig löslich sind. Dies kann für eine grobe, gruppenweise Trennung der SEE ausgenutzt werden. Andere wichtige Verbindungen sind Phosphate (SEPO<sub>4</sub>) und Oxalate (SE<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>), die beide in Wasser und verdünnten Säuren nicht löslich sind [1, 2].

Aus diesem kurzen Überblick kann man schließen, dass für eine Laugung von Seltenen Erden Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure in Frage kommen, während für eine Fällung Hydroxide, Fluoride, Doppelsulfate, Phosphate und Oxalate in Erwägung gezogen werden können.

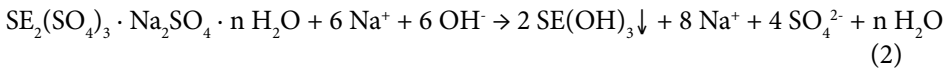
### 1.1.2. Trennung

Die Trennung der SEE ist eines der schwierigsten Probleme der anorganischen Chemie. Aufgrund der großen Ähnlichkeit der dreiwertigen SEE sind die Methoden im Allgemeinen nicht sehr selektiv. Vor der industriellen Einführung der Solventextraktion wurden die SEE mittels z. T. mehrtausendfacher fraktionierter Fällung oder Kristallisation getrennt. Da diese Verfahren für eine vollständige Trennung ineffizient sind, werden die SEE heute überwiegend mittels Solventextraktion getrennt. In Einzelfällen werden auch Ionenaustauscherharze eingesetzt. Im Folgenden wird kurz auf die fraktionierte Fällung zur Vortrennung in LSEE und SSEE eingegangen. Diese Vortrennung ist nicht vollständig, erleichtert aber ggf. eine weitere Trennung mittels Solventextraktion und kann daher auch heute noch einen sinnvollen Verfahrensschritt darstellen.

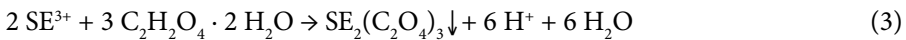
Wie schon in Kapitel 1.1.1 kurz erwähnt lässt sich die unterschiedliche Löslichkeit von Doppelsulfatsalzen der SEE zu einer groben, gruppenweisen Trennung ausnutzen. Um aus einer gemischten SEE-haltigen Lösung hauptsächlich die LSEE auszufällen, wird der Lösung in einem ersten Schritt Natriumsulfat zugegeben, wodurch ein Teil der SEE, hauptsächlich LSEE, nach Gleichung 1 ausfällt.



Die Doppelsulfate lassen sich anschließend mit heißer, konzentrierter Natronlauge in die SEE-Hydroxide umwandeln (Gleichung 2).



Die in der Lösung verbliebenen SEE, hauptsächlich SSEE, lassen sich anschließend durch Zugabe von Oxalsäure ausfällen (Gleichung 3). Die Oxalate lassen sich gemäß Gleichung 4 durch Glühen bei 900°C in die entsprechenden Oxide umwandeln [1, 2].



### 1.1.3. Gewinnung der Metalle

Aufgrund ihres unedlen Charakters werden die Seltenerdmetalle durch Schmelzflusselektrolyse oder metallothermische Reduktion aus ihren Oxiden, Chloriden und Fluoriden hergestellt. Pr und Nd werden üblicherweise mittels Schmelzflusselektrolyse aus wasserfreien Chloriden oder Oxid-Fluorid-Mischungen hergestellt, entweder als einzelne Metalle oder gemeinsam als Pr-Nd-Legierung, auch Didymium genannt, was aufgrund der relativ niedrigen Schmelzpunkte von 931 °C bzw. 1.010 °C technisch relativ einfach realisierbar ist. Reines Tb und Dy werden in der Regel durch metallothermische Reduktion von wasserfreien Fluoriden mit Calcium gewonnen, da eine Schmelzflusselektrolyse aufgrund der deutlich höheren Schmelzpunkte von 1.360 °C bzw. 1.409 °C technisch nur schwer zu realisieren ist. Allerdings lässt sich Dy für die Verwendung in NdFeB-Magneten durch Schmelzflusselektrolyse unter Verwendung von Eisenkathoden herstellen, da das binäre System Dy-Fe ein Eutektikum bei einem Eisengehalt von zwölf Prozent mit einem Schmelzpunkt von 890 °C aufweist [3].

### 1.2. 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 in der Regel durch Legieren mit Dysprosium, Terbium, Praseodym und Cobalt optimiert und auf die jeweilige Anwendung angepasst. Typischerweise bestehen die Magnete zu sechzig bis siebzig Prozent aus Eisen, zu 28 bis 35 Prozent aus Seltenen Erden, zu ein bis zwei Prozent aus Bor und zu null bis vier Prozent 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 zehn Prozent 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 Koerzitivität 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 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 [4, 5].

### 1.3. Recycling von NdFeB-Magneten

Ein Recycling von NdFeB-Magneten findet derzeit nur in sehr geringem Umfang und fast ausschließlich im Bereich von Produktionsabfällen (Schleifschlämme, Produktionschrotte usw.) statt. Die Recyclingrate der in NdFeB-Magneten verwendeten SEE aus Konsumentenabfällen wird von der UNEP auf unter ein Prozent geschätzt. Aufgrund der Angebotssituation, die durch eine starke Dominanz Chinas geprägt ist, sind aber in den letzten Jahren vermehrt Forschungsprojekte gestartet worden, um NdFeB-Magnete aus Konsumentenabfällen zu recyceln, insbesondere in Japan und Europa.

In Japan ist ein von der Firma Hitachi entwickelter pyrometallurgischer Prozess wahrscheinlich einer industriellen Umsetzung am nächsten, die für 2013 erwartet wird. Desweiteren gibt es Aktivitäten von Shin-Etsu Chemical und Mitsubishi in Zusammenarbeit mit Panasonic und Sharp. Details sind nicht bekannt. 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. 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. In Österreich hat der Lehrstuhl für Nichteisenmetallurgie der MU Leoben die selektive Laugung von Magneten aus einer gemischten Elektronikschrottfraction mit Salzsäure untersucht [6, 7, 8, 9].

## 2. Material und Methoden

### 2.1. Analytik

Alle Metalle und Bor wurden mit Ausnahme von Kupfer und Blei mittels optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES, Varian Vista MPX) bestimmt. Kupfer und Blei wurden aufgrund von Wellenlängenüberlagerungen und hohen Nachweisgrenzen in der ICP-OES mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS, Varian AA240) bestimmt. Chlorid wurde mittels Ionenchromatographie

(IC, Metrohm 761 Compact) bestimmt. Zum Aufschließen der Feststoffe wurden Königswasseraufschlüsse (Ca, Co, Cu, Fe, Mn, Pb),  $\text{HNO}_3/\text{H}_3\text{PO}_4$  Druckaufschlüsse (B) sowie Schmelzaufschlüsse mit Natriumtetraborat (Al, Cr, Dy, Nd, Pr, Tb) und Natriumhydroxid (Cl) verwendet.

Die Kristallstruktur der Goethitfällprodukte wurde mittels Pulverröntgendiffraktometrie bestimmt. Die Diffraktogramme wurden mit einem Philips X'PERT 3020 mit Kupferröhre in einem Winkelbereich von 5 bis  $80^\circ 2\theta$  mit einer Schrittweite von  $0,01^\circ 2\theta$  aufgenommen. Für die Messungen wurden Standardpresstabletten hergestellt und die aufgenommen Diffraktogramme mit internationalen Referenzdiffraktogrammen verglichen, um die Phasen zu identifizieren.

Korngrößenverteilungen der Goethitfällprodukte wurden mit einem Laserbeugungsspektrometer des Typs Helos/KR mit Quixel Disperser der Firma Sympatec in Suspension gemessen.

## 2.2. Material

Die Versuche wurden mit unbeschichteten, nicht aufmagnetisierten NdFeB-Produktionsschrotten des Projektpartners Vacuumschmelze sowie unbeschichteten, entmagnetisierten Magneten aus Siemensmotoren durchgeführt. Für die Laborversuche wurden die Magnete unter Argonatmosphäre gemahlen und das Pulver anschließend durch Anzünden in einer Stahlschüssel gezielt oxidiert, um ein homogenes Ausgangsmaterial für die Versuche zu haben. Die gezielte Oxidation war aus Sicherheitsgründen notwendig, da die Magnetlegierung im pulverförmigen Zustand aufgrund der metallischen SEE zur Selbstentzündung neigt. Bei der Oxidation wurden hauptsächlich die SEE oxidiert, Eisen nur zu etwa fünf Prozent, was für die Goethitfällung wichtig war (vgl. Kap. 3.2.1). Für die Technikumsversuche wurden unzerkleinerte Magnete eingesetzt. Das Verhältnis von LSEE zu SSEE lag in den eingesetzten Chargen zwischen 3,8 und 4,6, wobei der Terbiumgehalt in der Regel bei unter 0,2 Prozent und der Praseodymgehalt um ein Prozent lagen. Der Cobaltgehalt betrug zwischen ein Prozent und 1,5 Prozent.

Für die Laborversuche wurden alle Chemikalien in analytischer Qualität eingesetzt. Für die Technikumsversuche wurden technische Qualitäten verwendet.

## 2.3. Methoden

Alle Löse- und Fällversuche im Labormaßstab wurden in Bechergläsern auf beheizbaren Magnetrührplatten durchgeführt. Die Technikumsversuche wurden in einem isolierten fünfzig Liter Glasreaktor mit Temperiermantel durchgeführt, der über ein Temperierbad beheizt bzw. gekühlt wurde. Die Temperatur wurde in beiden Fällen durch digitale Kontaktthermometer kontrolliert, der pH mit Standardglaselektroden gemessen.

In den Löseversuchen im Labormaßstab wurde das oxidierte Magnetpulver aufgrund der stark exothermen Reaktion langsam unter Rühren in die kalte Säure gegeben. Nachdem sich das Pulver vollständig in der Säure gelöst hatte, wurde die entsprechende Temperatur für die Goethitfällung eingestellt. Im Technikumsmaßstab wurden die unzerkleinerten Magnete auf einmal in die Säure gegeben und die Temperatur durch den Temperiermantel bei Bedarf auf  $\leq 90\text{ °C}$  begrenzt.

In den Experimenten zur Goethitfällung wurden dreißig prozentiges Wasserstoffperoxid und 32 prozentige (Laborversuche) bzw. fünfzig prozentige (Technikumsversuche) Natronlauge zur Oxidation des Eisen (II) bzw. zur Säureneutralisation verwendet. In allen anderen Fällungen wurden pulverförmige Fällmittel ( $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) eingesetzt. Alle Fällprodukte wurden nach der Filtration mit deionisiertem Wasser gewaschen.

Sowohl in den Labor- als auch in Technikumsversuchen wurden alle Suspensionen mit Ausnahme der SEE-Hydroxide mittels Nutschen unter Verwendung von Blaubandfiltern (Porengröße  $< 2\text{ }\mu\text{m}$ ) filtriert. Die SEE-Hydroxide wurden mit Hilfe einer Zentrifuge von überschüssiger Natronlauge getrennt.

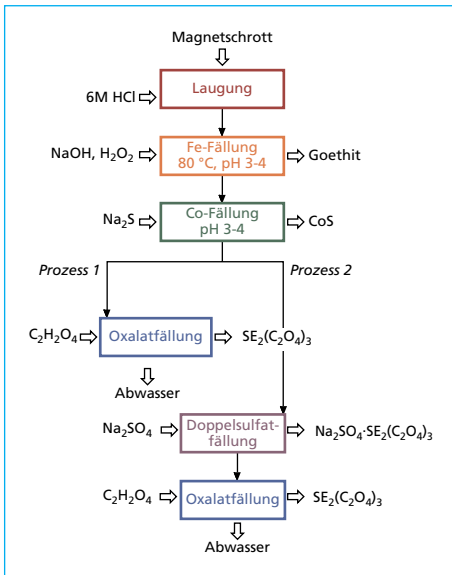


Bild 1: Vereinfachtes Fließbild der vorgestellten Prozesse. Die Oxalate können durch thermische Zersetzung bei  $900\text{ °C}$  weiter in die Oxide umgewandelt werden, die Doppelsulfate durch Umsetzung mit konzentrierter Natronlauge in die Hydroxide.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

In dieser Veröffentlichung werden zwei Prozesse (Bild 1) vorgestellt, mit denen sich SEE und Cobalt in Form metallurgisch verwertbarer Konzentrate aus den NdFeB-Magneten zurückgewinnen lassen. Die Prozesse unterscheiden sich lediglich im Trenngrad der gewonnenen SEE-Konzentrate. In beiden Prozessen werden die Magnete im ersten Schritt in Salzsäure aufgelöst. Anschließend werden aus der Lösung Eisen als Goethit und Cobalt als Cobaltsulfid ausgefällt. Im ersten Prozess werden nach der Aufreinigung der Lösung alle Seltenen Erden (Dy, Nd, Pr, Tb) gemeinsam als Oxalate ausgefällt. Im zweiten Prozess werden die Seltenen Erden durch fraktionierte Fällung mit Natriumsulfat und Oxalsäure in ein leichtes (Nd, Pr) und ein schweres (Dy, Tb) SEE-Konzentrat vorgetrennt. Im Folgenden werden alle Prozessschritte erklärt.

### 3.1. Laugung

Für die die Auflösung der Magnete wurden Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure in Erwägung gezogen. Eine selektive Laugung der SEE ist aufgrund ihrer Einbindung in die Legierung nicht möglich.

Tastversuche haben gezeigt, dass ein Auflösen der Magnete in allen drei Säuren möglich ist. Das Auflösen findet unter starker Wasserstoffentwicklung statt und ist stark exotherm. Nach den Tastversuchen wurde das Auflösen der Magnete mit Salzsäure und Schwefelsäure näher untersucht. Salpetersäure wurde ausgeschlossen, da kein Bedarf für eine oxidierende Säure besteht sowie aufgrund ihres hohen Preises. Desweiteren ist es für die sich anschließende Fällung des Eisens als Goethit notwendig, dass das Eisen als  $\text{Fe}^{2+}$  vorliegt. Die Experimente mit Salzsäure zeigten, dass sich Feststoffkonzentrationen von bis zu 180 g/l bei Verwendung von 6M HCl erreichen lassen. Bei höheren Konzentrationen bildete sich Eisen(II)chlorid. Mit Schwefelsäure waren maximal Feststoffkonzentrationen von 90 g/l bei Verwendung von 1,8M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erreichbar, bevor Sulfate auskristallisierten. Daher wurde Salzsäure als Lösungsmittel verwendet. Aufgrund der starken Wärmeentwicklung muss die Reaktion gekühlt werden. Die Reaktion dauert in Abhängigkeit des Zerkleinerungsgrades der Magnete zwischen dreißig Minuten (Pulver) bis hin zu wenigen Stunden (unzerkleinerte Magnete).

### 3.2. Eisen- und Cobaltfällung

Auch wenn eine selektive Fällung der SEE aus der Laugelösung in Form von Oxalaten bzw. Doppelsulfaten möglich ist (Bild 2 und 3), lassen sich höhere Reinheiten erreichen, wenn Eisen und Cobalt vor der SEE-Fällung entfernt werden, wodurch eine ungewollte Mitfällung der beiden Elemente verhindert wird. Für die Fällung des Eisens wurde der Goethit-Prozess untersucht, Cobalt wurde als Sulfid gefällt.

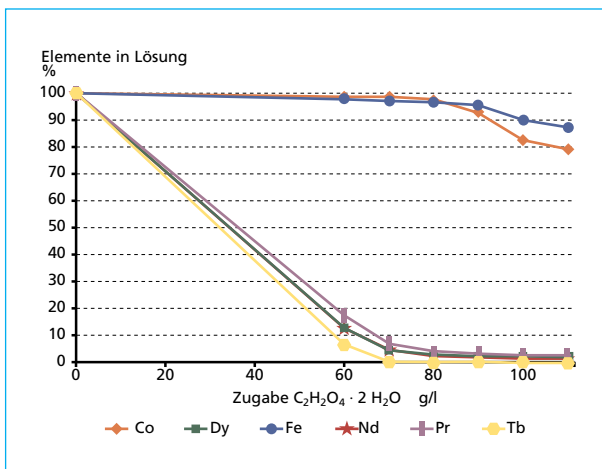


Bild 2:

Fällung der SEE mit Oxalsäure aus salzsaurer Lösung. Die Lösung wurde hergestellt, indem Magnete bei einer Feststoffkonzentration von etwa 160 g/l in 6M HCl aufgelöst wurden. Es ist deutlich zu erkennen, dass die SEE bevorzugt vor Eisen und Cobalt ausfallen.



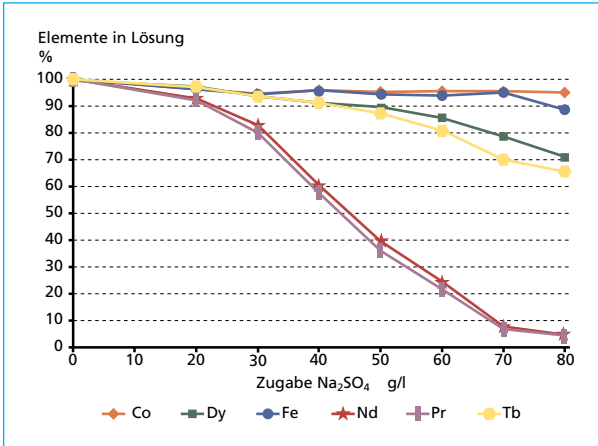


Bild 3:

Fällung der SEE mit Natriumsulfat aus salzsaurer Lösung. Die Lösung wurde hergestellt, indem Magnete bei einer Feststoffkonzentration von etwa 80 g/l in 3M HCl aufgelöst wurden. Es ist deutlich zu erkennen, dass die LSEE bevorzugt vor den SSEE ausfallen.

### 3.2.1. Eisenfällung

Etablierte Prozesse zur Eisenentfernung in hydrometallurgischen Prozessen sind die Fällung als Goethit ( $\text{FeOOH}$ ), Hämatit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) und Jarosit ( $\text{MFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$  mit  $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{oder } \text{NH}_4$ ). Eine Fällung als Eisenhydroxid ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) wird insbesondere bei hohen Eisenkonzentrationen normalerweise nicht angewendet, da  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  aufgrund seiner schleimigen Struktur schwer zu filtrieren ist und erhebliche Mengen an Nichteisenmetallen einbindet. Bild 4 gibt einen generellen Überblick über die Stabilitätsbereiche der unterschiedlichen Fällprodukte.

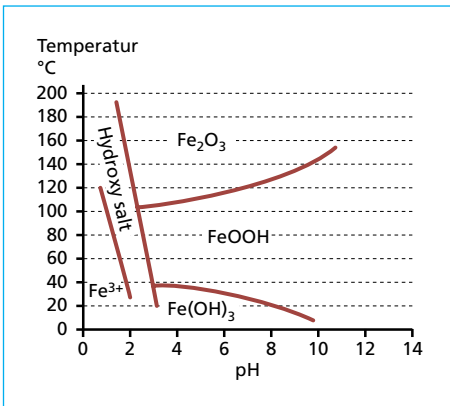


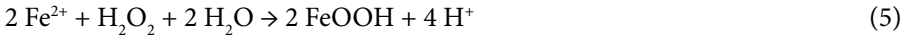
Bild 4: Stabilitätsbereiche von Hämatit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), Goethit ( $\text{FeOOH}$ ), Eisen(III)hydroxid ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) und Jarosit (Hydroxy salt) bei Fällung aus 0,5 M Eisen(III)sulfatlösung

Die Goethitfällung wurde gewählt, da die Fällung als Jarosit neben Sulfat ein Alkalimetallion benötigt, wodurch sich neben Jarosit auch SEE-Doppelsulfate nach Gleichung 1 bilden würden. Hämatit wurde aus wirtschaftlichen Gründen nicht in Betracht gezogen, da die Reaktion nur unter hohen Druck in Autoklaven durchführbar ist. Weitere Vorteile der Goethitfällung sind, dass sie kein spezifisches Anion benötigt und sich Eisenrestkonzentrationen von  $< 0,05$  g/l erreichen lassen.

Um Eisen als Goethit zu fällen, muss das Eisen überwiegend als  $\text{Fe}^{2+}$  vorliegen. Innerhalb des Stabilitätsbereiches lässt sich das Eisen dann gemäß Gleichung 5 durch langsame Oxidation von  $\text{Fe}^{2+}$  zu  $\text{Fe}^{3+}$  mit Luft, Sauerstoff oder Wasserstoffperoxid

Quelle: Gupta, C. K.; Mukherjee, T. K.: Hydrometallurgy in Extraction Processes: Vol. 2; Boca Raton: CRC Press, 1990

ausfällen. Eine langsame Oxidation führt zur Bildung eines kristallinen, leicht filtrierbaren Fällprodukts. Das Ende der Reaktion ist einfach am konstanten pH-Wert bei weiterer Zugabe von Oxidationsmittel erkennbar [10, 11].



In den hier vorgestellten Prozessen liegt das Eisen nach Auflösung der Magnete fast ausschließlich als  $\text{Fe}^{2+}$  vor. Die Goethitfällung wurde direkt nach der Laugung durch Oxidation des Eisens mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  bei einer Temperatur von 80 bis 95 °C durchgeführt. Der pH wurde während der Reaktion mit Natronlauge zwischen drei und vier gehalten, um die frei werdenden Protonen zu neutralisieren. Aufgrund der exothermen Löse- und Fällreaktionen ist bei Verwendung eines isolierten Reaktors fast keine externe Wärmezufuhr notwendig. Eine sehr gute Filtrierbarkeit des Fällprodukts wurde erreicht, wenn die Oxidation des Eisens über sechzig bis neunzig Minuten durchgeführt und die Suspension heiß abfiltriert wurde. Der benötigte  $\beta$ -Faktor an  $\text{H}_2\text{O}_2$  für eine vollständige Oxidation lag bei 1,3. Aufgrund der sehr feinen Korngrößenverteilung des Goethits zwischen  $1\mu\text{m}$  ( $x_{10}$ ) und  $10\mu\text{m}$  ( $x_{90}$ ) ist die Verwendung eines entsprechend feinen Filters notwendig. Die Eisenrestkonzentration im Filtrat lag zuverlässig unter 5 mg/l.

Tabelle 1: Typische Zusammensetzungen des Goethits und des Cobaltsulfids nach Trocknung bei 105 Grad Celsius.

Element	Goethit ppm	Cobaltsulfid ppm
B	874	620
Cl	62.500	-
Co	720	413.609
Dy	1.384	5.354
Fe	581.564	1.346
Nd	2.225	24.372
Pr	30	962
Tb	34	105

Tabelle 1 zeigt eine typische Zusammensetzung des Fällproduktes. Es ist zu sehen, dass SEE im gewählten pH-Bereich nicht in nennenswertem Umfang in den Goethit eingebunden werden. Leider enthält der Goethit aber hohe Chloridgehalte, was eine Verwendung in der Eisenindustrie unmöglich macht. Untersuchungen mittels Röntgendiffraktometrie haben gezeigt, dass es sich bei dem Fällprodukt um  $\beta$ -Goethit, auch bekannt als Akaganait, handelt.

### 3.2.2. Cobaltfällung

Die Cobaltfällung wurde mit Natriumsulfid als Fällmittel ausgeführt, da die Seltenen Erden keine Sulfide unter den gewählten Bedingungen bilden. Eine selektive Fällung des Cobalts als Hydroxid ist nicht möglich, da sich der Fällbereich der SEE-Hydroxide mit dem von Cobalhydroxid überschneidet.

Wie die Goethitfällung wurde auch die Cobaltfällung in einem pH-Bereich zwischen drei und vier gemäß Gleichung 6 ausgeführt, um Verluste an SEE zu vermeiden.



Aufgrund des sauren pH-Wertes der Lösung tritt die folgende Nebenreaktion auf (Gleichung 7), wodurch es zu Schwefelwasserstoffemissionen und zu einem pH-Anstieg kommt, der durch Zugabe von Salzsäure kontrolliert werden muss [12, 13, 14].



Die Fällung wurde bei Raumtemperatur mit einem  $\beta$ -Faktor von 2 ausgeführt. Das Fällprodukt ist einfach zu filtrieren und die erreichbaren Cobaltrestkonzentrationen liegen unter 5 mg/l. Eine typische Zusammensetzung des Cobaltsulfids ist ebenfalls in Tabelle 1 gegeben. Das Gesamtausbringen an Cobalt in das Cobaltsulfid liegt bei über neunzig Prozent.

### 3.3. Fällung der Seltenen Erden

#### 3.3.1. Oxalatfällung

Im ersten Prozess wurden alle SEE gemeinsam durch eine leicht überstöchiometrische Zugabe von Oxalsäure ( $\beta = 1,2$ ) in die Lösung gefällt (Gleichung 3). Nach Filtration und Waschen ließ sich das Oxalat gemäß Gleichung 4 in ein Oxid umwandeln. Tabelle 2 zeigt eine typische Zusammensetzung eines solchen Mischoxides. Die Restkonzentration an SEE im Filtrat lag bei unter 20mg/l, die Gesamtausbeute an SEE lag zwischen 90 und 95 Prozent.

#### 3.3.2. Fraktionierte Fällung

Im zweiten Prozess wurden die SEE durch die in Kapitel 1.1.2 beschriebene fraktionierte Fällung grob in LSEE und SSEE getrennt. Dazu wurde dem Filtrat der Cobaltfällung in einem ersten Schritt Natriumsulfat ( $\beta = 1,4$  bezogen auf den Gesamtgehalt an SEE) zugegeben (Gleichung 1). Nach Filtration und Waschen wurden die Doppelsulfate mit heißer, konzentrierter Natronlauge in Hydroxide gemäß Gleichung 2 umgewandelt. Die im Filtrat verbliebenen SEE wurden wie oben beschrieben als Oxalate gefällt und durch Glühen in die Oxide überführt. Typische Zusammensetzungen der beiden Konzentrate sind ebenfalls in Tabelle 2 gegeben. Für eine bessere Vergleichbarkeit der Konzentrate wurden auch die Hydroxide durch Glühen in Oxide überführt.

## 4. Schlussfolgerungen und Ausblick

Die vorgestellten Prozesse stellen relativ einfache Wege dar, gemischte bzw. vortrennte Seltenerdkonzentrate guter Qualität zu erzeugen. Auch wenn mittels Fällungen keine vollständige Trennung in LSEE und SSEE möglich ist, kann mit Prozess 2 doch eine deutliche Vortrennung erreicht werden. Neben den SEE wird auch Cobalt in Form eines metallurgisch verwertbaren Konzentrates zurückgewonnen. Die Entwicklung der Prozesse ist im Labor- und kleinen Technikumsmaßstab (50 L Reaktoren) weitestgehend abgeschlossen, so dass sich bei ausreichender Verfügbarkeit von Magnetschrott als nächstes ein Scale up in den kleinen Produktionsmaßstab anschließen könnte.

Tabelle 2: Typische Zusammensetzungen der SEE-Konzentration gewonnen durch Oxalatfällung bzw. fraktionierte Fällung. Alle Konzentrate sind durch Glühen bei 900 Grad Celsius für eine bessere Vergleichbarkeit in die Oxide überführt worden. Die Oxide wurden als  $Dy_2O_3$ ,  $Nd_2O_3$ ,  $Pr_2O_3$ ,  $Tb_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $B_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $CoO$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $CuO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $MnO$ ,  $Na_2O$  und  $PbO$  berechnet.

	Einheit	Oxalatfällung		Fraktionierte Fällung			
		Elemente	Oxide	LSEO-Konzentrat		SSEO-Konzentrat	
				Elemente	Oxide	Elemente	Oxide
Dy	%	14,79	16,97	3,35	3,85	51,21	58,77
Nd	%	67,38	78,59	77,03	89,84	32,62	38,04
Pr	%	2,40	2,81	2,78	3,26	0,84	0,99
Tb	%	0,35	0,41	0,12	0,14	0,99	1,14
$\Sigma$ SEE/SEO	%	84,92	98,78	83,29	97,09	85,66	98,94
$\Sigma$ LSEE	%	69,78	81,40	79,81	93,10	33,46	39,03
$\Sigma$ SSEE	%	15,14	17,38	3,48	3,99	52,20	59,91
LSEE/SSEE		4,6	—	22,9	—	0,6	—
Al	ppm	< 2.000	< 3.778	2.020	3.817	< 2.000	3.778
B	ppm	< 250	< 804	< 250	< 804	< 250	< 804
Ca	ppm	< 500	< 699	< 500	< 699	< 500	< 699
Co	ppm	< 100	< 127	< 100	< 127	< 100	< 127
Cr	ppm	< 250	< 365	< 250	< 365	< 250	< 365
Cu	ppm	< 25	< 31	41	51	50	63
Fe	ppm	491	702	433	619	572	817
Mn	ppm	< 250	< 322	< 250	< 322	< 250	< 322
Na	ppm	978	1.318	8.566	11.547	1.096	1.478
Pb	ppm	< 25	< 27	< 25	< 27	< 25	< 27
$\Sigma$ Verunreinigungen	ppm	1.469	2.020	11.060	16.034	1.718	2.358
<b>Total</b>	<b>%</b>	<b>85,07</b>	<b>98,98</b>	<b>84,39</b>	<b>98,69</b>	<b>85,83</b>	<b>99,17</b>

Um wieder zu Seltenerdmetallen für die Produktion von neuen NdFeB-Magneten zu gelangen, müssen die SEE vor der Reduktion zumindest vollständig in LSEE und SSEE aufgetrennt werden. Dies ist zum einen aufgrund der unterschiedlichen Reduktionsverfahren notwendig (vgl. Kap. 1.1.3), zum anderen um die Magneteigenschaften wieder individuell einstellen zu können. Auch daran arbeitet der Lehrstuhl für Rohstoffaufbereitung und Recycling. Eine erste Abschätzung eines möglichen Trennprozesses mittels Solventextraktion findet sich in Elwert et al. [15]. Die Ergebnisse der Versuche zur Prozessvalidierung mit einer Mixer-Settler-Anlage im Labormaßstab werden voraussichtlich im Frühjahr 2014 veröffentlicht.

### 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 und sind, sowie den Projektpartnern für die sehr konstruktive Zusammenarbeit.

## 5. Literatur

- [1] McGill, I.: Rare Earth Elements. – In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry; Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005
- [2] Holleman, A. F.; Wiberg, E.; Wiberg, N.: Lehrbuch der Anorganischen Chemie: 102. Auflage. Berlin: de Gruyter Verlag, 2007
- [3] Gupta, C. K.; Krishnamurthy, N.: Extractive Metallurgy of Rare Earths; Boca Raton: CRC Press, 2005
- [4] Vacuumschmelze: Rare Earth Permanent Magnets Vacodym & Vacomax; product brochure. Hanau: 2012.
- [5] Hüdai, K.; Chapman, A.; Crichton, T.; Willis, P.; Morley, N.: Lanthanide Resources and Alternatives; Aylesbury. Oakdine Hollans Research & Consulting; 2010.
- [6] Graedel, T. E.: Recycling Rates of Metals – A Status Report. Paris: United Nations Environment Programme, 2011
- [7] Sonich-Mullin, C.: Rare Earth Elements: A Review of Production, Processing, Recycling and Associated Issues. Cincinnati: United States Environmental Protection Agency, 2012
- [8] Kruse, S.; Voßenkaul, D.; Friedrich, B.: Rückgewinnung von Seltenen Erden aus Elektronikschrotten am Beispiel von Festplatten. In: Thome-Kozmiensky, K. J.; Goldmann, D. (Hrsg.): Recycling und Rohstoffe, Band 6; Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2013
- [9] Luidold, S.; Poscher, A.; Kaindl, M.: Recycling von Seltenen Erden aus Sekundärrohstoffen. In: Thome-Kozmiensky, K. J.; Goldmann, D. (Hrsg.): Recycling und Rohstoffe, Band 6. Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2013
- [10] Dutrizac, J. E.; Monhemius, A. J.: Iron Control in Hydrometallurgy. Chichester: Ellis Horwood Limited, 1986
- [11] Gupta, C. K.; Mukherjee, T. K.: Hydrometallurgy in Extraction Processes: Vol. 2; Boca Raton: CRC Press, 1990
- [12] Hartinger, L.: Handbuch der Abwasser- und Recyclingtechnik für die metallverarbeitende Industrie: 2. Auflage. München: Hanser, 1991
- [13] Jandova, J.; Lisa, K.; Vu, H.; Vranka, F.: Separation of copper and cobalt-nickel sulphide concentrates during processing of manganese deep ocean nodules. In: Hydrometallurgy, 77. Amsterdam: Elsevier, S. 75-79, 2005
- [14] Lewis, A. E.: Review of metal sulphide precipitation. In: Hydrometallurgy, 104. Amsterdam Elsevier, S. 222-234, 2010
- [15] Elwert, T.; Goldmann, D.; Schmidt, F.; Stollmaier, R.: Hydrometallurgical Recycling of Sintered NdFeB Magnets. In: World of Metallurgy - Erzmetall, Band 66, No.4, S. 209-219, 2013



Die Deutsche Bibliothek – CIP-Einheitsaufnahme

**Recycling und Rohstoffe** – Band 7

Karl J. Thomé-Kozmiensky, Daniel Goldmann.

– Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2014

ISBN 978-3-944310-09-1

ISBN 978-3-944310-09-1 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 2014

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: Ginette Teske, Fabian Thiel, Janin Burbott, Cordula Müller,

Katrin Krüger

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.