



Montanuniversität Leoben – University of Leoben

Department Metallurgie – Department of Metallurgy

Nichteisenmetallurgie – Nonferrous Metallurgy



# MASTERARBEIT

Thema:

## **Rückgewinnung ausgewählter kritischer Rohstoffe aus einem hydrometallurgischen Magnet-Recyclingprozess**



Ersteller:

Oliver Alf, B.Sc.

Betreuer:

Priv.-Doz. Dipl.-Ing. Dr. mont. Stefan Luidold

Leoben, Oktober 2015

## **Rückgewinnung ausgewählter kritischer Rohstoffe aus einem hydrometallurgischen Magnet-Recyclingprozess**

Diese Masterarbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung eines hydrometallurgischen Magnet-Recyclingprozesses mit besonderem Augenmerk auf die Rückgewinnung kritischer Rohstoffe. Ziel ist es die Hauptelemente eines Permanentmagneten, wie z.B. Selten-Erd-Elemente, Schwermetalle und Bor, in wiederverwertbare Fraktionen zu trennen. Ein wichtiger Aspekt für eine industrielle Umsetzung spielt hierbei die Möglichkeit, das Lösungsmittel im Kreislauf führen zu können. Daher besteht die Aufgabe bei den einzelnen Versuchsschritten darin, den pH-Wert möglichst konstant im stark sauren Bereich halten zu können.

Zu Beginn der Masterarbeit ist die Basis für die Bearbeitung der Themenstellung zu schaffen, wobei auf die allgemeinen Eigenschaften, Anwendungen und Herstellrouten von Magneten eingegangen werden soll. Um ein Grundverständnis und einen Überblick zu bekommen, erfolgt im Weiteren eine umfangreiche Erläuterung aller relevanten Recyclingrouten von magnetischem Einsatzmaterial nach heutigem Stand.

In einem nasschemischen Labor sind die Versuchsreihen durchzuführen, um nachvollziehbare Aussagen über das Verhalten der Elemente und die Effektivität des Recyclingprozesses treffen zu können. Im Anschluss soll ein Ausblick über eine mögliche industrielle Umsetzbarkeit stattfinden.

Leoben, August 2014

# Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt, wörtlich und inhaltlich entnommene Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

---

Vorname Nachname

## STATUTORY DECLARATION

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources / resources and that I have explicitly marked all material which has been quoted either literally or by content from the used sources.

---

Given Name Last Name

Leoben, Oktober 2015

### *Kurzfassung*

Die Thematik der wirtschaftlichen Abhängigkeit Europas von China bei den Selten-Erd-Metallen (SEM) und einigen kritischen Rohstoffen ist Hintergrund dieser Diplomarbeit. Ausgehend von allgemeinen Eigenschaften und zeitlichen Entwicklungen soll die Bedeutsamkeit von Permanentmagneten verdeutlicht werden. Unterschiedliche Recyclingwege nach derzeitigem Stand der Technik vermitteln einen Überblick der Rückgewinnungsmöglichkeiten kritischer Elemente. Kern dieser Arbeit stellt die Untersuchung eines hydrometallurgischen Recyclingprozesses dar, welcher eine SEM- und Eisen-Nickel-Cobalt Entfernung aus NdFeB-Magneten umfasst. Die Durchführung von drei Kreisläufen für vier unterschiedliche Proben gibt Aufschluss über das Verhalten der Elemente während der jeweiligen Laugungs-, Fällungs- und Verdampfungsversuche. Der Einsatz von 32%iger Salzsäure in einem Säure-Feststoff-Verhältnis von fünf zu eins kristallisiert sich für eine vollständige Auflösung des Einsatzmaterials als erfolgreich heraus. Für SEM ist eine sehr hohe Ausbeute mit Oxalsäure möglich, während das Hauptelement Eisen keine vollständige Entfernung erfährt. Die Wiedergewinnung des kritischen Rohstoffes Bor im Nebenstrom benötigt eine Hebung des pH-Wertes mit Natrium- bzw. Kalziumhydroxid oder Zinkoxid. Dieser Behandlungsschritt ermöglicht, bedingt durch die Verminderung der Säurestärke, keine Weiterverwendung für einen anschließenden Laugungsprozess. Das durchgeführte Recyclingverfahren weist Vorteile, wie Trennung zwischen SEM und Schwermetallen, Verminderung der Reststoffe und des Säureverbrauchs und die Möglichkeit eines Kreislaufprozesses, auf und erlaubt einen optimalen Einsatz der gebildeten sekundären Rohstoffe in der primären Produktion.

### *Abstract*

The background of this master thesis includes the economic dependence of Europe from China on rare earth elements (REE) and other critical metals. Starting with the general properties and historic developments of REE, the importance of permanent magnets is illustrated. Furthermore, the most common recycling methods of these materials are described. The focus of this thesis includes the evaluation of a hydrometallurgical recycling process which comprises an iron-cobalt-nickel and a REE recovery from permanent magnets. The conduction of three process circles provides information about the chemical behaviour of the elements during leaching, precipitation and evaporation steps. For a complete dissolving of the input material 32 % hydrochloric acid in a liquid/solid ratio of five to one is required. The use of oxalic acid achieves a yield of 98 % however the complete removal of iron cannot be achieved. For the reduction of the critical element boron in the bypass, a rise of the pH-value is needed by adding sodium resp. calcium hydroxide or zinc oxide. Major advantages of this recycling process include the separation of REE and heavy metals, the reduction of waste products and acid consumption as well as the possibility of a closed-loop process.

---

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung.....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Stand des Wissens – Magnete .....</b>	<b>2</b>
2.1	Begriffserklärung .....	2
2.2	Bedeutung von Magneten.....	3
2.3	Zeitliche Entwicklung .....	4
2.4	Eigenschaften und Zusammensetzungen von NdFeB-Magneten.....	7
2.5	Anwendungen und Produktionszahlen von NdFeB-Magneten .....	12
2.6	Herstellungswege von NdFeB-Magneten.....	16
<b>3</b>	<b>Stand der Technik – mögliche Recyclingverfahren von NdFeB-Magneten.....</b>	<b>20</b>
3.1	Direktes Wiederverwenden.....	21
3.2	Wiederaufbereiten .....	21
3.3	Hydrometallurgische Verfahren.....	24
3.4	Pyrometallurgische Verfahren.....	33
<b>4</b>	<b>Versuchsdurchführung.....</b>	<b>36</b>
4.1	Ausgangslage.....	36
4.2	Herangehensweise .....	37
4.3	Möglichkeiten der Borentfernung .....	37
4.4	Recyclingzyklus zur Elementrückgewinnung aus NIB-Magneten .....	40
<b>5</b>	<b>Diskussion der Ergebnisse .....</b>	<b>51</b>
5.1	Möglichkeiten der Borentfernung .....	51
5.2	Recyclingzyklus zur Elementrückgewinnung aus NIB-Magneten .....	55
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>77</b>
<b>7</b>	<b>Literatur .....</b>	<b>80</b>

<b>8</b>	<b>Abkürzungsverzeichnis .....</b>	<b>87</b>
<b>9</b>	<b>Abbildungsverzeichnis .....</b>	<b>88</b>
<b>10</b>	<b>Tabellenverzeichnis .....</b>	<b>91</b>
<b>11</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>93</b>

# 1 Einleitung

Der gewaltige technologische Fortschritt in den letzten 20 Jahren hat enorme Auswirkungen auf Politik, Wirtschaft, Umwelt und Gesellschaft. Die Nachfrage nach möglichst energieeffizienten und „grünen“ Prozessen bei gleichzeitiger Kosteneinsparung steht in allen industriellen Branchen im Vordergrund. In diesem Zusammenhang ist die Rolle der Seltenen Erden einzuordnen, welche besonders in der Magnettechnik eine führende Position innehaben. Selten-Erd-Magnete (SEM) weisen sehr gute Eigenschaften in Bezug auf Energiedichte, Lebensdauer sowie Gewicht auf und finden bei Mobiltelefonen, Festplatten, Windturbinen und elektrischen Motoren Einsatz.

Die geopolitische Abhängigkeit von China auf dem SEM-Markt sowie die immer kürzere Lebensdauer elektronischer Geräte sind treibende Faktoren für die Realisierung eines industriellen Recyclingverfahrens zur Rückgewinnung der kritischen Rohstoffe. Die Verminderung der asiatischen Monopolstellung durch wirtschaftliche Verwertungstechnologien würde zu einer Stabilität des Preises, einer Reduktion der Versorgungsengpässe und Qualitätsgewährleistung führen. Dies wäre für die europäische Industrie von großer Bedeutung, da viele Teilgebiete von SEM abhängen. Die enorme Preiserhöhung im Jahr 2011 aufgrund der gestiegenen Nachfrage bei gleichgebliebenem Angebot wirkte sich auf einzelne Branchen stark aus.<sup>[1, 2]</sup>

Außerdem steht seit dem Jahr 2013 Bor in Boratverbindungen, welches ein Teil von NdFeB-Magneten ist, auf der Liste der kritischen Rohstoffe. Eine Aufbereitungsquote von unter einem Prozent in Europa lässt auf ein enormes Aufholpotenzial schließen.<sup>[3]</sup>

Diese Arbeit zielt darauf ab, einen grundsätzlichen Überblick bezüglich der Bedeutung von SEM-Magneten zu geben, unterschiedliche Möglichkeiten zur Wiedergewinnung kritischer Elemente aufzuzeigen und einen eigens durchgeführten Verfahrensablauf zu präsentieren. Zurzeit laufen unterschiedliche Forschungsarbeiten von direktem Wiedereinsetzen über pyro- bis zu hydrometallurgischen Aufbereitungsverfahren. Sehr selten erfolgt allerdings eine Betrachtung der bei den Prozessen anfallenden Reststoffe. In dieser Arbeit steht ein nasschemischer Recyclingweg im Fokus, welcher auf eine möglichst niedrige Abfallquote abzielt und wirtschaftliche Aspekte berücksichtigt.

## 2 Stand des Wissens – Magnete

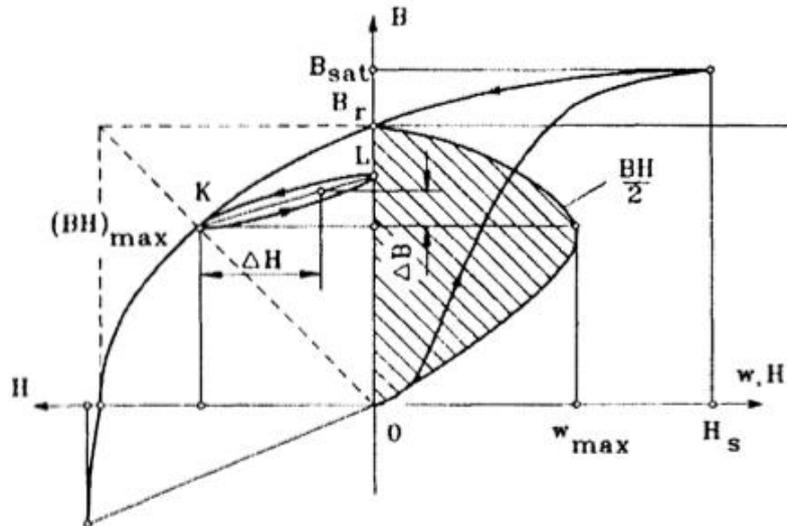
Ziel dieses Kapitels ist es, einen grundlegenden Überblick von der Thematik Magnete zu geben. Die Erklärung ausgewählter Begriffe dient dem besseren Verständnis. Die Wichtigkeit von magnetischen Anwendungen, ihre zeitliche Entwicklung, besonderen Eigenschaften und ausgewählte Herstellungswege geben dem Leser allgemeine Informationen.

### 2.1 Begriffserklärung

Grundlegend gibt es eine Differenzierung zwischen Permanentmagneten (PM) und weichmagnetischen Werkstoffen. Erstere erzeugen ein Magnetfeld in einem Luftspalt ohne Erregerwindung und Leistungsverlust. Externe elektrische Energie dient ausschließlich dazu, die Intensität des Magnetfeldes zu ändern, und nicht, um das Feld aufrechtzuerhalten. Anhand von Hysteresekurven, welche den Zusammenhang zwischen magnetischer Flussdichte ( $B$ ) und der Koerzitivfeldstärke ( $H_c$ ) aufzeigen, ist eine eindeutige Beschreibung von Permanentmagneten möglich, die üblicherweise eine sehr breite Schleife durchlaufen.<sup>[4]</sup> Weichmagnetische Werkstoffe besitzen im Gegensatz dazu eine sehr kleine Remanenz, weswegen die Bezeichnung „temporär“ zutrifft. Sie wirken als Ferromagneten bei Anlegen eines äußeren Feldes, indem sie es verstärken.<sup>[5]</sup>

Die Koerzitivfeldstärke beschreibt jene Kraft, welche für eine vollständige Entmagnetisierung einer ferromagnetischen Substanz nötig ist, so dass der Gesamtfluss verschwindet. Je höher die Koerzitivfeldstärke eines Magneten, desto eher behält er seine Magnetisierung bei Anwesenheit eines Gegenfeldes. Entmagnetisierung kann durch elektrische und magnetische Gegenfelder erfolgen, sowie durch erhöhte Einsatztemperaturen.<sup>[5]</sup>

Erfolgt eine Magnetisierung eines ferromagnetischen Materials durch ein äußeres Magnetfeld, bleibt bei Entfernung von diesem eine gewisse Magnetisierung vorhanden, welche durch die Hystereseschleife beschrieben ist. Der Grund dafür ist die Fähigkeit des Ferromagneten, seine mikroskopisch kleinen magnetisierten Domänen (Weiss-Bezirke) in Relation zu dem externen Magnetfeld auszurichten. Um diese Orientierung rückgängig zu machen, bedarf es ausreichender Energie. Eine Beschreibung dieses Effekts ermöglicht die Hystereskurve, welche in Abbildung 2-1 gezeigt ist.<sup>[6]</sup>

Abbildung 2-1: Darstellung der Hysteresekurve eines Permanentmagneten<sup>[4]</sup>

Die Entmagnetisierungskurve ist im 2. Quadranten (l.o.) dargestellt. Beim Anlegen einer negativen magnetischen Feldstärke ( $H$ ) erfolgt eine Reduktion der magnetischen Flussdichte ( $B$ ) im Magneten bis zum Punkt  $K$ . Sobald die entgegengesetzte Feldstärke entfernt wird, steigt  $B$  bis zum Punkt  $L$ . Somit führt das Einwirken von  $H$  zur Verminderung der magnetischen Remanenz des Materials. Solange die Flussdichte nicht unter den Wert von  $K$  fällt, ist dieser als PM zu klassifizieren.<sup>[4]</sup>

## 2.2 Bedeutung von Magneten

Die Vielfalt an unterschiedlichen Anwendungen, wie zum Beispiel in elektrischen Motoren, Windturbinen oder Festplatten bei jährlich wachsenden Produktionszahlen, verdeutlichen die Wichtigkeit von Magneten. Im Fokus der Entwicklungen stehen die Erhöhung der Lebensdauer und das effizientere Arbeiten.

Eine globale Thematik, die in den letzten Jahren große Aufmerksamkeit erfährt, ist die Umweltverschmutzung und der anthropogene Klimawandel. Kraftwerke mit fossilen Energieträgern verursachen einen Ausstoß an Treibhausgasen, welche in Erderwärmung und Bildung von saurem Regen resultieren. Die Substitution durch erneuerbare Energieträger stellt eine mögliche Lösung des Problems dar. Die Effizienzerhöhung von elektrischen Maschinen jeglicher Art, um Energieverluste zu minimieren, stellt eine weitere Möglichkeit dar. Hierbei kommen leistungsfähige Permanentmagneten ins Spiel. Als Beispiel ist ein Vergleich zwischen der USA und Japan möglich: Während letztere 50 % der  $\text{CO}_2$ -Emissionen der USA besitzen, haben sie nur 25 % weniger Bevölkerung. Dies ist unter anderem in den hochtechnologischen

Anwendungen begründet, bei denen Japan als Vorreiter gilt, wie zum Beispiel die hoch-effizienten öffentlichen Transportsysteme.<sup>[4, 7]</sup>

## 2.3 Zeitliche Entwicklung

Die zeitliche Entwicklung der elektrischen Maschinen und Motoren gibt einen guten Überblick von der Geschichte der Magneten. Mitte des 19. Jahrhunderts kamen zum ersten Mal Permanentmagnetensysteme zum Einsatz, welche aus Stahl oder Wolfram bestanden und sehr geringe Qualitätsmerkmale aufwiesen. Es behielten elektromagnetische Systeme bis zur Einführung des Alnico-Magneten im Jahre 1932 die Oberhand, welche allerdings nur für geringe Leistungsdichten einsetzbar waren, wie zum Beispiel Kommutatormotoren. Aus Kostengründen finden zurzeit Ferrit-Magnete, gegebenenfalls mit Barium und Strontium dotiert, bei diesen Motoren Einsatz. Im 20. Jahrhundert waren Asynchronmotoren auf Grund ihrer einfachen Herstellung und geringen Kosten am beliebtesten. Erst durch die Einführung von bürstenlosen Motoren erfolgte eine teilweise Substitution durch SEM-Magneten. Bei Applikationen, wo ein großes Leistungs-Masse-Verhältnis, hohe Effizienz und verbesserte dynamische Eigenschaften von Bedeutung sind, erfolgt zunehmend der Ersatz von Ferrit- bzw. Alnico-Magneten durch SEM-Magnete.<sup>[4, 8]</sup>

Eine grobe Einteilung der derzeit wichtigsten Permanentmagneten kann getroffen werden und lautet wie folgt:<sup>[4]</sup>

- Alnicos (Al, Ni, Co, Fe)
- Ferrite bzw. keramische Ferritmagnete, wie zum Beispiel Bariumferrit  $\text{BaO}_4 \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$  oder Strontiumferrit  $\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$
- SEM-Magnete, wie beispielsweise SmCo und NdFeB.

Alnico waren die ersten Permanentmagneten, die industriell zum Einsatz kamen und im Jahre 1937 teilweise Elektromagnete ersetzten. Vorteilhaft wirkten sich die große magnetische Remanenz, Flussdichte ( $B_r$ ), hohe Einsatztemperaturen bis zu 520 °C und der relativ geringe Temperaturkoeffizient von  $-0,02 \text{ \%}/^\circ\text{C}$  ( $B_r$ ) aus. Nachteilig sind die sehr geringe Koerzitivfeldstärke und das nicht-lineare Verhalten der Entmagnetisierungskurve. Dementsprechend ist eine relativ kleine negativ magnetische Flussdichte ( $H$ ) nötig, um diese zu entmagnetisieren. In den 1960er Jahren erfolgte eine weitgehende Substitution durch Ferritmagnete.<sup>[4]</sup> Diese besitzen eine relativ hohe Koerzitivfeldstärke, große elektrische Widerstände, wodurch wenige Verluste durch Wirbelströme auftreten, und einen relativ geringen Preis. Letzteres ist maßgeblich für den Erfolg von Ferritmagneten. Negativ wirken

sich die vergleichsweise geringe Remanenz, Flussdichte und der etwas höhere negative Temperaturkoeffizient von  $-0,20 \text{ \%}/^\circ\text{C}$  ( $B_r$ ) aus. Einsatztemperaturen von bis zu  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  sind möglich. Die Herstellung von Ferritmagneten erfolgt über pulvermetallurgische Prozesse.<sup>[4, 9]</sup> In den 1970er Jahren entstanden SEM-Magnete und eine rasche Verbreitung von  $\text{SmCo}_5$ -Materialien folgte. Diese zeichnen sich durch eine hohe magnetische Flussdichte, sowie Koerzitivfeldstärke, lineare Entmagnetisierungskurven, geringe Temperaturkoeffizienten von  $0,03 \text{ \%}/^\circ\text{C}$  ( $B_r$ ) und Einsatztemperaturen von bis zu  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  aus. Nachteilig ist der relativ hohe Preis im Vergleich zu NdFeB-Magneten. Die bislang letzte Revolution in der Permanentmagnettechnologie stellt die Entwicklung des NdFeB-Magneten durch das Unternehmen Sumitomo Special Metals, Japan im Jahre 1983 dar.<sup>[10]</sup> Diese weisen bessere magnetische Eigenschaften als  $\text{SmCo}_5$  auf. Außerdem ist die Verfügbarkeit von Neodym größer als von Samarium, was sich positiv auf den Preis auswirkt. Der größte Nachteil besteht in der begrenzten Einsatztemperatur von  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  bei einer Curie-Temperatur von  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ . Weiters besitzen NdFeB eine relativ hohe Korrosionsneigung. Daher erfordern diese eine spezielle Beschichtung, die entweder aus Harzen oder aus einer metallischen Legierung besteht.<sup>[4]</sup> Nähere Details dazu sind im Kapitel 2.4 zu finden.

NdFeB bestehen aus einer  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Matrixphase, die von Nd-angereicherten Korngrenzen umgeben ist und zusätzlich Elemente wie Dysprosium, Praseodym, Gadolinium, Terbium, Cobalt, Vanadium, Titan, Zirkonium, Molybdän und Niob enthalten.<sup>[1]</sup> Zusätzlich können sich an den Korngrenzen kleine Mengen an Kupfer, Aluminium oder Gallium befinden. Teilweise dient Dysprosium als Substitution von Neodym in kleinen Mengen, um die Temperaturstabilität gegen Entmagnetisierung zu erhöhen und somit die möglichen Einsatzgebiete auszuweiten. Beispielsweise enthalten die Permanentmagneten von Elektromotoren, Generatoren und Windturbinen bis zu 9 % Dysprosium. Seit Jahren gibt es keinen bahnbrechenden Durchbruch zur Erhöhung der Remanenz. Zurzeit sind Untersuchungen zum Thema „Nanocomposites“ mit Fokus auf die Textur von Permanentmagneten und auf die Kombination zwischen harten und weichen Phasen im Gange.<sup>[11, 12]</sup>

Das Energieprodukt stellt das Hauptmerkmal für die Leistung eines Permanentmagneten dar: 1 Megagauss-Oestered (MGOe) für Stahl, 3 MGOe für hexagonale Ferrite und Alnicos und 56 MGOe für NdFeB-Magnete, wie Abbildung 2-2 zeigt.<sup>[11]</sup> Die letzte fundamentale Erneuerung war die Einführung von Permanentmagneten auf SEM-Basis.

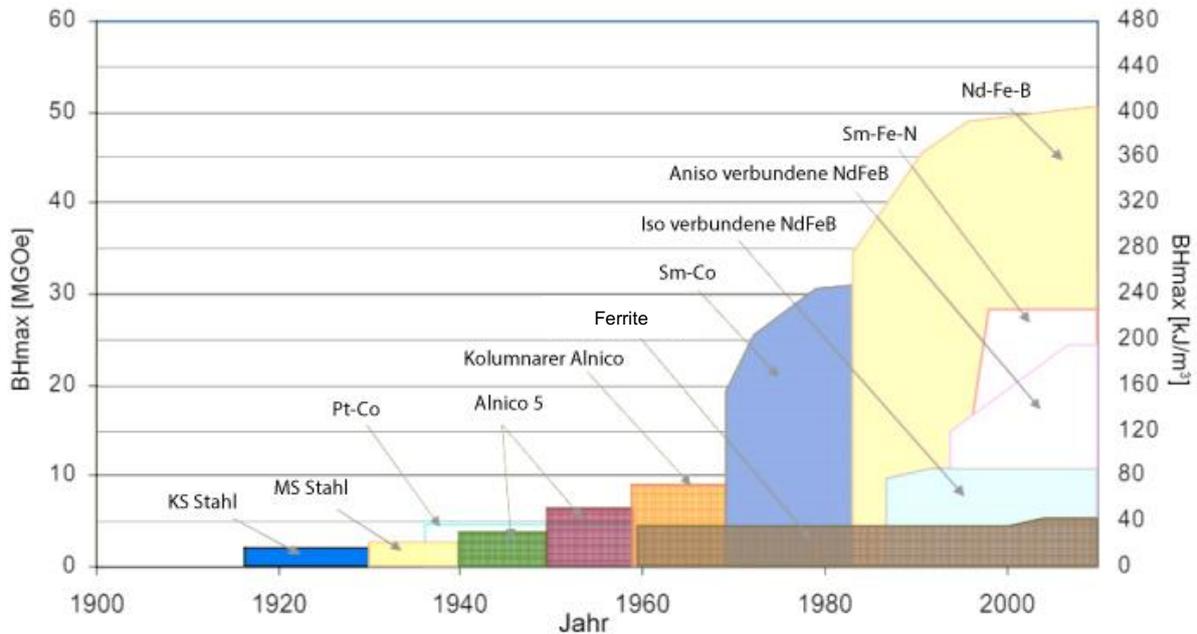


Abbildung 2-2: Änderung der magnetischen Eigenschaften über die zeitliche Entwicklung von Permanentmagneten<sup>[13]</sup>

Der in Abbildung 2-2 beschriebene KS Stahl („Kichiei Sumitomo“) ist der erste entwickelte Permanentmagnet von Hr. Kotaro Honda (1917). Tokushichi Mishima hat im Jahr 1932 den MK Stahl („Mitsujima ka magnetic“) entwickelt, welcher eine zwei- bis dreifach höhere Koerzitivkraft aufwies und als Vorläufer für den AlCoNi-Magneten galt.<sup>[14]</sup>

Die Verbesserung der Herstell- und Fertigungsverfahren von gesinterten NdFeB-Magneten ermöglicht es, sowohl mechanische als auch magnetische Eigenschaften zu verbessern. Besonders für Sensoren und Mikro-Motoren ist eine sehr hohe Energiedichte bei geringem Gewicht bzw. Volumen nötig. Eine Steigerung der remanenten Polarisation ( $J_R$ ) und der reversiblen Permeabilität ( $\mu_{rev}$ ) resultiert in einer Optimierung des maximalen Energieproduktes ( $(BH)_{max}$ ), wobei eine Abhängigkeit von der Kristallorientierung, der theoretischen Dichte, Temperatur und Sättigungspolarisation besteht. Rodewald et. al.<sup>[15]</sup> beschreiben, dass maximale Energiedichten von 56,7 MGOe möglich sind, wobei der Einsatz von technischen Rohstoffen ohne Verunreinigungen, das kontinuierliche Arbeiten unter Schutzgas und ein geeignetes Herstellverfahren nötig sind. Weitere Details befinden sich in Kapitel 2.6.

Die laufenden Entwicklungen auf dem Gebiet des Korrosionsverhaltens von NdFeB-Magneten unterstreichen die Bedeutung der chemischen Stabilität unter realen Arbeitsbedingungen.<sup>[16]</sup> In den kommenden Jahren bahnt sich keine grundlegende Revolution von Permanentmagneten an, viel mehr liegt der Fokus auf der Verbesserung von magnetischen,

mechanischen und chemischen Eigenschaften, sowie der Substitution von SEM, wie im nachfolgenden Punkt 2.4 beschrieben ist.<sup>[17]</sup>

## 2.4 Eigenschaften und Zusammensetzungen von NdFeB-Magneten

Durch immer höhere Anforderungen an elektronische Geräte steigt gleichermaßen der Anspruch bezüglich leistungsfähigeren Magneten. Die Leistungsfähigkeit ist von magnetischen, wie Energiedichte, Remanenz und Koerzitivfeldstärke, mechanischen, wie theoretische Dichte und Festigkeit, sowie chemischen Eigenschaften, wie Korrosionsbeständigkeit und Temperaturstabilität, abhängig. Das folgende Kapitel erläutert die Einflussgrößen dieser Eigenschaften.

Trotz der sehr guten magnetischen Eigenschaften von NdFeB-Magneten sind sie nicht universell einsetzbar. Die Gründe dafür liegen in der geringen Temperaturstabilität gegen Entmagnetisierung, der hohen Oxidationsanfälligkeit und dem einhergehenden Verlust der magnetischen und mechanischen Eigenschaften. Letzteres ist auf deren mikroskopisch mehrphasigen Aufbau zurückzuführen.<sup>[18]</sup>

Übliche NdFeB-Magnete bestehen aus drei Phasen: 85 Vol.-%  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  ( $\Phi$ ), 3 Vol.-%  $\text{Nd}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$  ( $\eta$ ) und 12 Vol.-% an Nd angereicherten Korngrenzen. Die  $\eta$ -Phase, welche sich auch als Bor angereicherte Phase verstehen lässt, bildet eine elektrochemische Verbindung mit der Korngrenze, welche anodisch in Bezug auf die  $\Phi$ -Hauptphase wirkt (siehe Abbildung 2-3).<sup>[19]</sup>

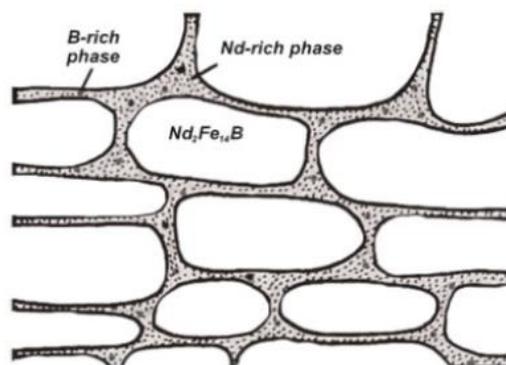


Abbildung 2-3: Schematische Darstellung der Mikrostruktur eines NdFeB-Magneten<sup>[19]</sup>

Der zwischen den Phasen bestehende Potenzialunterschied verursacht eine galvanische Korrosion.<sup>[20]</sup> Daraus entsteht eine Anreicherung von Korrosionsprodukten an den Korngrenzen, welches in einem Auseinanderbrechen des Werkstoffes resultiert (siehe Abbildung 2-4).<sup>[21]</sup>

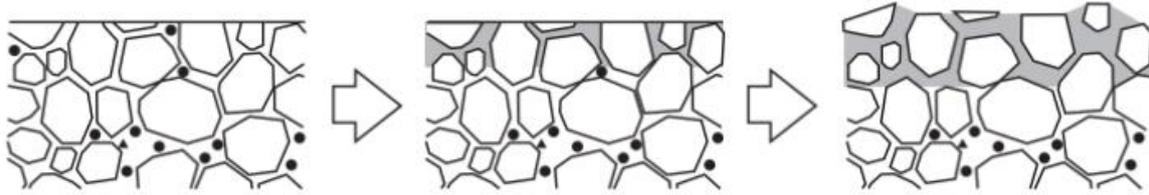


Abbildung 2-4: Illustration des Korrosionsmechanismus

In der linken Darstellung der Abbildung 2-4 sind die primären Phasen und Korngrenzen zu erkennen. Die Illustration in der Mitte gibt die Korrosion an der Oberfläche wieder, wobei  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - und  $\text{H}_2\text{O}$ -Produkte sowie  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  und  $\text{Nd}(\text{OH})_3$  an den Korngrenzen entstehen. Im rechten Bild ist die Auflösung der Oberfläche und der Mikrostruktur dargestellt.<sup>[22]</sup>

Ein weiterer Mechanismus, der das Versagen des Magneten beschleunigt, ist die wasserstoffinduzierte Korrosion. Der bei der Oxidation entstehende Wasserstoff kann in das Material gelangen und an Keimstellen, welche vor allem Korngrenzen darstellen, Hydride bilden, womit Rissbildung und mechanische Instabilität stattfinden.<sup>[23]</sup> Yan et al.<sup>[20]</sup> spricht von dem „Negative Harris Effect“, wobei Luftfeuchtigkeit auf dem Magneten kondensiert, Wasserstoff in das Innere diffundiert und sich Neodymoxide und -hydride bilden. Der dadurch entstehende Volumenzuwachs führt zu einem Auseinanderbrechen der Körner. Dieser Mechanismus wird bei der Wasserstoff-Zerkleinerung, die unter Kapitel 3.2 beschrieben ist, ausgenutzt.

Aussagen über den Einfluss der Dichte auf das Korrosionsverhalten sind möglich. Bei Vergrößerung dieser nimmt die Absorptionsneigung zur Wasserstoffaufnahme ab und erhöht somit die Oxidationsresistenz. Daher ist die erzielbare Dichte bei der Herstellung von gesinterten Magneten ein wichtiger Faktor.<sup>[20]</sup>

Es gibt zwei verschiedene Möglichkeiten das chemische Verhalten der Magnete zu verbessern. Einerseits lässt sich durch Legierungszusätze das anfällige Verhalten positiv beeinflussen, wobei allerdings die Gefahr einer negativen Orientierung der Kristalle besteht.<sup>[24]</sup> Durch Legierungselemente wie Co, Cr, Cu, Al, Si und Ga ändert sich andererseits die chemische Zusammensetzung und somit die Oxidationsempfindlichkeit der Nd-angereicherten Korngrenzen, da dies zu einer Erhöhung des Reduktionspotenzials führt.<sup>[23]</sup> Beispiele möglicher Zusammensetzungen von NdFeB-Magneten sind in Tabelle 2-1 angegeben.

Tabelle 2-1: Mögliche Zusammensetzung eines NdFeB-Magneten (Gew.-%)<sup>[18, 24, 25, 26]</sup>

Fe	Nd	B	Pr	Dy	Al	Co	Si	Cu	Nb
60,9	28,6	1		2,1	3,8	1,3	1,4	0,2	0,7
58,90	27,56	0,97		2,02	3,39	1,19	1,35	0,20	0,43
67,5	29,5	1		1,1	0,4			0,1	0,4
62-69	23-25	1	0,05-5	3,5-5	<1	0-10	<1	<1	

Cobalt ist ein sehr häufiges Legierungselement bei NdFeB-Magneten, da es sowohl die Korrosionsbeständigkeit erhöht<sup>[24]</sup> als auch die Sättigungsmagnetisierung und die Curie-

Temperatur steigert und somit den Einsatz bei erhöhten Temperaturen erlaubt. Außerdem verringert Co den negativen Temperaturkoeffizienten.<sup>[28]</sup>

Die teilweise Substitution von Neodym durch Dysprosium führt zu einer Erhöhung der intrinsischen Koerzitivfeldstärke und somit zur besseren Resistenz gegenüber Entmagnetisierung. Negative Effekte treten durch die Reduktion der Energiedichte und Remanenzpolarisation auf, da der Ersatz von Nd durch Dy die Bildung einer  $Dy_2Fe_{14}B$ -Phase bedingt, welche eine größere Anisotropie als die ursprüngliche Matrix-Phase besitzt.<sup>[29]</sup> Praseodym als weiteres SE-Legierungselement bewirkt ebenfalls positive magnetische Effekte, wie beispielsweise eine Erhöhung der Energiedichte und Remanenz.<sup>[30]</sup>

Außerdem wirkt sich Dy positiv auf das Erstarrungsverhalten bei der Herstellung der Magnete aus, da eine feinere Kornstruktur erzielt und somit Oberflächendefekte verhindert werden<sup>[29]</sup>. Zusätzlich ist die Hinzugabe von Niob möglich, um eine Abschwächung der Remanenz zu verhindern und eine weitere Steigerung der Korrosionsbeständigkeit zu gewährleisten. Gehalte von 1 % Dy und 1,5 % Nb erzielen optimale Eigenschaften.<sup>[31]</sup> Ähnliche Auswirkungen wie Dy besitzt Terbium, welches allerdings aufgrund der geringen Verfügbarkeit und des hohen Preises wenig Einsatz findet. Dessen Hauptvorteil besteht in der geringeren Reduktion der Remanenz im Vergleich zu Dy.<sup>[32]</sup>

Ein weiteres Element, das die Eigenschaften von Magneten positiv beeinflusst, stellt Gallium dar. Bei Zugabe von 0,5 % Ga erhöht sich die Koerzitivfeldstärke sehr stark, da es die harte  $Nd_2Fe_{14}B$ -Matrix durch das unmagnetische Element aufbricht, Fe ersetzt und ein gewisses anisotropes Verhalten bewirkt. Des Weiteren erhöht Ga die thermische Stabilität und setzt die Potenzialdifferenz zwischen den mit Ga und Nd angereicherten Korngrenzen und der Matrix herunter. Eine Kombination aus Dy, Ga und Co als Zulegierung zu NdFeB-Magneten verbindet die positiven Eigenschaften der Legierungselemente.<sup>[29]</sup>

Während der Deformation erhöht die Anwesenheit von Zink die Koerzitivität und die Energiedichte, weil durch eine Verlangsamung des Kornwachstums und eine Verminderung der nicht-orientierten Felder stattfinden. Die zugegebene Menge an Zn liegt im Bereich von 0,5 %.<sup>[33]</sup>

Neben Legierungselementen kann die Korrosionsresistenz ebenfalls durch Beschichtung erhöht werden. Dies findet zurzeit vermehrt Popularität, was zu einer großen Palette an unterschiedlichen Systemen führt, wie metallische, organische, keramische und mehrschichtige Überzüge. Den größten Anteil unter den Beschichtungen stellt die Mehrlagen-Beschichtung Nickel-Kupfer-Nickel dar, deren Produktion sich durch Galvanotechnik kostengünstig gestaltet. Sehr gute Eigenschaften besitzen keramische Schutzschichten, welche aber aufgrund ihrer komplexen Herstellung durch Abscheidung aus der Gasphase enorme Kosten verursachen und deswegen momentan wirtschaftlich nicht umsetzbar sind.<sup>[34]</sup>

Generell ist zwischen beschützenden, kathodischen und opfernden, anodischen

Beschichtungen zu unterscheiden. Beispiele für kathodischen Schutz sind Ni, Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni-P, Ni-P-TiO<sub>2</sub>, Ni-Co, Ni-Cu-Ni und TiN-Systeme. Als anodische Legierungen kommen jene Elemente in Frage, die ein geringeres Reduktionspotenzial als das Substrat haben, wie zum Beispiel Al, Al-Ti, Zn oder Zn-Cr.<sup>[25, 35, 36, 37, 38, 39]</sup>

Da der Einsatz von Ni-Cu-Ni-Systemen umfangreiche Verbreitung findet, erfolgt eine detaillierte Beschreibung dieser Beschichtung. Auf weitere Überzüge wird nur kurz eingegangen bzw. verwiesen. Die drei-phasige Zusammensetzung besteht aus einer inneren Nickel- (45 µm), einer mittleren Kupfer- (12 µm) und einer äußeren Nickel-Schicht (12 µm). Dieser Verbund weist eine Beständigkeit gegenüber Chlorid-Ionen auf, wohingegen Sulfid-Ionen eine Auflösung der äußeren Nickelschicht verursachen und zur Bildung von Cu-Fe-Korrosionsprodukten führen.<sup>[40]</sup>

Häufig dient eine einfache Nickelschicht als Korrosionsschutz für NdFeB-Magneten. Durch die Zugabe von Elementen, wie beispielsweise Cobalt, können die Dichtigkeit der Schutzschicht und die Korrosionsbeständigkeit erhöht und Unregelmäßigkeiten vermieden werden.<sup>[41]</sup>

Außerdem besteht die Möglichkeit, eine Konversationsbeschichtung als Vorbehandlung für die nachfolgende Schutzschicht aufzutragen. Dies erhöht besonders in defekten Regionen die Korrosionsbeständigkeit. Aufgrund der toxischen Eigenschaften von Chromat-Schichten erfolgt die Substitution durch phosphatierende Überzüge. Ein weiterer Vorteil ist die durch die Konversationsbeschichtung bedingte Erhöhung der Adhäsion zwischen Magnet und metallischem Überzug.<sup>[18]</sup>

Isotahdon et al.<sup>[34]</sup> vergleichen in ihrem Bericht die Nickel- und Zinn-Beschichtungen in Bezug auf ihren Korrosionsschutz für NdFeB-Magneten. Es kristallisiert sich heraus, dass der Nickelüberzug bessere Eigenschaften in einem korrosiven Medium bei schwankenden Temperaturen aufweist. Allerdings bildet Ni mit dem magnetischen Substrat eine stärkere galvanische Bindung, welche in einer Korrosionsanfälligkeit resultiert. Weiters besitzt die Zinnbeschichtung eine stärkere Bindungskraft zum Magneten, die ein Ablösen erschwert.

Ding et al.<sup>[25]</sup> beschreiben eine Aluminium-Mangan-Beschichtung, deren Herstellungsweg über die Galvanotechnik führt. Verbesserungen erzielt diese Zusammensetzung in Bezug auf die Härte (bis zu 5,4 GPa) sowie ihre geringe Korrosionsraten, da die amorphe Al-Mn-Schicht eine anodische Protektion aufweist und keinen Einfluss auf die Kristallorientierung besitzt.<sup>[35]</sup>

Die Hauptfunktion von Magneten ist das Bereitstellen eines magnetischen Flusses, wofür eine möglichst hohe Sättigungsmagnetisierung ( $M_s$ ) und eine entsprechende Koerzitivfeldstärke  $H_c$  nötig sind. Berechnen lässt sich dieser über die Gleichung  $J_s = \mu_o \cdot M_s$ , wobei  $\mu_o$  die magnetische Permeabilität beschreibt.

Um die magnetische Härte zu beschreiben, bedient man sich der intrinsischen und der normalen bzw. technischen Koerzitivfeldstärke. Für konstante Arbeitsbedingungen ist eine lineare Induktionskurve (B) erforderlich. Dies erfordert, dass Magnete eine weit höhere

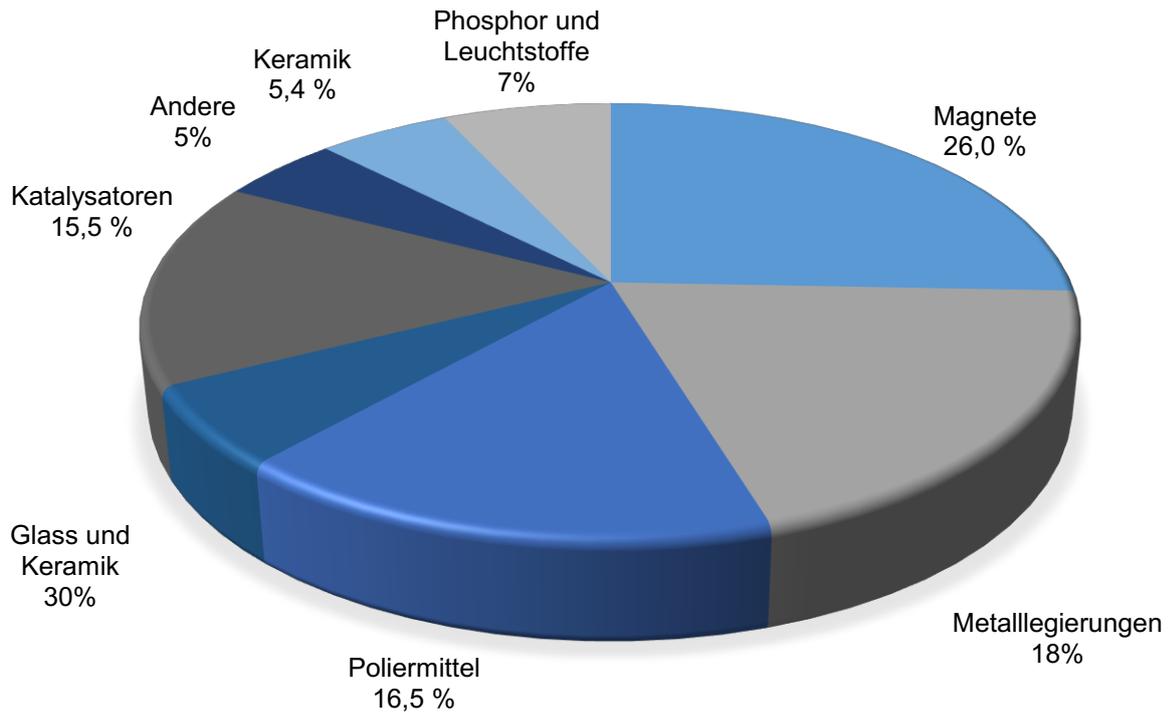


## 2.5 Anwendungen und Produktionszahlen von NdFeB-Magneten

Der NdFeB-Markt ist stark wachsend, seit dem Beginn im Jahr 1983 stieg er von 1000 t Produktionsvolumen auf 64.000 t im Jahr 2008. Ein enormes Wachstum verzeichnete ebenfalls der Markt für Seltene Erden, wo das Volumen von SEO von 2008 bis 2012 auf 120.000 t kletterte.<sup>[45]</sup> 97 % der weltweiten Produktion finden in China statt, was eine gewisse Abhängigkeit anderer Staaten nach sich zieht.<sup>[13]</sup>

Bezogen auf den wirtschaftlichen Wert umfasst der größte Teil (37 %) der weltweiten SEM-Verarbeitung die Magnetproduktion. Zurzeit befinden sich vier unterschiedliche Magnetzusammensetzungen auf dem Markt, wobei NdFeB ungefähr zwei Drittel entspricht (62 %). Ferritmagnete haben einen Anteil von zirka einem Drittel (34 %) aller produzierten Magnete, die einerseits schlechtere magnetische Eigenschaften besitzen, andererseits aber leicht zu produzieren und sehr billig sind (5 \$/kg). Im Vergleich dazu weisen NdFeB-Magnete mit einem Verkaufspreis von mittlerweile fast 200 \$/kg (Stand 2015) einen 40-fach höheren Preis auf, da hauptsächlich Neodym und Praseodym (mittlerer Preis) und Dysprosium und Terbium (hohe Kosten) zum Einsatz kommen. 3 % der Magnetproduktion nehmen SmCo-Magnete und 1 % Alnico-Magnete ein. Das gesamte Marktvolumen umfasst 11 Milliarden \$/a. (Stand 2010). In Bezug auf das Gewicht haben Ferritmagnete bei energienahen Anwendungen den größten Anteil, obwohl die Energiedichte um 90 % geringer ist als jene von NdFeB-Magneten. Die jährliche Verwendung von Ferritmagneten umfasst 433.000 Tonnen, jene von NdFeB 68.000 Tonnen.<sup>[11, 46, 47]</sup>

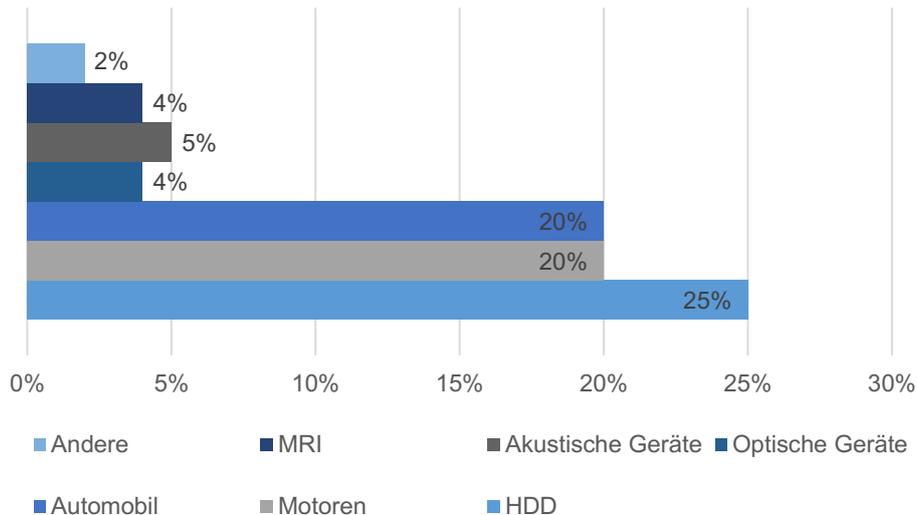
Die Abbildung 2-6 zeigt die jährlichen Produktionsvolumina von Seltenen-Erden-Oxiden (SEO) in Anwendungsgebiete unterteilt. Beim Vergleich der beiden Diagramme ist zu erkennen, dass bei Leuchtstoffen vermehrt teure SEM zum Einsatz kommen, wie zum Beispiel Europium und Terbium. Die derzeitigen Preise der SEM sind in Tabelle 2-2 gezeigt.

Abbildung 2-6: Globales Produktionsvolumen von SEO pro Jahr (Stand 2013)<sup>[86]</sup>Tabelle 2-2: Aktuelle Preise der reinen SEM in \$/kg (Jänner 2015)<sup>[48]</sup>

Nd	Pr	Dy	Tb	Sa	Eu	Ce	La	Y
83	150	470	830	25	1000	10	9,5	60

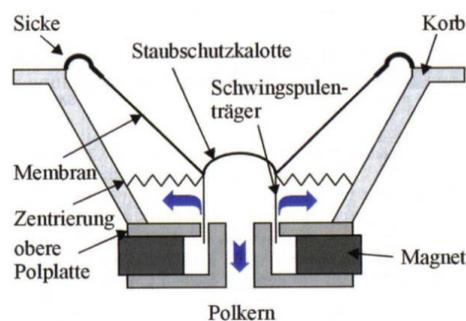
Die Entwicklung neuer Technologien setzt verstärkt auf Miniaturisierung und Effizienzsteigerung. Umfasste eine Computerdiskette im Jahr 1984 ein Speichervolumen von 10 MB und besaß Suchzeiten von 60 ms, so entsprechen externe Festplatten mit Kapazitäten von wenigen hundert Gigabyte bis zu einigen Terrabyte und Suchdauern von 8 bis 12 ms heute dem Standard. Diese Entwicklungen sind zu einem erheblichen Teil den enormen Verbesserungen der Magneten in den letzten Jahren zu verdanken.<sup>[11]</sup>

Aufgrund ihrer hervorragenden Eigenschaften finden NdFeB-Magnete Verwendung in miniaturisierten Anwendungen wie Lautsprechern und Festplatten Verwendung. Weitere wichtige Applikationen sind Motoren und Generatoren, sowie magnetische Heber, Separatoren oder Kühlungen für die industrielle Anwendung. Eine Übersicht über von den wichtigsten Einsatzgebieten ist in Abbildung 2-7 grafisch dargestellt.

Abbildung 2-7: Prozentuelle Verteilung der NdFeB-Anwendungen<sup>[49]</sup>

Unter Elektronikkleingeräten sind in diesem Zusammenhang vor allem kleine Lautsprecher, wie sie beispielsweise in Mobiltelefonen zur Anwendung kommen, und Hard Disk Drives (HDDs) zu verstehen. Es gibt zwei unterschiedliche Technologien bei den Festplatten, einerseits HDDs mit „voice-coil-motor“ (VCM), welche NdFeB-Magnete enthalten, und andererseits „solid-state drive“ (SSD), die ohne Magneten auskommen. Der Anstieg der SSD-Technologie könnte eine Reduktion der NdFeB in Festplatten verursachen.<sup>[32]</sup>

Kara et al.<sup>[49]</sup> geben an, dass ungefähr ein Drittel aller NdFeB-Magnete in die Herstellung von HDDs geht und 10 % in die Produktion akustischer und optischer Applikationen. Die Aufgabe des Permanentmagneten bei Lautsprechern ist die Umwandlung der elektrischen in akustische Signale mittels einer stromdurchflossenen Schwingspule. Durch die Anwesenheit des Permanentmagneten entsteht ein Magnetfeld und die beweglich montierte Spule erfährt eine An- oder Abstoßung und bringt die Membran zum Schwingen, wie Abbildung 2-8 darstellt.<sup>[50]</sup>

Abbildung 2-8: Schematische Darstellung der Funktionsweise eines Lautsprechers<sup>[50]</sup>

Ein weiteres Hauptanwendungsgebiet, das in den letzten Jahren enormen Zuwachs verzeichnen konnte und dem in der Zukunft großes Wachstumspotenzial zugesprochen wird,

sind Permanentmagnetmotoren, wobei neben NdFeB- auch Ferrit- und SmCo-Magnete in Verwendung sind. Diese finden in der Motortechnik einen großen Anwendungsbereich, der sich über einen weiten Leistungsbereich erstreckt - Motoren von wenigen Milliwatt über einige hundert Kilowatt bis in den Megawatt-Bereich.<sup>[4, 51]</sup>

Bei Hybridmotoren findet großteils eine Substitution von Neodym durch Dysprosium statt, um eine konstante Koerzitivfeldstärke bei erhöhten Einsatztemperaturen zu gewährleisten. Hierbei ist die verringerte Energiedichte ein Nachteil, welche durch die antiparallele Kopplung zwischen Dysprosium und Eisen in der  $(\text{Nd,Dy})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Phase und aufgrund der geringen Menge an Dy verursacht wird. Zusätzlich liegt der Preis von Dy ungefähr acht Mal höher als jener von Nd.<sup>[11]</sup>

Der Permanentmagneteinsatz bei der Herstellung elektrischer Maschinen bietet folgende Vorteile:<sup>[4]</sup>

- Da es keine elektromagnetische Feldanregung gibt, findet keine Energieabsorption statt, woraus eine Erhöhung der Effizienz resultiert.
- Höhere Leistungs- und Drehmomentdichte als bei elektromagnetischer Anregung
- Motoren besitzen eine bessere dynamische Leistungsfähigkeit, gewährleistet durch den größeren magnetischen Fluss im Luftspalt
- Einfachere Herstellung und Wartung
- Geringere Preise für einige Applikationen

Neben Elektro- bzw. Hybridautos spielen NdFeB-Magnete eine sehr wichtige Rolle bei Windturbinen, wobei drei unterschiedliche Technologien vorhanden sind. Neben NdFeB-Magneten, die bei Windkraftwerken einen Marktanteil von 14 % haben, gibt es den Trend in Richtung „High Temperature Superconductor“ Rotoren (HTS), bei denen eine Substitution von Neodym durch Yttrium stattfindet. Es sind unterschiedliche Prognosen vorhanden, welches Gewicht an NdFeB-Magneten pro MW eingesetzt wird, die von 400 kg bis 667 kg reichen.<sup>[32,52]</sup>

Eine sehr junge Anwendung mit Zukunftspotenzial stellt das magnetische Kühlen dar, das auf dem Prinzip des magnetisch-kalorischen Effektes beruht. Es besteht die Möglichkeit, reversible Ent- bzw. Magnetisierungsprozesse auszunutzen, um eine Temperaturänderung des magnetischen Materials zu erreichen und somit eine Energieeinsparung von 50-60 % zu erzielen. Mögliche Anwendungen sind industrielles Kühlen, Kühlschränke oder Klimaanlage.<sup>[32, 53]</sup>

Zusammenfassend ist in Tabelle 2-3 ein Überblick von NdFeB-Anwendungen gegeben.

Tabelle 2-3: Überblick von NdFeB-Anwendungen<sup>[12, 54]</sup>

<b>Anwendungen</b>	<b>Besonderheiten</b>	<b>Trend</b>
Automobil (kleine Magnete für Motoren und Elektronik, bürstenlose DC-Motoren)		Stabil
Handys (Lautsprecher, Mikrofon)		Stabil
Computer Equipment (HDDs, Kühler)		Stabil
Konsum Elektronik (Haushaltsgeräte, Rasierer, Uhren)		Stabil
Industrie-Ausstattung und Automation (magnetische Kühlsysteme, Pumpen, Servomotoren)	Mittlerer Dy-Gehalt	Steigend
Elektrische Motoren für E-Autos und E-Bikes	Hoher Dy-Gehalt	Stabil bis steigend, abhängig von wirtschaftlicher Entwicklung
Wind-Turbinen		Stabil bis steigend, abhängig von dem Technologiefortschritt
Medizinische Geräte (MRI)		Steigend

## 2.6 Herstellungswege von NdFeB-Magneten

Zum besseren Verständnis erfolgt zunächst eine kurze Erklärung der Materialzustände „isotrop“ und „anisotrop“, um im Anschluss typische Herstellungswege gesinterter NdFeB-Magnete zu beschreiben.

Bei anisotropen Magneten gibt es Vorzugsrichtungen für eine Magnetisierung. Isotrope Magnete besitzen statistisch verteilte magnetische Momente und können in beliebiger Richtung magnetisiert werden, wobei nur jene Kristalle eine Magnetisierung erfahren, welche in die entsprechende Richtung ausgerichtet sind (siehe Abbildung 2-9). Als Folge ist beispielsweise beim anisotropen Ferrit die Remanenz zweimal und das Energieprodukt  $(B \cdot H)_{\max}$  viermal so groß wie beim isotropen Ferrit.<sup>[55]</sup>

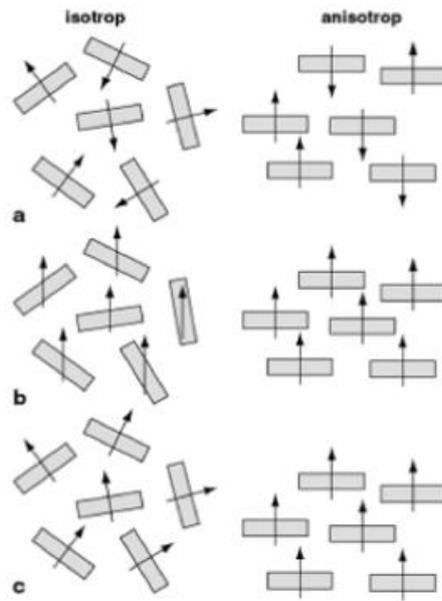


Abbildung 2-9: Bariumferrit mit nicht ausgerichteten und ausgerichteten Kristallen (**a** entmagnetisierte Zustand, **b** Zustand in einem sättigendem Feld, **c** Zustand nach Sättigung ohne äußeres Feld)<sup>[55]</sup>

Beim Herstellungsverfahren von NdFeB erfolgt eine Unterscheidung anhand der Mikrostruktur zwischen nano- und mikrokristallinen Magneten. Bei ersteren kommt das „melt spinning ribbon“ Verfahren zum Einsatz, bei welchem das Material eine rasche Kühlung erfährt. Der Abguss findet auf einem Band, dem sogenannten „ribbon“, statt, um anschließend sehr geringe Korngrößen durch Zerkleinerungsverfahren zu erhalten. Danach erfolgt entweder eine chemische Verbindung mittels einem Bindemittel oder Warmverformung. Alternativ sind Verfahren wie Atomisierung oder HDDR (hydrogen-disproportionation-desorption-recombination) möglich. Ein minimaler Einsatz des chemischen Bindemittels ist notwendig, um eine maximale Energiedichte zu erzielen, unter der Voraussetzung ausreichender mechanischer Stabilität.<sup>[54, 56]</sup>

Mikroskopische Magnete auf der anderen Seite verfolgen den traditionellen pulvermetallurgischen Herstellungsweg. Aufgrund der hohen Reaktivität und Oxidationsempfindlichkeit der SEM erfolgt das Umschmelzen unter Vakuum oder Inertgasatmosphäre. In Abgussblöcken erstarren die Magnete in einem polykristallinen Gefüge, wobei die magnetischen Momente isotrop ausgerichtet sind. Um anisotrope Eigenschaften zu erzielen, bedarf es einer pulvermetallurgischen Herstellung. Die isotrop erstarrten Gussblöcke erfahren eine Zerkleinerung über mehrere Brechstufen oder Wasserstoffversprödung mit nachfolgender Mahlung in Fließbett-Gegenstrahlmühlen, so dass ein Legierungspulver mit mittlerer Teilchengröße zwischen 3 und 5  $\mu\text{m}$  entsteht, das sich gut in einem Magnetfeld ausrichten lässt. Li et al.<sup>[57]</sup> beschreiben die Möglichkeit, Pulver mit geringer Koerzitivkraft über einen Magnetscheider abzutrennen, um so eine optimale Qualität für die Magnete zu gewährleisten.<sup>[15, 54]</sup>

Es besteht die Möglichkeit, unterschiedliche Pressverfahren zu verwenden, um die parallele Ausrichtung der magnetischen Momente zu stabilisieren. Für das Umformverfahren kann der Einsatz von Schmiermitteln helfen die Oberfläche glatt zu halten und die Reibung zu reduzieren.<sup>[15, 54, 57]</sup>

### **2.6.1 Isostatisches Pressen**

Durch das sogenannte kalt-isostatische Pressen (CIP: cold isostatic pressing) erfolgt die Herstellung hochremanenter Magnetblöcke, bei der die Ausrichtung der Magnete erhalten bleibt. Beim nachfolgenden Sintern bei Temperaturen zwischen 1000 °C und 1200 °C und Verweilzeiten von 30–60 Minuten können einzelne Fraktionen mittels Trennscheiben separiert werden, wobei eine theoretische Dichte von 98 % erzielt wird. Anschließend erfolgt eine Wärmebehandlung zur Verbesserung der Mikrostruktur und somit einer Erhöhung der intrinsischen Koerzitivfeldstärke. Weiters erfahren die Magnete eine Oberflächenbehandlung, die einerseits eine planare Oberfläche durch Schleifen und andererseits eine Beschichtung zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit zum Ziel hat. Abschließend erfolgt die Magnetisierung, wobei die externen magnetischen Felder zwischen 1000 und 4000 kA/m groß sind.<sup>[4, 15]</sup>

### **2.6.2 Formteilpressen im Axialfeld**

Das Legierungspulver erfährt in einer Matrizenform eine einachsige Verdichtung durch einen Pressstempel, wobei die Orientierung der Kristalle gestört und eine Reduktion der Remanenz von 6–8 % erzielt wird. Das in der Matrizenform befindliche Pulver steht in Wechselwirkung mit einem zur Pressrichtung parallel ausgerichteten Magnetfeld. Anwendungen dieser Art von Magneten sind vor allem bei Antrieben zu finden, wo besondere Anforderungen an die maximale Einsatztemperatur sowie an das Vermögen gegen Entmagnetisierung bestehen.<sup>[15]</sup>

### **2.6.3 Formteilpressen im Transversalfeld**

Das Formteilpressen im Transversalfeld ist der Verfahrensweise des Pressens im Axialfeld sehr ähnlich. Durch eine fadenförmige Anordnung der Teilchen lässt sich eine etwas höhere Remanenz erzielen.<sup>[15]</sup>

### **2.6.4 Isostatisches Pressen in elastischen Formen**

Beim „Rubber Isostatic Pressing“ (RIP) befindet sich das Legierungspulver in einer elastischen Pressform. Durch Magnetfeldpulse richten sich die Kristalle in Magnetisierungsrichtung aus. Danach erfolgt ein axiales Verpressen, wobei die magnetische Orientierung aufgrund der

elastischen Form wenig gestört wird. Besondere Vorteile des RIP-Verfahrens sind die mögliche Formvielfalt der Magnete, Schmier- und Bindemittelsparung und relativ geringe Kosten. Ein schematischer Verfahrensablauf ist in Abbildung 2-10 gegeben.<sup>[15, 58, 59]</sup>

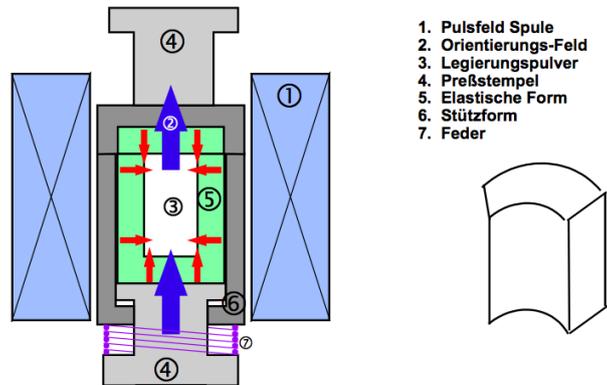


Abbildung 2-10: Formteilpressen mit elastischen Formen<sup>[15]</sup>

Die grundlegenden Prozessschritte zur Herstellung gesinterter NdFeB-Magnete stellt die folgende Abbildung 2-11 dar.

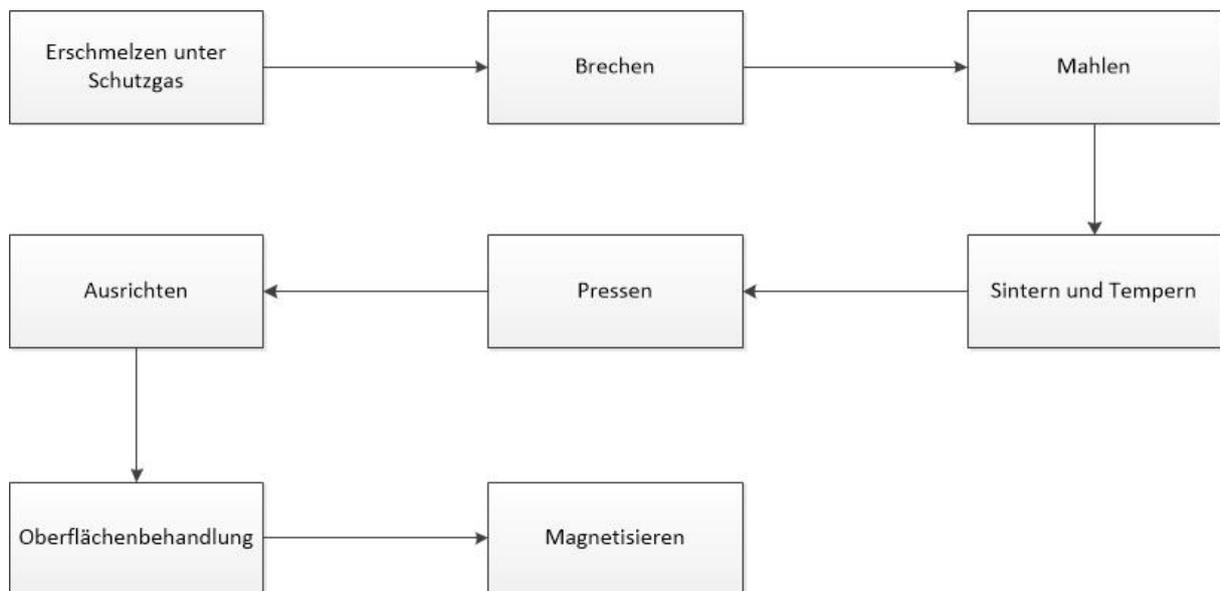


Abbildung 2-11: Grundlegender Verfahrensablauf zur Herstellung gesinterter Permanentmagneten

### 3 Stand der Technik – mögliche Recyclingverfahren von NdFeB-Magneten

Durch die steigende Verwendung von NdFeB-Magneten ist es notwendig, Verfahren zur Rückgewinnung kritischer Rohstoffe zu entwickeln. Eine grobe Einteilung nach Verwertungsarten lautet wie folgt:<sup>[12]</sup>

- Direktes Wiederverwenden
- Aufbereitung von Magnetschrott
- Hydrometallurgische Verfahren
- Pyrometallurgische Verfahren
- Weitere Recyclingmöglichkeiten

Eine sehr große Herausforderung beim Recycling von Magneten bildet ihre Zugänglichkeit. Da es keine gesonderten Sammelstellen gibt, ist es oftmals schwierig, eine Trennung vom restlichen Elektronikschrott durchzuführen.

Für Ausgangsmaterialien lässt sich eine Differenzierung zwischen

- Spänen, die direkt bei der Produktion oder Weiterverarbeitung anfallen,
- kleinen Magneten, beispielsweise aus HDDs,
- und großen Magneten aus Windturbinen oder Elektroautos

vornehmen.

Die Abbildung 3-1 zeigt einen schematischen Überblick von den verschiedenen Recyclingrouten der NdFeB-Magneten.

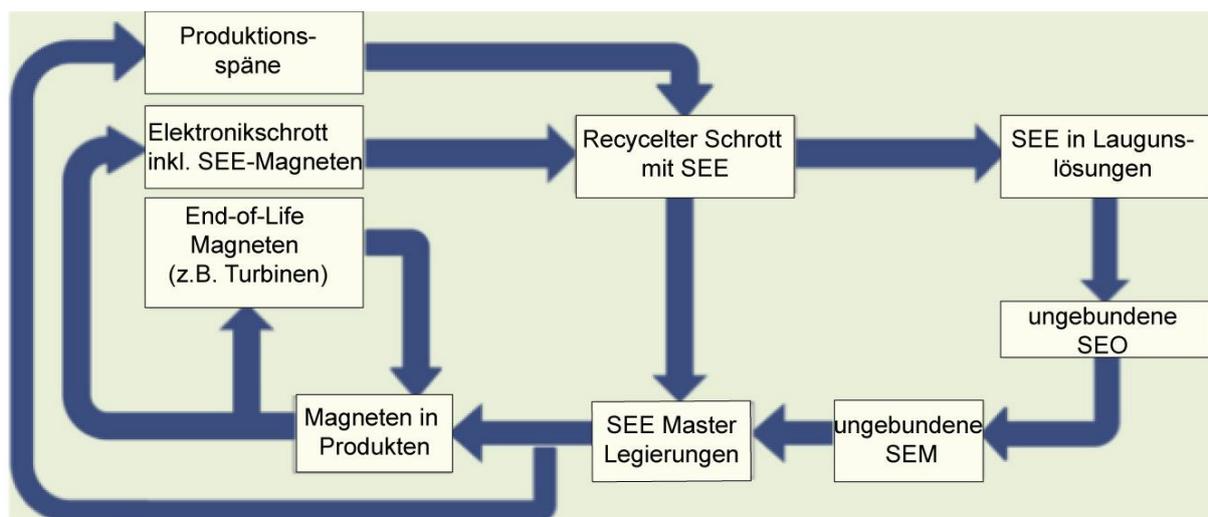


Abbildung 3-1: Vereinfachte Darstellung verschiedener Verwertungsrouten von Magneten<sup>[12]</sup>

Der Fokus in dieser Arbeit liegt auf dem hydrometallurgischen Aufarbeitungsweg. Die weiteren Recyclingrouten sind wegen der Vollständigkeit überblicksmäßig angeführt.

### 3.1 Direktes Wiederverwenden

Das direkte Wiedereinsetzen von Magneten ist nur sehr begrenzt möglich, da zum einen magnetische Eigenschaften mit dem Anstieg der Einsatzzeit sinken und zum anderen meist keine Zugänglichkeit vorliegt. Binnemans et al.<sup>[12]</sup> schreiben in ihrer Übersicht, dass sich nur sehr große Magnete für ein direktes Wiederverwenden eignen, wie sie beispielsweise in Elektromotoren und Windkraftturbinen vorkommen. Aufgrund deren langer Lebensdauer sind zurzeit keine großen Mengen vorhanden, die wiedereinsatzbar sind. Vorteil dieses Recyclingweges ist die Einsparung von Reststoffen und Energie.<sup>[60]</sup>

### 3.2 Wiederaufbereiten

Eine mögliche Recyclingroute stellt die Wiederaufarbeitung dar, bei dem verbrauchte Magnete eine Zerkleinerung, Neumagnetisierung und Formgebung erfahren. Dadurch besteht die Möglichkeit eines energieeffizienten Verwertungsverfahrens ohne zusätzliche Reststoffproduktion. Besonders die Magnete der HDDs eignen sich für diese Methode. Ein Großteil der Festplatten erfährt heutzutage eine Zerkleinerung über einen Schredder, wodurch SEM aufgrund ihres spröden Charakters brechen, an der Eisenfraktion anhaften und somit von den restlichen Verunreinigungen schwierig zu trennen sind. Die Möglichkeit einer vorzeitigen Entfernung besteht in einer vorgeschalteten Entmagnetisierung bei 300 °C. Allerdings bietet dies die Gefahr einer Furan- und Dioxinbildung aufgrund des teilweise vorhandenen Bindemittels. Ein Aufbereitungsverfahren hat Hitachi Ltd.<sup>[61]</sup> herausgebracht, welches das Ziel hat, die Schrauben über eine Trommeleinheit zu lockern, die Magnete aus dem Verbund zu lösen und über einen optischen Trennprozess restliche Bestandteile der HDDs abzutrennen.<sup>[12]</sup>

Eine sehr gängige Möglichkeit der Wiederaufbereitung von NdFeB-Materialien ist die Wasserstoffzerkleinerung (HD). Diese beruht auf der hohen chemischen Affinität der Magnete zu H<sub>2</sub>, welche bei Temperaturen unter 500 K zu einer hydrierten Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>BH<sub>x</sub>-Struktur führt und bei über 800 K eine Disproportionierungsreaktion unter Bildung einer NdH<sub>y</sub> verursacht (x und y sind Funktionen vom H<sub>2</sub>-Druck).<sup>[62]</sup>

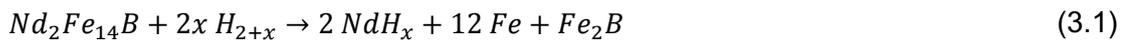
Zakotnik et al.<sup>[63]</sup> beschreiben eine Methode zur Wasserstoffzerkleinerung von gesinterten Magneten. Zunächst hat eine lokale Entfernung der Beschichtung zu erfolgen, um ein Eindringen des Wasserstoffes zu ermöglichen. Der Überzug weist geringere Tendenzen zur

H<sub>2</sub>-Bindung auf und bleibt in Flocken zurück. Die Behandlung mit dem Reaktivgas läuft unter ansonsten inerten Atmosphären ab, um eine Sauerstoffaufnahme der SEM zu verhindern. Durch die Anwesenheit von Wasserstoff nimmt die intrinsische Koerzitivkraft ab, wodurch es einer weiteren Behandlung des Pulvers bedarf. Folgende Prozessrouten sind möglich:<sup>[63]</sup>

- Vakuumentgasung zur Entfernung des H<sub>2</sub> – Ausrichten – Binden – Beschichten
- Vakuumentgasung – Ausrichten – Pressen
- HDDR (Wasserstoffdisproportionierung, Desorption, Rekombination) – Binden oder Pressen
- Zerkleinern – Ausrichten – Vakuumsintern

Letztere Methode dient zur kostengünstigen Wiederverwendung unter Inkaufnahme qualitativ niederwertiger Eigenschaften.

Zaktonik et al. <sup>[63]</sup> verwenden als Ausgangsmaterial nickelüberzogene NdFeB-Stücke, welche anfangs händisch von deren Schutz befreit werden. In einem Stahliegel unter einem H<sub>2</sub>-Partialdruck von 1 bar erfährt das Material eine Hydrierung und die sogenannte Disproportionierung (siehe Gleichung (3.1), und anschließend eine Abkühlung unter Argon, um eine Oxidation zu vermeiden.



Durch Anlegen von Vakuum (10<sup>-5</sup> bar) bei 700 °C läuft die H<sub>2</sub>-Desorption ab. Dies hat zum Ziel die intrinsische Koerzitivität und Remanenz zu erhöhen, indem eine Verminderung der weichen Phase stattfindet. Diese Struktur, bestehend aus freiem Eisen an den Korngrenzen, verursacht ein Herabsetzen der Remanenzmagnetisierung (B<sub>r</sub>), welche durch die entsprechende Wärmebehandlung reduziert werden kann, indem eine Bindung des Fe mit Nd erfolgt, was der Rekombination entspricht. In Abbildung 3-2 sind mögliche Prozessparameter dargestellt.<sup>[64, 65]</sup>

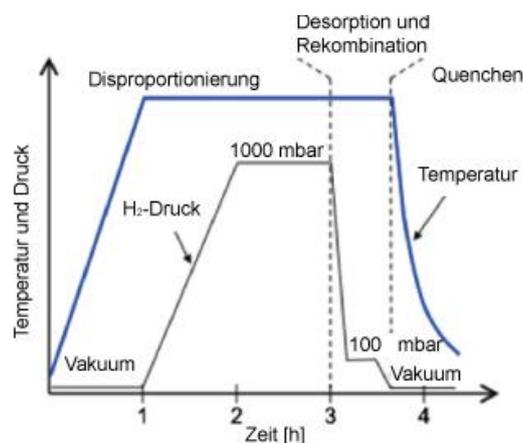


Abbildung 3-2: Schematische Darstellung der Temperatur- und Druckverläufe während des HDDR-Prozesses<sup>[64]</sup>

Sepehri-Amin et al.<sup>[66]</sup> haben Untersuchungen zur Mikrostruktur durchgeführt und festgestellt, dass die entstehenden Fe<sub>2</sub>B-Phasen Gedächtnisstrukturen besitzen, die vom ursprünglichen Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B-Gefüge abhängen. Als Resultat erfahren die wiederhergestellten Phasen die ursprüngliche magnetische Orientierung (siehe Abbildung 3-3). Die Rekombination von freiem Eisen und Neodym findet an der Grenzschicht zwischen NdH<sub>x</sub>/Fe<sub>2</sub>B statt, wobei die Gedächtnisstruktur der Fe<sub>2</sub>B-Phasen und ihre Auswirkungen zeigen.

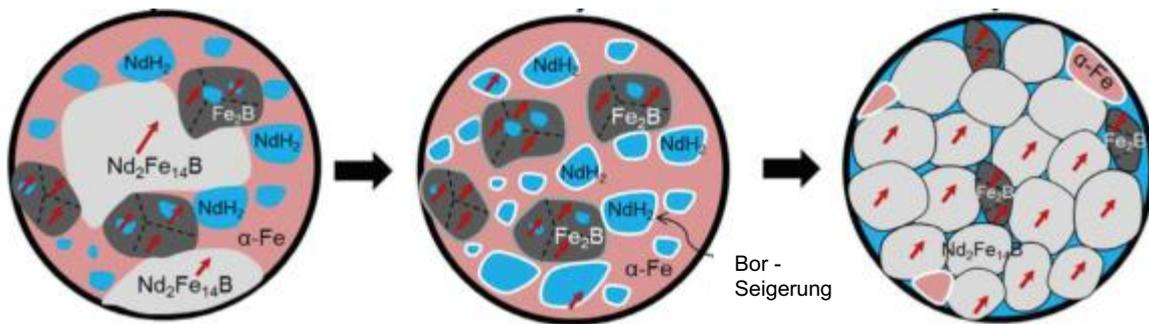


Abbildung 3-3: Mikrostruktur eines NdFeB-Magneten während und nach der Wasserstoffzerkleinerung sowie bei der Desorption und Rekombination (v.l.n.r.)<sup>[66]</sup>

Die magnetische Ausrichtung in einem extern angelegten Feld ist der nächste Schritt. Unter Inertatmosphäre getrocknetes Pulver dient als Ausgangsmaterial für das isostatische Vakuumverpressen. Durch dieses Verfahren besteht die Möglichkeit, 75 % der ursprünglichen maximalen intrinsischen Koerzitivkraft zu erreichen. Eine entsprechende Verbesserung lässt sich mittels einer Erhöhung der Korngröße auf durchschnittlich 500 µm erzielen, welche eine Adaption der HD-Prozessbedingungen oder einen nachfolgenden Siebschritt verlangt. In einer weiteren Veröffentlichung begründen Zakotnik et al.<sup>[67]</sup> die gesamte Verminderung der Koerzitivität mit entmagnetisierenden Effekten während der Temperaturbehandlung und auftretender Oberflächenkorrosionseffekten durch Anwesenheit von geringen Mengen an Luftsauerstoff.

Die kostengünstigere Methode sieht vor, das HD-behandelte Pulver zu trocknen, auszurichten und unter Vakuum zu sintern. Optimale Parameter sind eine Mahldauer von 24 Stunden und Vakuumsintern bei 1080 °C für eine Stunde. Für die magnetischen Eigenschaften ist die erzielbare Dichte ausschlaggebend, welche mit steigender Korngröße abnimmt.<sup>[67]</sup>

In weiteren Experimenten erfolgt das Hintereinanderschalten mehrerer Zyklen. Nach vier Abläufen nehmen die Dichte und somit die magnetischen Eigenschaften ab. Das Einschleusen von 1 % Neodymhydrid aus dem ersten Kreislauf hat zum Ziel, diese Qualitätsdefizite auszugleichen. Für einen industriellen Einsatz hat eine Aufbereitung des Abgases zu erfolgen. Hierzug kann eine Polymerelektrolytbrennstoffzelle (PEM-Zelle) zur Energieausnutzung Einsatz finden. Ein grundlegender Verfahrensablauf ist in Abbildung 3-4 gezeigt.<sup>[68]</sup>

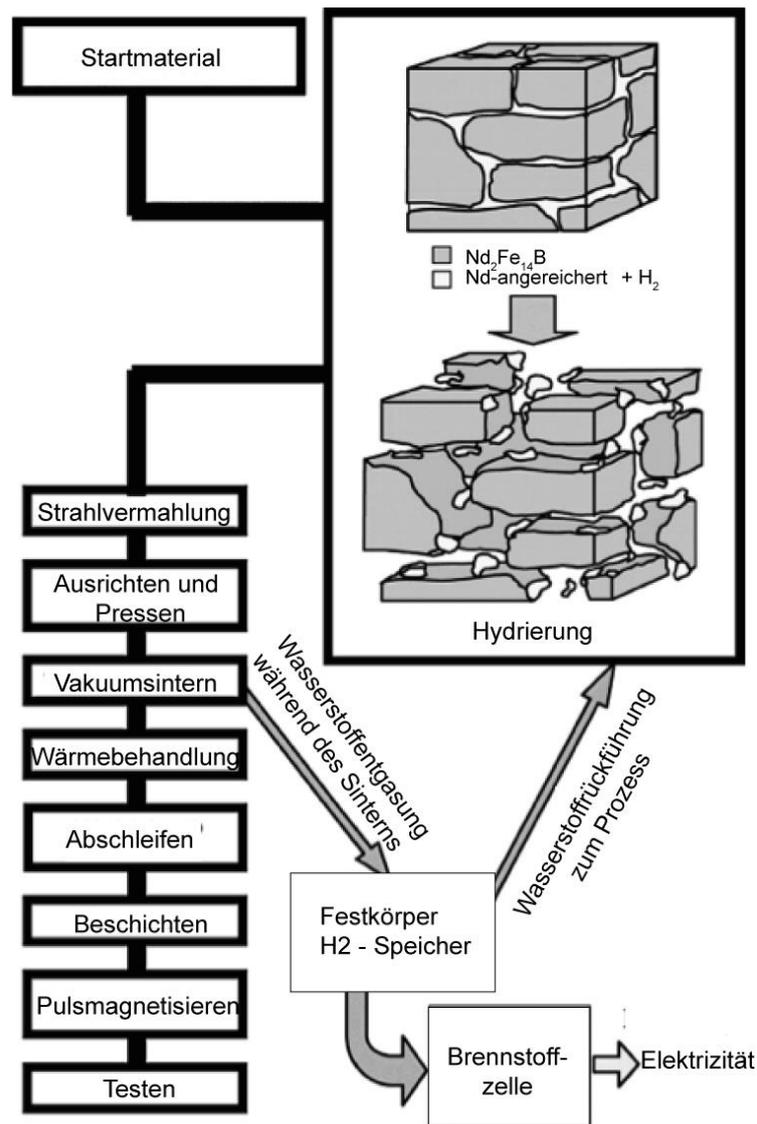


Abbildung 3-4: Ablauf einer Recyclingroute zur Herstellung gesinterter NdFeB-Magnete<sup>[68]</sup>

### 3.3 Hydrometallurgische Verfahren

Das Prinzip der hydrometallurgischen Aufbereitung von Magneten beinhaltet das Auflösen mithilfe von starken Säuren und das selektive Ausfällen der SEM sowie der restlichen Metalle. Die ersten Verfahren fanden Anwendung für SmCo-Magnete, bei denen eine Rückgewinnung der SEM leichter ist, da sie nur Samarium als einziges SEM enthalten. Aufgrund der Verdrängung durch NdFeB stieg die Bedeutung an neuen Recyclingrouten.<sup>[12]</sup>

In Tabelle 3-1 sind die standardisierten freien Bildungsenergien der einzelnen Lösungsreaktionen von Neodym dargestellt. Die stark negativen Werte zeigen, dass eine hohe Reaktivität und ein großes Lösungsvermögen in wässrigen Lösungen bestehen. Analoge Aussagen sind über Dysprosium und Praseodym zu treffen.<sup>[26]</sup>

Tabelle 3-1: Berechnete freie Bildungsenergien und Standardreduktionspotenziale bei 298 K[26]

Reaktion	$\Delta G$ [kJ/mol]	$E^\circ$ [V]
$Nd \leftrightarrow Nd^{3+} + 3e^-$	+671,6	+2,32
$Nd + 3H_2O \leftrightarrow Nd(OH)_3 + 3H^+ + 3e^-$	+563,3	+1,94
$Nd^{3+} + 3H_2O \leftrightarrow Nd(OH)_3 + 3H^+$	+108,3	

Da es viele verschiedene hydrometallurgische Möglichkeiten gibt, erfolgt eine Einteilung der Verfahren nach Laugungsmittel. In Verwendung sind:

- Schwefelsäure (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)
- Salzsäure (HCl)
- Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>)

Zusätzlich besteht die Möglichkeit mehrere Säuren gleichzeitig zu verwenden.

### 3.3.1 Schwefelsäure

Die ersten Überlegungen zum Recycling von NdFeB-Magneten mittels Schwefelsäure kamen von Lyman and Palmer im Jahre 1993. Bei deren Prozessroute ist der Einsatz unterschiedlicher Stückgrößen und Beschichtungen ohne vorgeschaltete Behandlung möglich. Durch eine Laugungsdauer von 24 h und einem pH-Wert von 1 erfolgt eine vollständige Auflösung der Magneten, wobei eine Verkürzung der Verweildauer durch Zerkleinerung des Einsatzstoffes möglich wäre. Die größte Problematik bildet das vorzeitige Ausfällen von Eisenhydroxid (Fe(OH)<sub>3</sub>), das bei einer Erhöhung des pH-Wertes auf 3 erfolgt. Ein Schwefelsäure-Magnetgewicht-Verhältnis von 2:1 ist dabei nötig.

Die Ausfällung der SEM läuft durch Bildung eines Neodym-Natrium-Sulfat-Doppel-Salzes ( $Nd_2(SO_4)_3 \cdot Na_2SO_4 \cdot 6H_2O$ ) ab, indem die Zugabe von Natriumhydroxid (NaOH) und somit ein Anheben des pH-Wertes auf 1,5 erfolgt. Dadurch lässt sich eine Ausbeute von 95 % Neodym erzielen. Außerdem ermöglicht die Zugabe von Ammoniumhydroxid (NH<sub>4</sub>OH) die Bildung eines Neodym-Ammonium-Sulfat-Doppel-Salzes ( $Nd_2 \cdot (NH_4)_2(SO_4)_4 \cdot 8H_2O$ ), wobei lediglich eine 70%ige Neodym-Abscheidung stattfindet. Weiters erlaubt die Zugabe von Kaliumhydroxid (KOH) eine Neodym-Salz-Fällung bei schlechter Ausbeute.<sup>[56]</sup>

Eine weitere Möglichkeit einer SEM-Fällung besteht in der Verwendung eines Fluorides, welches eine sehr selektive Niederschlagsbildung für Neodym (NdF<sub>3</sub>) im Vergleich zu Eisen darstellt. Allerdings besteht die Problematik in der Komplexität des Filterns, da dieses Fällungsprodukt geleeartig ausfällt.<sup>[56]</sup> Deshalb bedarf es einer Versetzung des bereits gefällten Sulfat-Rückstands mit Flusssäure (HF) in einem Verhältnis von 1,43 Teilen HF und 1 Teil Sulfat-Niederschlag, um NdF<sub>3</sub> als Ausgangsverbindung für weitere Verarbeitungen zu erstellen. Zu beachten ist, dass die Anwesenheit von Natrium die Ausbeute von Neodym senkt. Alternativ erfolgt die Umwandlung des Sulfates in einen oxidischen Rückstand durch das Einsetzen von Oxalsäure in einem Verhältnis von 0,72, bezogen auf das sulfatische

Fällungsprodukt. Einen Vorteil der Überführung der Rückstände in eine oxidische oder fluoridische Form stellt die leichte thermische Weiterverarbeitung zur Rückgewinnung der SEM dar.<sup>[12, 56]</sup>

Der nächste Prozessschritt umfasst die Ausfällung des gelösten Eisens aus der verbleibenden Lauge in Form von Jarosit ( $MFe_3 \cdot (SO_4)_2 \cdot (OH)_6$ ), wobei M für  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $NH_4^+$  oder  $Ag^+$  steht. Die Reaktion läuft bei 90 °C und einer Haltezeit von 6 h ausreichend ab. Die Zugabe von Natriumsulfat ( $Na_2SO_4$ ), Wasserstoffperoxid ( $H_2O_2$ ) und das Aufblasen von Sauerstoff ermöglichen eine Oxidation von Fe(II) zu Fe(III) und ein Anheben des pH-Wertes, welcher für eine Jarositfällung einen optimalen Parameter darstellt. Das entstehende Fällungsprodukt kann in der Pigmentherstellung oder als Eisenchlorid ( $FeCl_3$ ) durch Laugung mit HCl in der Wasserreinigungs-Industrie eingesetzt werden.<sup>[56]</sup>

Das beschriebene Verfahren weist eine effektive jedoch aufgrund der langen Dauer der einzelnen Schritte keine effiziente Arbeitsweise auf. Außerdem ist die Bildung nicht weiterverwendbarer Reststoffe nachteilig zu betrachten.<sup>[12]</sup> Das vollständige Flussdiagramm wird in folgender Abbildung 3-5 dargestellt.

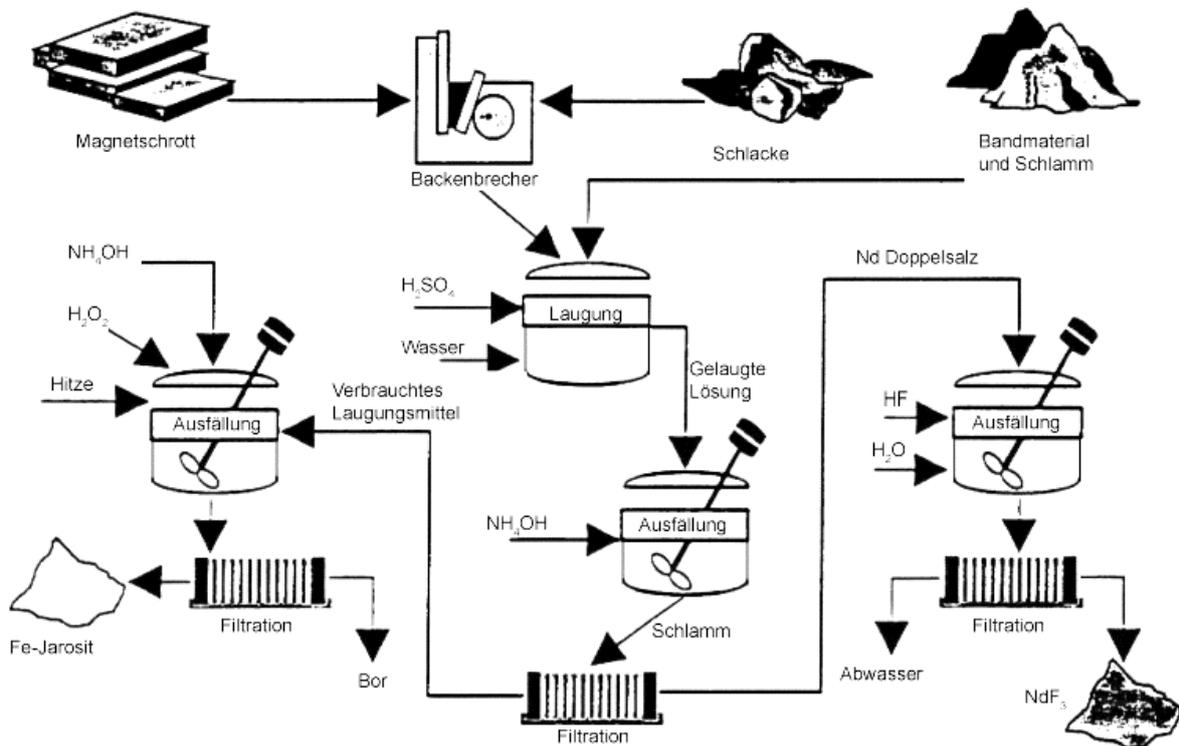


Abbildung 3-5: Flowsheet des schwefelsauren Recyclingprozesses nach Lyman and Palmer<sup>[56]</sup>

Als Alternative zur kompletten Auflösung der Magnete führen Lyman and Palmer die Möglichkeit einer selektiven Oxidation von Neodym an, wobei geeignete thermodynamische Bedingungen gegeben sein müssen. Durch die Anwesenheit von Wasserstoff und

Wasserdampf (Verhältnis 4:1) wird bei Temperaturen von 600 °C ein Zustand erreicht, bei dem Neodym in Oxidform und Eisen elementar vorliegen. Aufgrund der komplizierten Kornstruktur von NdFeB-Magneten ist eine einfache Trennung nicht möglich. Somit hat sich diese Variante nicht durchgesetzt.<sup>[69]</sup> Lee et al.<sup>[69]</sup> beschäftigen sich mit einer selektiven Laugung in Abhängigkeit von der Rösttemperatur, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Konzentration und Laugungszeit sowie -temperatur. Bei der thermischen Behandlung muss die Temperatur ausreichend niedrig bleiben, um die Bildung von NdFeO<sub>3</sub> zu verhindern. Dies ermöglicht sowohl ein selektives Auflösen von Neodym bei kurzer Laugungszeit und -temperatur, wie auch ein Ausfällen als Nd<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, wobei jedoch eine geringe Ausbeute von 70 % Neodym erzielt wird.

Yoon et al.<sup>[70]</sup> beschreiben die Vorbehandlung des zerkleinerten Magnetschrottes, dessen relative Schüttdichte maximal 15 % beträgt, durch oxidierendes Rösten bei 500–700 °C. Die anschließende Laugung läuft unter Zugabe von 2 mol/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei einer Temperatur von 50 °C zwei Stunden lang ab. Eine nachfolgende Fällung mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 50 °C erzielt Ausbeuten von 99,9 % Neodym.

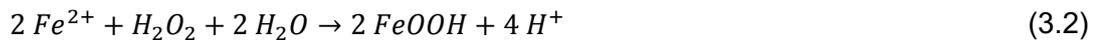
Eine weitere Möglichkeit der Rückgewinnung von SEM und Eisen besteht über ein fraktioniertes Kristallisationsverfahren, das auf den unterschiedlichen Löslichkeiten von Neodym und Eisen in einem H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-HNO<sub>3</sub> Lösungsmittel beruht. Wei et al.<sup>[71]</sup> beschreiben das steigende Lösungsvermögen von FeSO<sub>4</sub> mit größer werdender Temperatur, wohingegen Neodym tendenziell in Form von Nd<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> ausfällt. Die Zugabe von Ethanol zu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und HNO<sub>3</sub> führt zu einer Verringerung der Löslichkeit von Nd und Fe und somit zu einer Erhöhung der Ausbeute.<sup>[71]</sup>

### 3.3.2 Salzsäure

Elwert und Goldmann<sup>[59]</sup> beschreiben einen Recyclingprozess von Magneten mittels Salzsäure. Als Ausgangsprodukt kommen unbeschichtete NdFeB-Magnete zum Einsatz, die eine Zerkleinerung durch eine Mühle unter Argonatmosphäre erfahren. Außerdem erfolgt eine beabsichtigte Oxidation, indem das Pulver in einem Stahliegel angezündet wird, um eine mögliche Selbstentzündung der SEM aufgrund der hohen spezifischen Oberfläche zu vermeiden. Als Laugungsmittel dient 6 M HCl, welche eine Feststoffkonzentration von 180 g/l zulässt. Mit 1,8 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ist es möglich, eine Konzentration von 90 g/l zu erreichen. Abhängig von der Stückgröße beansprucht die Reaktion 30 Minuten (feines Pulver) bis zu wenigen Stunden (unzerkleinerte Magnete).

Im nächsten Prozessschritt steht die Eisenfällung in Goethitform (FeOOH) im Vordergrund. Eine Hämatitausscheidung würde größere Kosten verursachen, da diese hohe Drücke erfordert. Für eine Jarositfällung wäre die Anwesenheit von Sulfaten und Alkaliionen notwendig. Die Ausfällung von Goethit bedingt die Anwesenheit von Fe<sup>3+</sup>-Ionen, wobei die

Zugabe von  $H_2O_2$  die  $Fe^{2+}$ -Ionen zu diesen oxidieren und in  $FeOOH$  gebunden werden (siehe Gleichung (3.2)).



Die gewählten Prozessparameter für die Fällungsreaktion sind eine Temperatur von 80–95 °C, ein pH-Wert von 3–4 durch Zugabe von NaOH und eine Oxidationsdauer des Eisens von 60–90 Minuten. Nach der Filtration ergibt sich eine Resteisenkonzentration im Filtrat von unter 5 mg/l.

Eine selektive Cobaltfällung in Sulfidform ist der anschließende Prozessschritt. SEM bilden keine Fällungsprodukte mit Sulfiden. Analog zur Eisenfällung findet die Reaktion bei pH-Werten von 3–4 statt. Die Zugabe von  $Na_2S$  bewirkt die Bildung von Cobaltsulfid, wie folgende Gleichung zeigt.

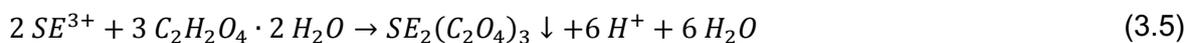


Folgende Nebenreaktion führt zu einer Erhöhung des pH-Wertes.



Dies bedingt eine Zugabe von HCl, um die notwendige Säurekonzentration aufrechtzuerhalten. Das Gesamtausbringen von Cobalt beträgt 90 %.

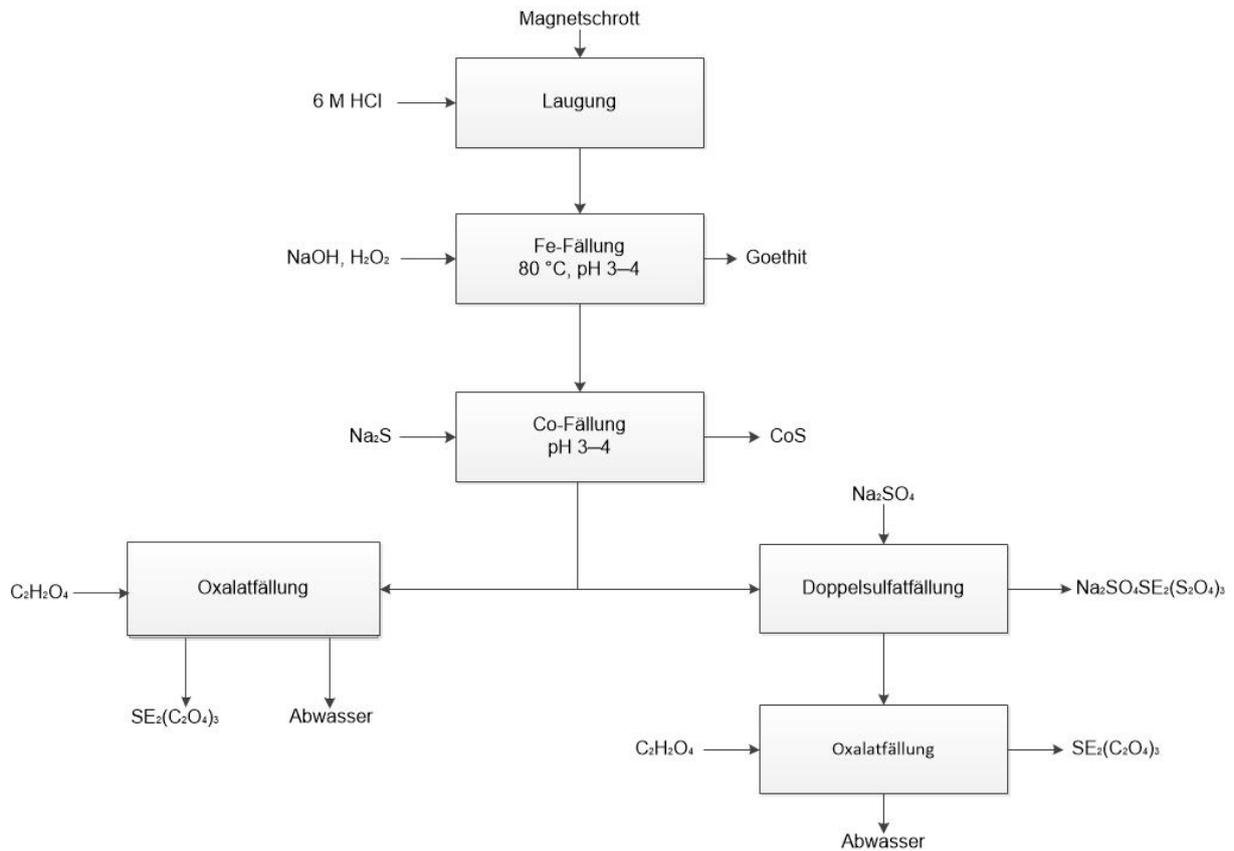
Für die SEM-Fällung sind zwei unterschiedliche Verfahren möglich. Einerseits erfolgt durch die leicht überstöchiometrische Zugabe von Oxalsäure ( $\beta = 1,2$ ) die Ausscheidung von SEM-Oxalaten, wobei die Gesamtausbeute 90–95 % beträgt. Bei der Oxalat-Fällung läuft folgende Reaktion ab.



Andererseits ist eine Trennung zwischen schweren und leichten SEM möglich. Die fraktionierte Fällung zielt darauf ab, durch Zugabe von  $NaSO_4$  ein selektives Ausscheiden der LSEM zu erreichen (siehe (3.6)).



Die entstehenden Doppelsulfate lassen sich anschließend durch Zugabe von heißer, konzentrierter Natronlauge in Hydroxide umwandeln. Der zweite Schritt der fraktionierten Abtrennung besteht aus einer Oxalat-Fällung, wie sie schon in Gleichung (3.5) beschrieben wurde.


 Abbildung 3-6: Fließbild des salzsauren Recyclingprozesses nach Elwert und Goldmann<sup>[59]</sup>

Bei diesem Prozess findet weder eine Berücksichtigung des Bors statt noch ergibt sich eine Möglichkeit eines Wiedereinsatzes der verbleibenden Lösung. Außerdem benötigt diese Recyclingtechnologie einen erhöhten Säureverbrauch, da der pH-Wert durch Zugabe von NaOH bzw. Na<sub>2</sub>S erhöht wird.<sup>[59]</sup>

Itakura et al.<sup>[72]</sup> beschreiben die Möglichkeit eines kombinierten Verfahrensschrittes von Laugung und Fällung, wobei die Zugabe von HCl und 0,025 ml/dm<sup>3</sup> (COOH)<sub>2</sub> erfolgt. Die Reaktion läuft bei 110 °C sechs Stunden lang ab. Die optimale Konzentration an HCl liegt bei 3 mol/l. Bei einer geringeren Menge bestünde die Gefahr einer vorzeitigen Eisenfällung.

Die Möglichkeit einer Erhöhung der Laugungsgeschwindigkeit beschreiben Koyama und Tanaka.<sup>[73]</sup> Der Einsatz von Ultraschall mit 20 kHz und 600 Watt erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit um ein 55-faches.

Koyama und Tanaka<sup>[73]</sup> vergleichen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und HCl als Laugungsmittel mithilfe der folgenden Reaktionsgleichungen, welche die Lösungsreaktionen für Neodym bzw. Eisen beschreiben.



Im folgenden Pourbaix-Diagramm (siehe Abbildung 3-7) sind die nötigen Bedingungen für ein selektives Auflösen von Neodym, unter Zurückbleiben von festem Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dargestellt. Die entsprechenden Verfahrensschritte sind Entmagnetisieren, Brechen, oxidatives Rösten bei

900 °C für sechs Stunden und eine Laugung mit 2 mol/dm<sup>3</sup> HCl bei 180 °C für zwei Stunden. Die erzielte Selektivität beträgt 99 % Auflösung der SEM bei weniger als 0,5 % Eisen.

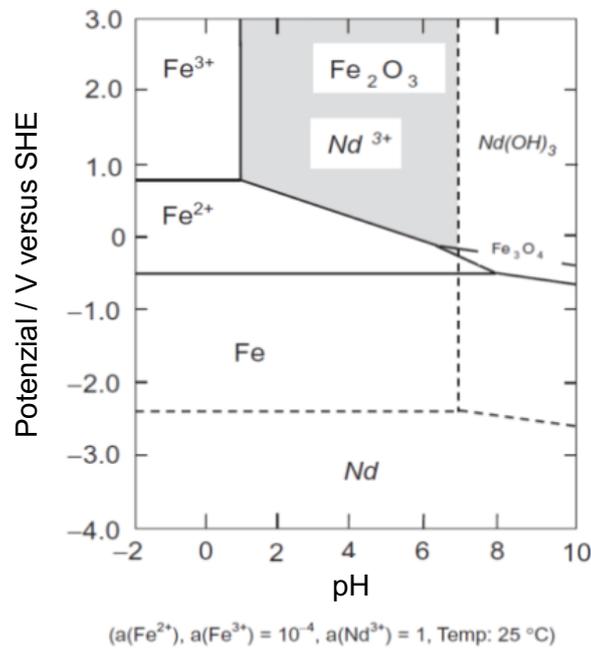


Abbildung 3-7: Pourbaix-Diagramm für die Fe-H<sub>2</sub>O- und Nd-H<sub>2</sub>O-Systeme<sup>[26]</sup>

Es bleibt zu erwähnen, dass Solvent-Extraktionen für eine selektive Abtrennung von Elementen möglich sind. Vander Hoogerstraete<sup>[2]</sup> verwendet Trihexyl(tetradecyl)-Phosphoniumchlorid zur Entfernung von Cobalt und Eisen von NdFeB-Magneten, die eine Laugung mit HCl erfahren haben.

### 3.3.3 Salpetersäure

Die ersten hydrometallurgischen Laborversuche zur Rückgewinnung von SEM aus NdFeB-Magneten beschreiben Ellis et al.<sup>[1]</sup>, wobei als Ausgangsmaterialien sehr saubere Produktionsschrotte zum Einsatz kamen, da der Fokus nicht auf End-of-Life-Produkten lag.

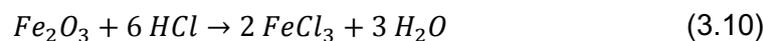
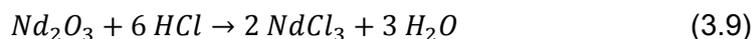
Als Laugungsmittel sind unterschiedlich starke Säuren möglich. In diesem Beispiel findet das Auflösen der magnethaltigen Produktionsschrotte mittels HNO<sub>3</sub> statt. Durch Zugabe von Flusssäure erfolgt die Ausfällung von Neodym und Eisen in Form von Doppelfluoride, welche über eine reduzierende Kalzinierung zur Herstellung der Reinmetalle direkt für die NdFeB-Magnet-Produktion Verwendung finden. Das entstehende Filtrat erfährt eine Weiterbehandlung zur Entfernung der verbleibenden Elemente, wie beispielsweise Bor. Der Autor beschreibt allerdings keine detaillierten Verfahrensschritte zur Aufbereitung des Lösungsmittels.<sup>[1]</sup>

### 3.3.4 Weitere hydrometallurgische Kreisläufe

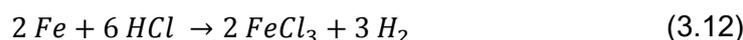
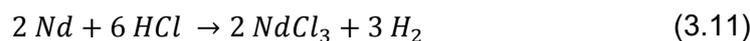
Als Ausgangsmaterial dienen NdFeB-Magnete, welche zwischen zwei Aluminium-Platten eine Zerkleinerung erfahren. Das entstandene Pulver weist eine Korngröße von 80–400 µm auf. Die anschließende Röstung verläuft bei 950 °C für sechs Stunden. Durch Messung der Gewichtsdiﬀerenz vor und nach der thermischen Behandlung lässt sich die Oxidationsgeschwindigkeit bestimmen. Es erfolgt nach der Röstung kein nennenswerter Massezuwachs durch Sauerstoff. Deshalb besteht keine unbeabsichtigte Abbrandgefahr des Pulvers.<sup>[2]</sup>

Bei der Laugung kommen unterschiedliche Säuren zum Einsatz. Es ist möglich mit 37 % HCl die Magnete selektiv zu laugen, wobei das Molen-Verhältnis ( $\frac{n_{HCl}}{n_{Ln}}$ , mit  $L_n = Nd + Pr + Dy$ ) den Ausschlag gibt. Bei  $\frac{n_{HCl}}{n_{Ln}}$  von 3,5 kann ein vollständiges Auflösen der SEM und die Bildung eines nahezu unlöslichen Fe- und Co-(16 % aufgelöst)-Rückstandes erzielt werden. Höhere Säurekonzentrationen verursachen ein vollständiges Auflösen der Elemente. Ähnliche Charakteristika weist die Mischung von HNO<sub>3</sub> mit HCl in Anwesenheit von 3,75 M CaCl<sub>2</sub> oder 7,5 M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> auf. Der Vorteil der Anwesenheit der Salze besteht in deren leichten Rückgewinnung und Wiederverwendung für einen weiteren Zyklus. Außerdem untersucht Vander Hoogerstraete <sup>[2]</sup> die Laugungsunterschiede zwischen nicht gerösteten und gerösteten Magneten. Die Ergebnisse zeigen, dass unvorbehandeltes Material vier Mal mehr Säureäquivalent braucht und weiters keine selektiven Lösungseigenschaften besitzt. Folgende Reaktionsgleichungen (3.9) – (3.12) erläutern, warum gezieltes Laugen für oxidierte Magnete möglich ist, während es für ungeröstete nicht funktioniert.<sup>[2]</sup>

Im Laufe der thermischen Behandlung bei 950 °C erfolgt die Oxidation von Fe zu Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Nd zu Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Während der Laugung finden folgende Reaktionen statt:



Die Selektivität ergibt sich dadurch, dass die Eisenchloride oberhalb eines pH-Wertes von 2 nicht stabil sind und in Wasser hydratisieren. Im Gegensatz dazu laufen folgende Reaktionen bei nicht-oxidierten Magneten ab:



Aufgrund der elektromagnetischen Spannungsreihe lösen sich Eisen und Neodym in HCl auch bei erhöhten pH-Werten auf.<sup>[26]</sup>

Die Anwesenheit von Salzen (CaCl<sub>2</sub> und NH<sub>4</sub>Cl) verlangsamt den Laugungsprozess. Durch das Verwenden eines organischen Exktraktionsmittels ist ein gezieltes Entfernen von Cobalt möglich, auf das hier nicht im Detail eingegangen wird. Ein nachfolgender Fällungsschritt mit

Oxalsäure erlaubt die Entfernung von SEM, die im Weiteren einer Kalzination unterzogen werden. Das entstandene Filtrat dient als Laugungsmittel zum Schließen des Kreislaufes. Das gesamte Verfahrensschema zeigt Abbildung 3-8.<sup>[2]</sup>

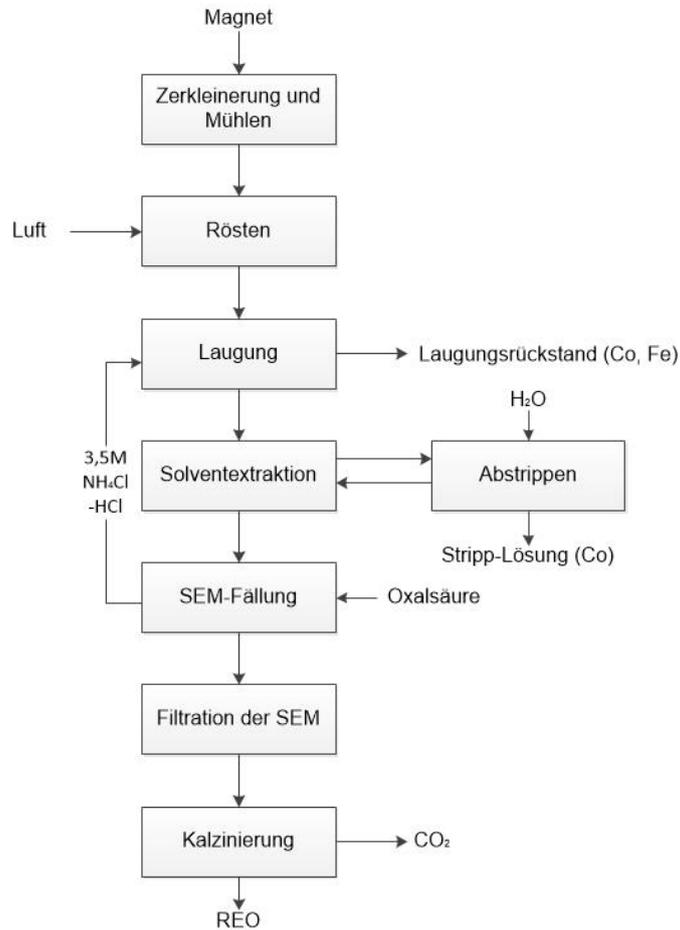


Abbildung 3-8: Blockdiagramm eines hydrometallurgischen Recyclingverfahrens unter Verwendung von HCl und HNO<sub>3</sub> als Laugungsmittel<sup>[2]</sup>

Es besteht die Möglichkeit einer SEM-Rückgewinnung unter ausschließlicher Verwendung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Kombination mit einer Wasserstoffzerkleinerung, welche unter Punkt 3.2 genauer beschrieben ist. Zunächst erfolgen die Entmagnetisierung bei 450 °C und eine Vorzerkleinerung auf 10 mm Stückgröße. Im Anschluss besteht die Aufgabe einer weiteren Korngrößenreduktion mittels H<sub>2</sub>-Behandlung in einem abgedichteten Gefäß, wobei der Wasserstoffpartialdruck 0,2 MPa beträgt. In Abhängigkeit von der Temperatur kommt es zur Bildung von einer hydrierten NdFeBH<sub>x</sub>-Struktur, sowie NdH<sub>y</sub> (siehe Punkt 3.2). Danach erfährt das Pulver eine Behandlung mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (3 Vol.-%), wobei sich Neodymhydroxide (Nd(OH)<sub>3</sub>) bilden. Geringe Mengen an Eisen können das SEM-Produkt allerdings verunreinigen. Dies ist eine ressourceneffiziente Möglichkeit einer hydrometallurgischen Aufbereitungsroute.

Trotzdem bedarf es einer weiteren Behandlung der restlichen Elemente, wie Eisen, Bor und Cobalt.<sup>[62]</sup>

In Abbildung 3-9 sind alle beschriebenen hydrometallurgischen Prozessschritte in einem Schema zusammengefasst.

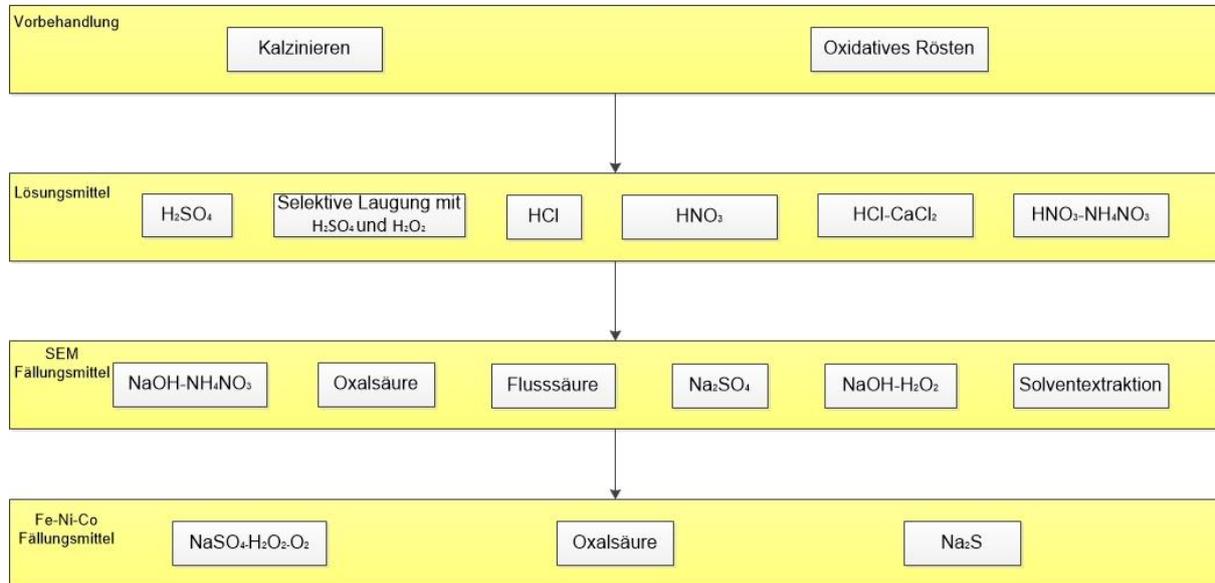


Abbildung 3-9: Zusammenfassendes Flowsheet der hydrometallurgischen Verfahren

### 3.4 Pyrometallurgische Verfahren

Pyrometallurgische Recyclingtechnologien entwickelten sich aus dem Gedanken heraus, dass bei hydrometallurgischen Verfahren einerseits ein großer Chemikalienverbrauch stattfindet und andererseits elementare Metalle oxidieren und im Anschluss wieder einer Reduktion bedürfen. Weiters sind mit pyrometallurgischen Prozessrouten meist weniger Verfahrensschritte notwendig. Allerdings sind das unedle Verhalten der SEM sowie der hohe Energiebedarf beim Schmelzen als nachteilig zu betrachten. Nach Binnemans et al.<sup>[12]</sup> erfolgt eine Einteilung in fünf Kategorien:

- Direktes Einschmelzen
- Flüssig-Metall-Extraktion
- Elektroschlacke-Einschmelzen
- Glasschlacken-Methode
- Gasphasen-Extraktion

### 3.4.1 Direktes Einschmelzen

Aufgrund der hohen chemischen Reaktivität der SEM ist das direkte Umschmelzen der Magnete problematisch. Besonders der Sauerstoffgehalt verursacht beim pyrometallurgischen Behandeln eine Schlackenbildung und somit einen Verlust der Wertmetalle. Deshalb bedarf es einer Kalzinierung zur Oxidation von C zu  $\text{CO}_2$  sowie der nachfolgenden Reduktion des teilweise gebildeten  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Außerdem erfordert der in SEO gebundene  $\text{O}_2$  die Zugabe von Kalzium zu dessen Entfernung, um anschließend ausreichende Bedingungen vorzufinden, die einer problemlosen Vakuumumschmelzung genügen. Zum Einsatz kommt vor allem das „melt spinning“-Verfahren, wie unter 2.6 beschrieben.<sup>[12]</sup>

### 3.4.2 Flüssig-Metall-Extraktion

Anlehnend an die Silbererzeugung aus Bleierzen über den Parkers-Prozess, besteht die Möglichkeit, SEM über ein flüssiges Metallbad zu gewinnen. Durch Einsatz von flüssigem Zink und Blei im Gegenstrom erfolgt eine Anreicherung von SEM im Zinkbad, welches durch eine nachfolgende Verdampfung entfernt wird. Allerdings läuft bei diesem Verfahren kein selektives Trennen von SEM ab, da Zink für Eisen und weitere Metalle eine sehr gute Löslichkeit aufweist. Ellis et al. <sup>[1]</sup> beschreiben daher die Verwendung von Magnesium als Trägermetall, in welchem Eisen keine Löslichkeit aufweist und eine selektive Gewinnung von SEM über Verdampfung von Magnesium erfolgt, welches als Kreislaufprodukt weitere Verwendung findet. Bei diesem Verfahren ist eine MgNd-Legierung einer reinen Rückgewinnung von Neodym aus Kostengründen vorzuziehen.<sup>[1]</sup>

Als Alternative zum Einsatz von Magnesium lässt sich eine Silberschmelze benetzen, welche ein selektives Lösevermögen von Neodym im Gegensatz zu Eisen und Bor aufweist. Durch anschließende Oxidation kann eine Trennung erfolgen, wobei eine Rückgewinnung der SEO stattfindet. Die Recyclingmöglichkeit von Ag liegt sehr hoch.<sup>[12]</sup>

### 3.4.3 Elektroschlacke-Raffinieren

Eine weitere Möglichkeit SEM aus Permanentmagneten zu gewinnen stellt das Elektroschlacke Raffinationsverfahren dar, das vor allem für relativ große und reine Teile anwendbar ist. Nach Ellis et al. <sup>[1]</sup> erfolgt die Aufgabe des Einsatzmaterials über eine selbstverzehrende Elektrode oder durch Zugabe in ein flüssiges Metallbad, welches als Extraktionsmittel fungiert. Zusätzlich dient ein reaktives Flussmittel dazu, Verunreinigungen wie C, N und O sowie metallische Elemente wie Li, Na und Aluminium zu entfernen.<sup>[1]</sup>

### 3.4.4 Glasschlacken-Methode

Zur Verarbeitung von zerkleinertem NdFeB-Pulver besteht die Möglichkeit des Einsatzes einer FeO-H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> Mischung, welche als Flussmittel dient. In inert gespülter Umgebung findet das Einschmelzen bei Temperaturen bis zu 1550 °C und Haltezeiten bis zu neun Stunden statt. Nach einer kontrollierten Abkühlung und Trennung von Metallbad und Schlacke ist das Rückgewinnung der SEO möglich. Während sich 99 % des Neodyms und der weiteren unedlen Elemente im Flussmittel wiederfinden, stellt Eisen den Hauptbestandteil des flüssigen Metallbades dar. Bor und Aluminium binden sich als B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bzw. als Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in der Schlacke ab, welche über eine karbothermische Reduktion Verwertung finden kann.<sup>[12]</sup>

### 3.4.5 Gasphasen Extraktion

Anlehnend an Chlorierungsprozesse zur Gewinnung von Metallen wie Tantal, Vanadium oder Niob ist ein ähnlicher SEM-Recyclingprozess möglich. Dieser bedingt die Anwesenheit von Alkali- oder Aluminiumionen sowie Cl<sub>2</sub>, um die Bildung von KSECl<sub>4</sub> bzw. SEAl<sub>n</sub>Cl<sub>3+3n</sub> zu ermöglichen. Diese Komplexe weisen eine verhältnismäßig hohe Flüchtigkeit im Vergleich zu Chloriden der reinen Seltenen Erden auf. Problematisch erweist sich allerdings die Anwesenheit von hoch aggressiven Chlorgasen, weshalb dieses Verfahren kaum realisierbar erscheint.<sup>[12]</sup>

## 4 Versuchsdurchführung

Das folgende Kapitel umfasst alle Versuchsdurchführungen zur Rückgewinnung kritischer Rohstoffe mittels eines hydrometallurgischen Recyclingprozesses. Im besonderen Fokus steht die Entfernung von Bor und die Optimierung einzelner Verfahrensschritte.

### 4.1 Ausgangslage

Ein bereits entwickelter Recyclingprozess<sup>[74][75]</sup> für NdFeB-Magneten dient als Ausgangslage für die Experimente (siehe Abbildung 4-1). Zum Einsatz kommen aus Festplatten ausgebaute  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Materialien, die im ersten Verfahrensschritt entmagnetisiert werden, wozu eine Behandlung oberhalb der Curie-Temperatur (350 °C) notwendig ist. Danach erfolgt das Auflösen des Einsatzstoffes mittels Salzsäure (HCl). In einem zweistufigen Fällungsprozess findet die SEM-Rückgewinnung von Eisen, Nickel und Cobalt statt, wobei Oxalsäure zum Einsatz kommt. Um den Recyclingprozess vollständig zu schließen, dient das entstandene Filtrat als Laugungsmittel weiterer Magneten. Da während der einzelnen Prozesse das Volumen der im Kreis zu führenden Elektrolyte durch Waschvorgänge ansteigt, erfolgt vor der neuerlichen Auflösung eine Abtrennung von Wasser mittels Verdampfung.

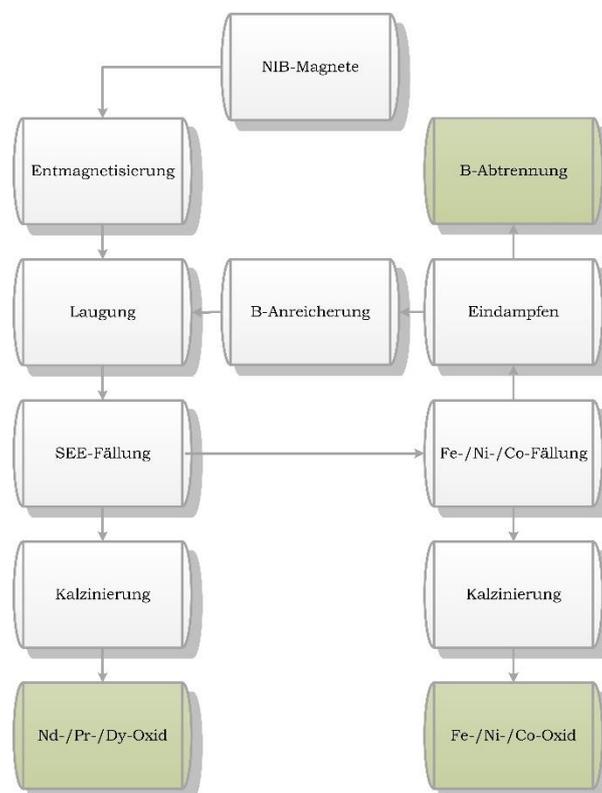


Abbildung 4-1: Hydrometallurgischer Recyclingzyklus <sup>[74][75]</sup>

Im beschriebenen Verfahrensablauf erfolgen eine selektive SEM-Fällung sowie eine Abscheidung weiterer Metalle wie Eisen, Nickel und Cobalt. Allerdings ist von einer Bor-Anreicherung im Elektrolyten auszugehen, da dieses Element keine Oxalatgruppenbindung eingeht.

## 4.2 Herangehensweise

Für einen in der Industrie umsetzbaren Recyclingprozess bedarf es einer möglichst effizienten Arbeitsweise mit wenigen unverwertbaren Reststoffen und geringem Lösungsmittelverbrauch. Daher liegt der Fokus auf der Entfernung von Bor und weiteren in der wässrigen Phase verbleibenden Elementen. Zunächst erfolgen Probeversuche zur Borfällung aus Lösungen mit niedrigem pH-Wert. Danach besteht die Aufgabe darin, den Recyclingprozess für NdFeB-Magnete mit mehreren Modifikationen zur besseren Ausbeute der Elemente durchzuführen.

## 4.3 Möglichkeiten der Borentfernung

Um ein besseres Verständnis über das Verhalten von Bor zu bekommen, besteht anfangs die Aufgabe einer experimentellen Herangehensweise zur Fällung des kritischen Elements. Bei den ersten Versuchen dient eine hergestellte Borlösung mit unterschiedlichen Konzentrationen als Ausgangsstoff für die Fällung. Bei weiteren Tests kommen bereits in HCl aufgelöste NdFeB-Magnete zum Einsatz.

### 4.3.1 Ausfällung von Bor aus Lösungen

Die erste Versuchsreihe beginnt mit der Herstellung von Borlösungen von 1, 3, 5 und 10 g/l Bor in H<sub>2</sub>O. Hierbei erfolgen die richtige Einwaage von festem Borhydroxid und der anschließenden Mischung mit der adäquaten Menge an H<sub>2</sub>O (siehe Tabelle 4-1). Nach ungefähr 30 Minuten hat sich das gesamte Borhydroxid aufgelöst.

Tabelle 4-1: Prozessparameter für die Herstellung von Borlösungen

Bezeichnung	Borgehalt [g/l]	Einwaage [g]	Wasser [ml]	Zeit für Auflösung [min]	T [°C]	pH
1	1	2,88	500	5	RT	5,3
3	3	8,7	500	5	RT	4,6
5	5	14,39	500	5	30	4,2
10	10	28,78	500	30	30	3,5

Beim ersten Versuch besteht die Aufgabe darin, eine Bor-Zink-Verbindung herzustellen, wobei 1 g Zinkoxid (ZnO) zu 25 ml Borsäure in unterschiedlichen Konzentrationen zugegeben wird. Zusätzlich erfolgt eine pH-Wert-Einstellung mit HCl und NH<sub>4</sub>OH (aq). Nach Zugabe von ZnO verweilt die Reaktion unter RT auf einer Rührplatte für 24 Stunden, wobei sich der Feststoff nicht auflöst. Die dabei resultierende Reaktion läuft heterogen ab. Ziel ist es, das Bor in Form eines Zinkborates zu binden. Bei den Lösungen mit einer Konzentration von 3 g/l bzw. 10 g/l Bor findet der Ablauf wie folgt statt: nach der ZnO-Zugabe werden 5 ml 10%ige HCl, im Anschluss 2 ml 32%ige HCl hinzugegeben, sodass eine vollständige Auflösung des weißen ZnO-Pulvers stattfindet, um im Anschluss den pH-Wert mittels NH<sub>4</sub>OH (aq) zu erhöhen und einen Feststoff auszufällen.

Tabelle 4-2: Prozessparameter für den 1. Versuch der Borfällung

Bezeichnung	ZnO [g]	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> [ml]	NH <sub>4</sub> OH (aq) [ml]	HCl (10%) [ml]	HCl (32%) [ml]	T [°C]
1.1	1	25	10			RT
3.1	1,1	25	10	5	2	RT
5.1	1	25				45-70
10.1	1	25	10	5	2	RT

Nach Ende des Versuches erfolgt die Abfiltration mittels einer Nutsche und einem aschefreien Filterpapier. Eine exakte Arbeitsweise bedingt, dass der Rückstand mehrmals mit Wasser gewaschen wird, um anhaftende Säurerückstände zu entfernen. Die chemische Analyse des Filtrats nutzt ein induktiv gekoppeltes Plasma (ICP) im Massen- und Atomspektroskopieverfahren. In einem Trockenschrank findet die Trocknung des Rückstandes bei 120 °C ungefähr acht Stunden lang statt. Anschließend ist dessen Masse zu bestimmen und eine chemische Analyse mittels REM durchzuführen.

Neben ZnO als Fällungsmittel kommen auch Kalziumhydroxid (Ca(OH)<sub>2</sub>) und Magnesiumoxid (MgO) in Frage. Bei Konzentrationen von 3 und 10 g/l Bor erfolgt die Zugabe von Ca(OH)<sub>2</sub> bei 90 °C und 4:30 h Verweilzeit, wobei ein sehr zäher Rückstand entsteht und die restliche Flüssigkeit verdampft. Durch Abdecken des Reagenzglases würde die Flüssigkeit rückkondensieren. Bei einem Volumen von 50 ml und der entsprechenden Zugabemengen an Ca(OH)<sub>2</sub> ergeben sich Lösungen mit 1, 3, 5 und 10 g/l Bor. Die passende Menge an MgO für die Borausfällung aus den 1 und 5 g/l Lösungen errechnet sich aus der Umsetzungsreaktion, angelehnt an M. del Mar de la Fuente García-Soto und E. M. Camacho <sup>[76]</sup>. Die gewählten Prozessparameter sind in Tabelle 4-3 dargestellt.

Tabelle 4-3: Prozessparameter für den 2. Versuch der Borausfällung

Bezeichnung	B [g/l]	m <sub>Ca(OH)<sub>2</sub></sub> [g]	m <sub>MgO</sub> [g]	T [°C]	t [h]
3.2	3	3	0,4	90	04:30
10.2	10	5	1,0	90	04:30
1.3	1	1	0,7	RT	04:30
5.3	5	5	0,4	RT	04:30

### 4.3.2 Acetat-Fällung

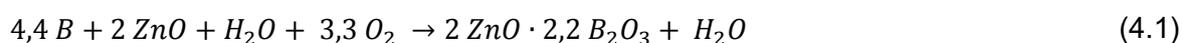
Es besteht die Möglichkeit anstelle der im Recyclingzyklus durchgeführten Oxalat-Fällung einen Acetat-Rückstand zu bilden, da Bor eine Verbindung mit dem Anion der Essigsäure eingeht. Als Ausgangssubstanz dient ein bereits mit HCl gelaugter NdFeB-Magnet. Zunächst erfolgt das Ausfällen von SEM mittels Oxalsäure, wie im Recyclingprozess beschrieben. Die nachfolgende Zugabe von Essigsäure (CH<sub>3</sub>COOH) zielt darauf ab, verbleibende Metalle aus der Lösung zu fällen. Die Acetatbildung läuft in einem 2-stufigen Prozess ab; zunächst erfolgen eine Zugabe von 70 ml Essigsäure mit anschließender Filtration und danach einer Beimengung von 80 ml (siehe Tabelle 4-4). Beim Abfiltrieren kommt eine Glasfritte mit Porosität 3 zum Einsatz. Eine Trocknung, Kalzinierung, REM- und ICP-Analysen stellen die anschließenden Schritte dar.

Tabelle 4-4: Prozessparameter zur Acetat-Fällung

Bezeichnung	V [ml]	V <sub>Oxal</sub> 300g/l [ml]	V <sub>Essig</sub> [ml]	T [°C]	t [h]
V33,1,1	100	20		20	2
V33,1,2,1	120		70	20	24
V33,1,2,2	250		80	20	24

### 4.3.3 ZnO-, MgO- bzw. Ca(OH)<sub>2</sub>-Fällung

Zur Untersuchung der nächsten Versuchsreihe dienen abermals schon fertig gelaugte SEM-Materialien. Wie im Recyclingzyklus beschrieben, erfolgen die Neodym-, Dysprosium- und Praseodym-, sowie Eisen-, Nickel- und Cobaltfällungen durch Zugabe von Oxalsäure. Die folgenden Versuche haben das Ziel, die erhaltene Flüssigkeit mithilfe von Ca(OH)<sub>2</sub>, MgO oder ZnO von Bor zu reinigen. Der Unterschied zur Versuchsdurchführung in Punkt 4.3.1 **Fehler! erweisquelle konnte nicht gefunden werden.** ist die Verwendung eines Laugungsfiltrats, in dem sich weitere Elemente neben B befinden. Unter der Annahme einer Bor-Konzentration von 1 g/l ergibt sich bei einem Volumen von 50 ml die Menge von 0,05 g an reinem Bor. Die Bildung von Zinkborat läuft nach folgender Reaktion ab:



Über die stöchiometrischen Koeffizienten ist die zuzugebende Menge an Zinkoxid berechenbar. Die Zugabemengen von MgO und Ca(OH)<sub>2</sub> orientieren sich an Referenzquellen aus der Literatur.<sup>[76][77]</sup>

Tabelle 4-5: Prozessparameter für den 4. Versuch der Borfällung

Bezeichnung	V [ml]	Bor in Lösung [g]	ZnO [g]	MgO [g]	Ca(OH) <sub>2</sub> [g]	T [°C]	t [h]
V29,1,3Ca	50	0,05			6,7	20	24
V29,1,3Zn	50	0,05	0,8			20	24
V29,1,3Mg	50	0,05		3,72		20	24

#### 4.3.4 Adsorption von Bor und weiteren Metallen an Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Pulver

Anlehnend an die Literatur<sup>[78-80]</sup> wird der Versuch einer heterogenen Reaktion zwischen Bor und weiteren gelösten Metallen sowie dem magnetischen Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Pulver (Reinheit > 95 % und feinste Körnung) durchgeführt. Die Zugabe von 3 g Magnetitpulver (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) zu 50 ml einer bereits gelaugten NdFeB-Magnetlösung führt dazu, insbesondere Bor an der Oberfläche des Pulvers zu adsorbieren. Die Verweildauer der Reaktion beträgt drei Stunden, wobei Rührgeschwindigkeiten von 200 min<sup>-1</sup> zur optimalen Durchmischung führen. Nach Beendigung des Versuches erfolgt das Abnutschen und Bestimmen des Rückstandes mittels der ICP-Analyse.

#### 4.3.5 Adsorption von Bor und weiteren Metallen an Aktivkohle

Analog zu Punkt 4.3.4 findet der Versuch einer Boradsorption an Aktivkohle statt, wobei eine Orientierung an Polowczyk<sup>[81]</sup> erfolgt. Durch Zugabe von 5 g Aktivkohlepulver zu 50 ml Magnetlösung besteht die Möglichkeit einer Adsorption von Bor und weiteren Metallen an die Aktivkohle. Nach einer Reaktionsdauer von drei Stunden erfährt die Lösung eine Filtration, wobei der entstehende Rückstand mittels REM- und ICP-Analyse untersucht wird.

### 4.4 Recyclingzyklus zur Elementrückgewinnung aus NIB-Magneten

Der Recyclingzyklus dient zur hydrometallurgischen Rückgewinnung von kritischen Rohstoffen aus NdFeB-Magneten, die in unterschiedlichen Elektronikgeräten Verwendung finden. Das folgende Aufbereitungsverfahren gliedert sich in sieben Prozessschritte, wobei das Ziel besteht, das Lösungsmittel im Kreis führen zu können.

#### 4.4.1 Entmagnetisieren

Die NdFeB-Magnete stammen zum Großteil aus Festplatten und sind an ihrem Trägerjoch magnetisch und durch Lötverbindungen befestigt. Im ersten Verfahrensschritt erfolgt die Entmagnetisierung der Einsatzstoffe in einem Veraschungs-ofen bei 700 °C und einer Haltezeit

von fünf Stunden (siehe Abbildung 4-7). Nach Abkühlung der Magnete werden sie vom Trägerjoch getrennt und in zwölf unterschiedliche Fraktionen zu je 50 g aufgeteilt.

#### 4.4.2 Laugung

Im nächsten Schritt findet die Auflösung der Magnete mit entsprechendem Medium statt. Als Lösungsmittel für den ersten Kreislauf dient 32%ige HCl, wobei ein Verhältnis von fünf Teilen Säure [ml] und einen Teil Feststoff [g] angestrebt wird. Die Laugung der Magnete erfolgt in einer Woulffschen Flasche unter Verwendung einer Rührplatte, einer Stickstoffzuleitung, einem Rückflusskühler mit Wasserleitungen, einem Abgaskanal, einem Thermoelement eingetaucht in ein Glasröhrchen mit Silikon-Öl und einem Magnetrührer. Um einen sicheren Halt der Zu- und Ableitungen zu gewähren, kommen Plastik-Klemmen zur Stabilisation zum Einsatz. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 4-2 dargestellt.

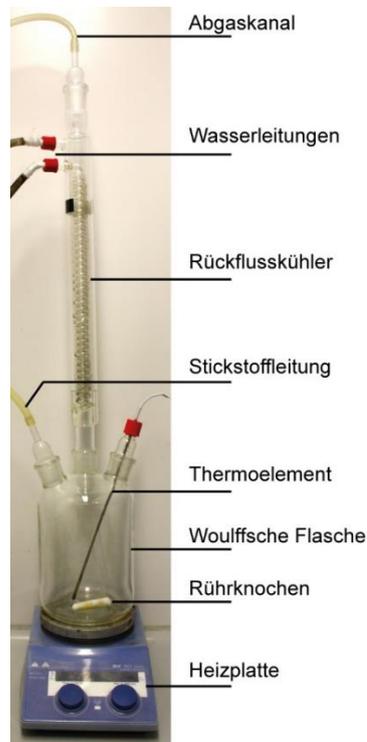


Abbildung 4-2: Versuchsaufbau des Laugungsprozesses

Nach fertig aufgestelltem Versuchsaufbau erfolgt zunächst die Zugabe von den Magneten und des Rührers. Die Wasserleitung und Stickstoffspülung, der Magnetrührer und die Heizplatte sind aufzudrehen und eine Überprüfung aller Abdichtungen ist notwendig. Eine Auflösung von 50 g NdFeB-Magneten mit 250 ml HCl erfolgt bei 80 °C, 200 min<sup>-1</sup> und fünf Stunden Verweilzeit.

Tabelle 4-6: Prozessparameter der Laugung (1. Kreislauf)

Bezeichnung	Magnet [g]	V <sub>HCl</sub> (32 %) [ml]	Dauer [h]	T [°C]	V <sub>1</sub> [ml]	m <sub>R</sub> [g]
V1,1,0	50,09	250	5	80	265	0,54
V2,1,0	50,17	250	5	80	240	0,19
V3,1,0	50,15	250	5	80	235	0,22
V4,1,0	50,01	250	5	80	210	0,18

Nach Beendigung des Prozesses sind die Heiz- und Rührplatte, die Stickstoffspülung, die Wasserzuleitung und der Rückflusskühler zu entfernen. Zur Trennung etwaiger Rückstände kommt eine Unterdruck-Filtration mit einer Glasfritte (Porosität 4) zum Einsatz (siehe Abbildung 4-3).



Abbildung 4-3: Glasfritte auf einer Saugflasche

Es ist essentiell, dass eine entsprechende Abdichtung vorliegt. Der entstehende Rückstand wird einer Waschung unterzogen und samt Glasfritte in den Trockenschrank gegeben, wo eine Trocknung für ungefähr zehn Stunden bei 120 °C stattfindet (siehe Abbildung 4-4).



Abbildung 4-4: Trockenschrank der Firma WTC Binder

Nach der Bestimmung des Gewichtes erfolgt gegebenenfalls eine chemische Analyse des festen Rückstandes mittels Röntgenspektrometrie (EDX) des Rasterelektronenmikroskops (REM). Das Volumen des entstandenen Filtrats wird gemessen, eine Probe mit 10 ml zur chemischen Analyse mittels ICP entnommen und die Flüssigkeit in ein entsprechendes Becherglas gefüllt, um nachfolgend die SEM-Fällung durchzuführen. Beim Umfüllen der Flüssigkeit verhindert das Spülen mit destilliertem Wasser einen Säureverlust.

#### 4.4.3 SEM-Fällung und weitere Verarbeitung

Zur Rückgewinnung der SEM aus der Lösung kommt Oxalsäure zum Einsatz. Zunächst erfolgt die Herstellung des Fällungsmittels, wobei für eine Konzentration von 300 g/l und einem Volumen von 50 ml Lösung eine Masse von 15 g Oxalsäure in Verwendung ist. Ein Auflösen der Oxalsäure findet bei einer Temperatur von 95 °C statt, da die maximale Löslichkeit in Wasser bei Raumtemperatur (RT) etwa 90-100 g/l beträgt.<sup>[82]</sup> Um ein Verdampfen des Wassers zu verhindern, deckt ein Uhrglas das Gefäß ab.



Abbildung 4-5: Herstellung des Fällungsmittels vor (l.) und nach der Auflösung (r.) der Oxalsäure

Bei RT wird dem Laugungsfiltrat die heiße Oxalsäurelösung unter Verwendung einer Rührplatte hinzugegeben. Die Fällungsreaktion findet unter konstantem Rühren statt und die Verweilzeit beträgt zwei Stunden. Danach erfolgt die Trennung des Rückstandes mittels einer Nutsche.



Abbildung 4-6: Keramiknutsche mit Papierfilter auf einer Saugflasche

Zur exakten Bestimmung des Gewichts ist es erforderlich, das Uhrglas samt aschefreiem Filterpapier (Black Ribbon, 90 mm) im Vorhinein abzuwiegen. Der Rückstand erfährt eine Waschung mittels destilliertem Wasser und eine Trocknung bei 120° C. Zur Umwandlung der SEM-Oxalate in Oxide bedarf es einer anschließenden Kalzinierung bei 650 °C für sechs Stunden im Veraschungssofen (siehe Abbildung 4-7).



Abbildung 4-7: Veraschungssofen zur Kalzinierung der Rückstände

Durch Bestimmung des Gewichts vor und nach der Wärmebehandlung ist die Evaluierung der flüchtigen Komponenten möglich (siehe Tabelle 4-7). Es erfolgt erneut eine Messung des Filtrats in einem Messkolben sowie eine Probennahme von 10 ml zur chemischen Bestimmung.

Tabelle 4-7: Prozessparameter für die SEM-Fällung

Bezeichnung	V <sub>1</sub> [ml]	V <sub>oxal</sub> (300 g/l) ml	T [°C]	t [h]	m <sub>R</sub> [g]	V <sub>2</sub> [ml]
V1,1,1	265	50	20	2	18,55	305
V2,1,1	240	50	20	2	26,24	345
V3,1,1	235	50	20	2	15,75	260
V4,1,1	210	50	20	2	16,34	260

#### 4.4.4 Fe-Ni-Co-Fällung und weitere Verarbeitung

Der nächste Prozessschritt hat eine Ausfällung der Schwermetalle wie Eisen, Nickel und Cobalt zum Ziel, wobei erneut Oxalsäure als Fällungsmittel zum Einsatz kommt. Hierbei ist eine Konzentration von 500 g/l Oxalsäure nötig, was bei einem Volumen von 75 ml Lösung eine Einwaage von 37,5 g ergibt. Das Auflösen des Feststoffes in Wasser dauert bei 95 °C ungefähr zwei Stunden. Der weitere Versuchsablauf verläuft analog der SEM-Fällung gemäß Kapitel 4.4.3. Der einzige Unterschied liegt in der Reaktionsdauer, die bei diesem Fällungsvorgang 24 Stunden beträgt. Nach Ende der Verweilzeit erfolgt erneut eine Abfiltration mittels Nutsche, eine Trocknung und Kalzinierung (siehe Tabelle 4-8).

Tabelle 4-8: Prozessparameter für die Fe/Ni/Co-Fällung

Bezeichnung	V <sub>2</sub> [ml]	V <sub>oxal</sub> (500 g/l) [ml]	T [°C]	t [h]	m <sub>R</sub> [g]	V <sub>3</sub> [ml]
V1,1,2	305	75	20	24	38,12	385
V2,1,2	345	75	20	24	64,68	405
V3,1,2	260	100	20	24	59,77	435
V4,1,2	260	75	20	24	40,69	330

Bei der Probe V3,1,2 erfolgt die Zugabe von 100 ml Oxalsäure. Eine weitere Niederschlagsbildung findet während der Lagerung im UV-Licht statt. Dies ermöglicht die Lösung über einige Tage stehen zu lassen, wodurch weitere Fällungsprodukte entstehen.

#### 4.4.5 Oxalatgruppenspaltung und H<sub>2</sub>O-Abtrennung

Da durch das Versetzen der Flüssigkeit mit Oxalsäure nach den Fällungen einige Oxalationen in der Lösung verbleiben, ist eine Zersetzung dieser Verbindungen nötig, da diese einen nachgeschalteten Laugungsprozess stören. Insgesamt erfolgt eine Zugabe von 25 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in drei Schritten, wobei mehrere pH-Wert-Messungen mit dem Gerät Inolab pH7310 der Firma WTW zur Überprüfung der Reaktion dienen. Hierbei kommt 35%iges Wasserstoffperoxid zum Einsatz. Erneut wird eine Probe mit 10 ml zur chemischen Analyse genommen. Die Prozessparameter sind in der Tabelle 4-9 angeführt.

Da durch mehrmaliges Wasserspülen während der Laugungs- und Fällungsversuche die ursprüngliche Säure verdünnt wurde, ist eine bestimmte Menge an H<sub>2</sub>O abzutrennen.

Anderenfalls wäre die verbleibende Flüssigkeit nicht reaktiv genug, um erneut als Laugungsmittel für die NdFeB-Magnete zu dienen. Dies geschieht mittels eines Vakuumverdampfers der Firma Buchi (siehe Abbildung 4-8).



Abbildung 4-8: Wasserverdampfung mittels Rotationsverdampfers der Firma BUCHI

Als Reagenzgefäße kommen zwei Ein-Hals-Rundkolben zum Einsatz. Bei einem Druck von 42 mbar und einer Wasserbadtemperatur von 50 °C erfolgt die selektive Verdampfung des Wassers.

Tabelle 4-9: Prozessparameter für die Oxalatgruppenspaltung und H<sub>2</sub>O-Verdampfung

Bezeichnung	V <sub>3</sub> [ml]	pH <sub>A</sub>	V <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> [ml]	pH <sub>E</sub>	V <sub>4</sub> [ml]	V <sub>5</sub> [ml]	T [min]
V1,1,4	370	-0,662	25	-0,427	420	290	35
V2,1,4	405	-0,576	25	-0,434	430	300	30
V3,1,4	470	-0,517	25	-0,432	500	360	30
V4,1,4	365	-0,616	25	-0,378	400	250	30

#### 4.4.6 Weitere Kreisläufe

Der zweite Kreislauf beginnt mit dem Laugungsverfahren, wobei eine entmagnetisierte SEM-Fraktion, die behandelte Lösung aus dem ersten Kreislauf und zusätzlich 32%ige Salzsäure zum Einsatz kommen. Analog zum schon beschriebenen Laugungsversuch erfolgt die Zugabe von 50 g Feststoffmenge.

Zunächst besteht die Aufgabe darin, die Materialien nur mit der Lösung bei gleichen Bedingungen wie unter Punkt 4.4.2 aufzulösen. Da nach fünf Stunden kein vollständiges Lösen der Magnete auftritt, ist eine Beimengung von 20 Vol.-% einer 32%igen HCl nötig. Nach weiteren zwei Stunden erfolgt die Filtration, wobei sich ein beträchtlicher Rückstand abtrennen lässt. Nach Trocknung und REM-Analyse dieses Feststoffes ist eine weitere Laugung notwendig, um den Materialverlust zu reduzieren.

Ein ähnliches Vorgehen erfolgt bei der Laugung der nächsten Probe, wobei gleich zu Beginn 20 Vol.-% einer 32%igen HCl zugegeben werden. Nach einer unvollständigen Auflösung innerhalb von fünf Stunden zielt das weitere Hinzufügen von 20 Vol.-% der HCl darauf ab, die restlichen festen Bestandteile in Lösung zu bringen. Die nach weiteren zwei Stunden durchgeführte Filtration gibt allerdings Auskunft, dass kein vollständiges Lösen möglich war. Daher ist für beide Proben ein weiterer Laugungsvorgang erforderlich. Es soll insgesamt eine HCl-Zugabe von 50 Vol.-% der Ausgangslösung und eine tropfenförmige Zugabe von 10 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> erfolgen, was zu einer vollständigen Auflösung des Rückstandes führt. Die weiteren Versuche beinhalten ebenfalls eine Beimischung von insgesamt 50 Vol.-% HCl und 10 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bei einer Reaktionsdauer von vier Stunden. Der zweite Laugungsdurchgang erweist sich als erfolgreich. Für die zwei weiteren Proben erfolgt eine Laugung mit 50 Vol.-% HCl für eine Dauer von sechs Stunden mit anschließender Zugabe von 10 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und einer Verweilzeit von zwei Stunden (siehe Tabelle 4-10).

Tabelle 4-10: Prozessparameter für die Laugungsversuche des 2. Kreislaufes

Bezeichnung	Magnet [g]	V <sub>0</sub> [ml]	V <sub>HCl</sub> (32%) [ml]	V <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> (35%) [ml]	t [h]	T [°C]	V <sub>1</sub> [ml]	m <sub>R</sub> [g]
V1,2,0	50,38	290			5	80		
			58		2	80	335	8,47
V1,2,0,2	8,47		87		2	80		
				10	2	80	425	0
V2,2,0	50,00	300	60		6	80	415	4,93
			60		2	80		
V2,2,0,2	4,93		30	10	4	80	485	0
V3,2,0	50,03	360	180		6	80		
				10	2	80		
V4,2,0	50,08	250	125		6	80		
				10	2	80		

Bei der anschließenden SEM-Fällung erfolgt die Zugabe analog wie im 1. Kreislauf. Weil nach 105 Minuten noch keine eindeutige Farbumkehr der Lösung eintritt, bedarf es einer weiteren Zugabe an 25 ml Oxalsäure (30 g/l). Die restliche Verweildauer beträgt 75 Minuten, sodass insgesamt eine Reaktionszeit von drei Stunden zustande kommt (siehe Tabelle 4-11).

Tabelle 4-11: Prozessparameter für die SEM-Fällung des 2. Kreislaufes

Bezeichnung	V <sub>1</sub> [ml]	V <sub>oxal</sub> (300 g/l) [ml]	T [°C]	t [h]	m <sub>R</sub> [g]	V <sub>2</sub> [ml]
V1,2,1	425	75	20	3	22,13	570
V2,2,1	485	75	20	3	13,98	660
V3,2,1	570	75	20	3	16,04	720
V4,2,1	420	75	20	3	25,39	590

Für die Fe-Ni-Co-Fällung des 2. Kreislaufes sind die Prozessparameter gleichgewählt, wie unter Kapitel 4.4.4 beschrieben, da der Ablauf ident dem des 1. Zyklus ist (siehe Tabelle 4-12).

Nach einer Reaktionsdauer von 24 h erfolgt eine Flüssig-fest-Trennung mittels Filtration. Das Filtrat erfährt eine weitere Fällung, indem eine Auslagerung in einem geöffneten Glaskolben einige Tage lang im UV-Licht stattfindet.

Tabelle 4-12: Prozessparameter für die Fe-Ni-Co-Fällung des 2. Kreislaufes

Bezeichnung	V <sub>2</sub> [ml]	V <sub>oxal</sub> (500 g/l) [ml]	T [°C]	t [h]	m <sub>R</sub> [g]	V <sub>3</sub> [ml]
V1,2,2,1	570	75	20	24	40,24	635
V2,2,2,1	660	75	20	24	29,64	760
V3,2,2,1	720	75	20	24	18,04	880
V4,2,2,1	590	75	20	24	38,68	700

Im weiteren Verlauf tritt durch die Zugabe von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eine Aufspaltung der Oxalatgruppen und anschließend eine Verdampfung des Wassers auf (siehe Tabelle 4-13). Zur Überprüfung der Säurestärke ist eine pH-Wertmessung vor und nach der Destillation notwendig. Eine anschließende Probennahme (10 ml) des abgedampften und kondensierten Wassers dient der Feststellung, ob Säure oder gelöste Metalle mit dem Wasser entwichen sind.

Tabelle 4-13: Prozessparameter der Oxalatspaltung und Wasserverdampfung des 2. Kreislaufes

Bezeichnung	V <sub>3</sub> [ml]	V <sub>H2O2</sub> [ml]	pH <sub>E</sub>	V <sub>4</sub> [ml]	V <sub>5</sub> [ml]	ΔV <sub>4-5</sub> [ml]	pH <sub>E2</sub>	t [min]
V1,1,4	370	25	-0,427	730	520	210	-0,457	30
V2,1,4	405	25	-0,434	840	630	210	-0,328	30
V3,1,4	470	25	-0,432	990	860	130	-0,371	30
V4,1,4	365	25	-0,378	760	590	170	-0,315	30

Der 3. Zyklus startet erneut mit der Laugung der Magnetfraktionen, wobei für alle Versuche die gleichen Bedingungen gewählt werden (siehe Tabelle 4-14). Nach sechs Stunden erfolgt die Zugabe von 10 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, um ein vollständiges Lösen zu gewährleisten. Lediglich bei Versuch V2,3,0 ist die Zugabe von 15 ml Wasserstoffperoxid nötig, da zu dem gegebenen Zeitpunkt kein ausreichender Farbumschlag stattgefunden hat.

Tabelle 4-14: Prozessparameter für die Laugung des 3. Kreislaufes

Bezeichnung	Magnet [g]	V <sub>0</sub> [ml]	V <sub>HCl</sub> (32 %) [ml]	V <sub>H2O2</sub> (35 %) [ml]	Dauer [h]	T [°C]	V <sub>1</sub> [ml]	m <sub>R</sub> [g]
V1,3,0	50,65	600	300	10	8	80	920	0,13
V2,3,0	50,15	630	315	15	8	80	1020	0,02
V3,3,0	50,29	960	480	10	8	80	1280	0,95
V4,3,0	50,33	590	295	10	8	80	900	0,015

Aufgrund der größeren Volumina der Lösungen besteht die Notwendigkeit einer höheren Zugabemenge von Oxalsäure für die SEM- und Fe-Ni-Co-Fällungen im Vergleich zu den vorigen Zyklen. Bei ersterer ist eine Zugabe von 125 ml C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> bzw. bei letzterer 100 ml in den jeweiligen Konzentration nötig (siehe Tabelle 4-15 und Tabelle 4-16).

Tabelle 4-15: Prozessparameter für die SEM-Fällung des 3. Kreislaufes

Bezeichnung	V <sub>1</sub> [ml]	V <sub>oxal</sub> (300 g/l) [ml]	T [°C]	t [h]	m <sub>R</sub> [g]	V <sub>2</sub> [ml]
V1,3,1	920	125	20	3	25,4	1090
V2,3,1	1020	125	20	3	22,23	1240
V3,3,1	1280	125	20	3	20,93	1440
V4,3,1	900	125	20	3	26,15	1040

Tabelle 4-16: Prozessparameter für die Fe-Ni-Co-Fällung des 3. Kreislaufes

Bezeichnung	V <sub>2</sub> [ml]	V <sub>oxal</sub> (500 g/l) [ml]	T [°C]	t [h]	m <sub>R</sub> [g]	V <sub>3</sub> [ml]
V1,3,2,1	1090	100	20	24	39,16	1190
V2,3,2,1	1240	100	20	24	40,35	1340
V3,3,2,1	1440	100	20	24	15,47	1580
V4,3,2,1	1040	100	20	24	58,88	1150

Im Anschluss erfahren die flüssigen Phasen eine zusätzliche Fällung am UV-Licht über eine Dauer von 72 h bis eine weitere Filtration stattfindet. Die entstandenen Filtrate sind die Ausgangslösungen für eine erneute Laugung oder es erfolgt eine entsprechende Weiterbehandlung zur Reduktion der verbleibenden Metalle, insbesondere der SEM und des Eisens. Außerdem besteht die Aufgabe, verschiedene Prozessschritte zu entwickeln, welche eine Borausfällung aus den verbliebenen Flüssigkeiten ermöglicht. Es ist anzumerken, dass die vier Ausgangslösungen nun verschiedene Behandlungen erfahren.

#### 4.4.7 Weitere Behandlung des Lösungsmittels

Nach Ende des 3. Kreislaufes besteht die Aufgabe darin, unterschiedliche Weiterverwendungsmöglichkeiten des Lösungsmittels zu finden. Die schwarz-dunkelgrün-gefärbte Lösung lässt vermuten, dass ein erheblicher Anteil an gelösten Stoffen enthalten ist, weshalb für die erste Probe eine zusätzliche Oxalatfällung vorgenommen wird. Die Zugabe von 150 ml einer 500 g/l Oxalsäurelösung dient einer weiteren Entfernung verbliebener Metalle, um die Laugungsfähigkeit durch Reduktion von Störionen zu verbessern. Die Fällungsreaktion erfolgt 48 Stunden lang bei Raumtemperatur.

Für die zweite Lösung findet eine Destillation des Wassers bei 100 °C, wobei es einer pH-Wert Untersuchung in geregelten Zeitabständen von 15 Minuten bedarf. Den Versuchsaufbau stellt Abbildung 4-9 dar.

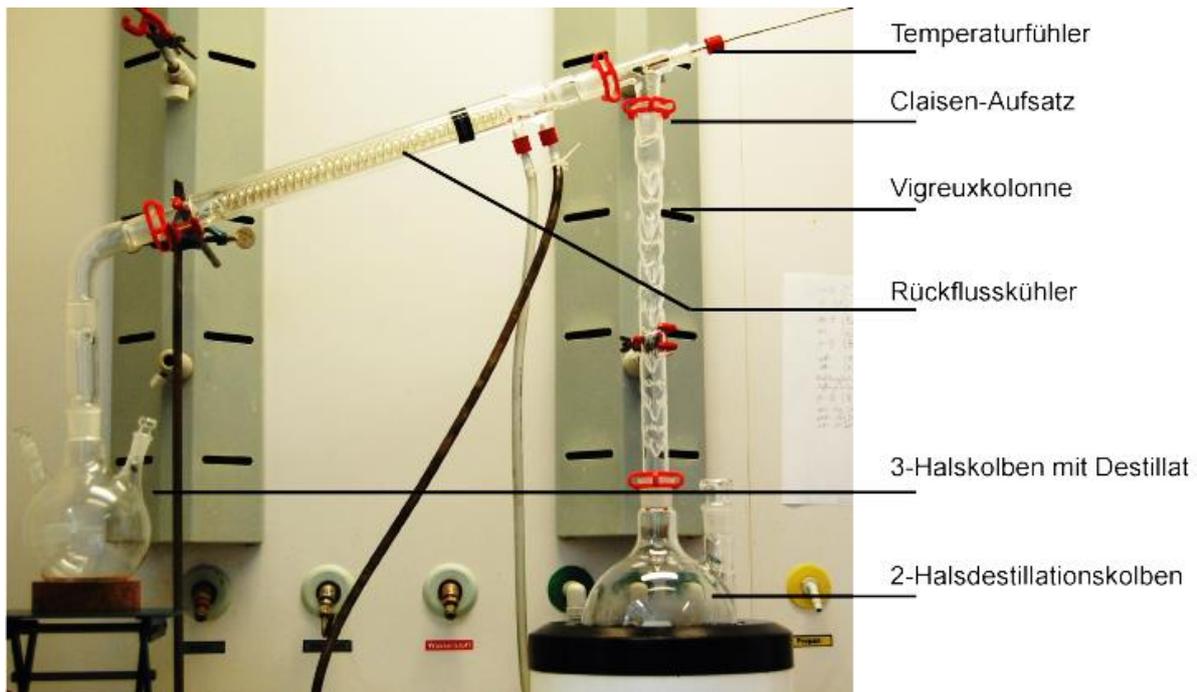


Abbildung 4-9: Versuchsaufbau zur Abtrennung von Wasser aus dem Laugungsmittel

Für die vierte Probe erfolgt eine Aufteilung der Lösung in acht Teile, wobei die Durchführung der ersten vier Versuche mit einem Volumen von 100 ml und die der zweiten vier Experimente mit einer Menge von 200 ml stattfinden. Basierend auf den Ergebnissen der unter Punkt 4.3 abgelaufenen Testläufe besteht die Aufgabe darin, Bor und andere Stoffe unter Berücksichtigung des pH-Wertes aus der Lösung zu entfernen, indem geeignete Mengen an  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$ , Ethanol, Essigsäure oder  $\text{NaOH}$  als Reaktionspartner dienen (siehe Tabelle 4-17 und Tabelle 4-18).

Tabelle 4-17: Prozessparameter für mögliche Borfällungen und Neutralisation des Lösungsmittels

Bezeichnung	$V_a$ [ml]	$\text{pH}_a$	$m_{\text{Ca}(\text{OH})_2}$ [g]	$m_{\text{ZnO}}$ [g]	$m_{\text{MgO}}$ [g]	$V_{\text{NaOH}}$ [g]	T [°C]	t [h]	$\text{pH}_e$
V2,3,3,1 $\text{Ca}(\text{OH})_2$	100	-0,563	6,5			5	20	24	2,84
V2,3,3,2 $\text{Ca}(\text{OH})_2$	200	-0,563	1			17	20	24	0,81
V2,3,3,1 $\text{ZnO}$	100	-0,563		6,5		10	20	24	2,67
V2,3,3,2 $\text{ZnO}$	200	-0,563		0,7		17	20	24	0,92
V2,3,3,1 $\text{MgO}$	100	-0,563			3		20	24	-0,523
V2,3,3,1 $\text{NaOH}$	200	-0,563				60	20	24	0,7
V2,3,3,2 $\text{NaOH}$	150	-0,563				75	20	24	6,8

Tabelle 4-18: Prozessparameter für weitere Fällungen

Bezeichnung	$V_a$ [ml]	$\text{pH}_a$	$V_{\text{Essig}}$ [ml]	$V_{\text{Ethanol}}$ [ml]	T [°C]	t [h]	$V_e$ [ml]	$\text{pH}_e$
V2,3,2,3A	100	-0,563	50		20	24	145	-0,645
V2,3,2,3E	100	-0,563		50	20	24	155	-0,287

## 5 Diskussion der Ergebnisse

Dieses Kapitel beleuchtet die durchgeführten Experimente auf ihre Genauigkeit und Aussagekraft. Besonderen Wert wird auf die Messergebnisse mittels ICP-Methode gelegt, welche sowohl zur qualitativen als auch quantitativen Erweiterung der Resultate dient. Zur weiteren Überprüfung stehen REM-Analysen zur Verfügung. Zunächst erfolgt eine Analyse der durchgeführten Experimente zur Entfernung von Bor. Anschließend stehen die Ergebnisse des Recyclingzyklus und das Verhalten der Elemente im Vordergrund, sowie die abgelaufenen Weiterbehandlungsmöglichkeiten.

### 5.1 Möglichkeiten der Borentfernung

Die ersten Tastversuche dienen dazu, das grundlegende Verhalten der Elemente zu analysieren. Die hierbei gewählte Charakterisierungsmethode ist die EDX (Energiedispersive Röntgenspektroskopie), um qualitative Aussagen zu treffen. Aufgrund der geringen atomaren Masse von Bor, dessen ähnlicher spezifischer Rückstrahlelektronenenergie wie Kohlenstoff und Chlor und dessen geringer Anteil in den Proben im Vergleich zu SEM und Eisen, bestehen Schwierigkeiten bei der qualitativen Feststellung des Halbmetalls. Deshalb erfolgt zunächst die Ermittlung der Analysefähigkeit der EDX-Einheit am REM, indem eine Untersuchung der reinen Borsäure stattfindet. Die Abbildung 5-1 zeigt, dass sich die Analyse von Bor zwar durchführen lässt, aber aufgrund der bereits erwähnten Peak-Überlagerungen eine Herausforderung darstellt.

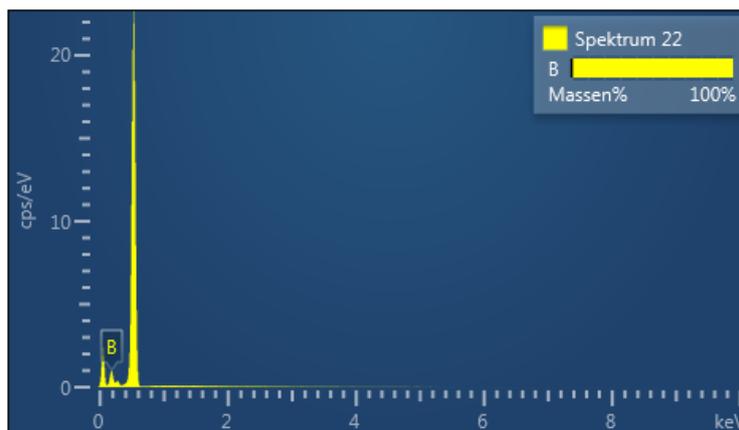


Abbildung 5-1: REM-Aufnahme von reiner Borsäure ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )

Die Fällungsversuche aus der im Labor hergestellten Borsäurelösungen sollen zeigen, ob eine Entfernung des Elements mit  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und  $\text{MgO}$  möglich ist und eine qualitative Aussage

mittels REM/EDX ausreicht. In Abbildung 5-2 sind die Spektren für mögliche Zinkborat- bzw. Kalziumboratverbindungen gezeigt, welche eine Aussage über die erfolgreiche Bindung von Bor zulassen, wenngleich sich die Überlagerung mit dem Kohlenstoff-Peak als problematisch darstellt. Ein ähnliches Bild ergibt sich für die Reaktionen mit MgO und  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Die Ergebnisse gelten als ausreichend erfolgreich, sodass weitere Experimente mit gelaugten Magneten zur Borentfernung stattfinden, wobei die Analyse mit ICP aufgrund der Genauigkeit in der Spurenanalytik bevorzugt wird.

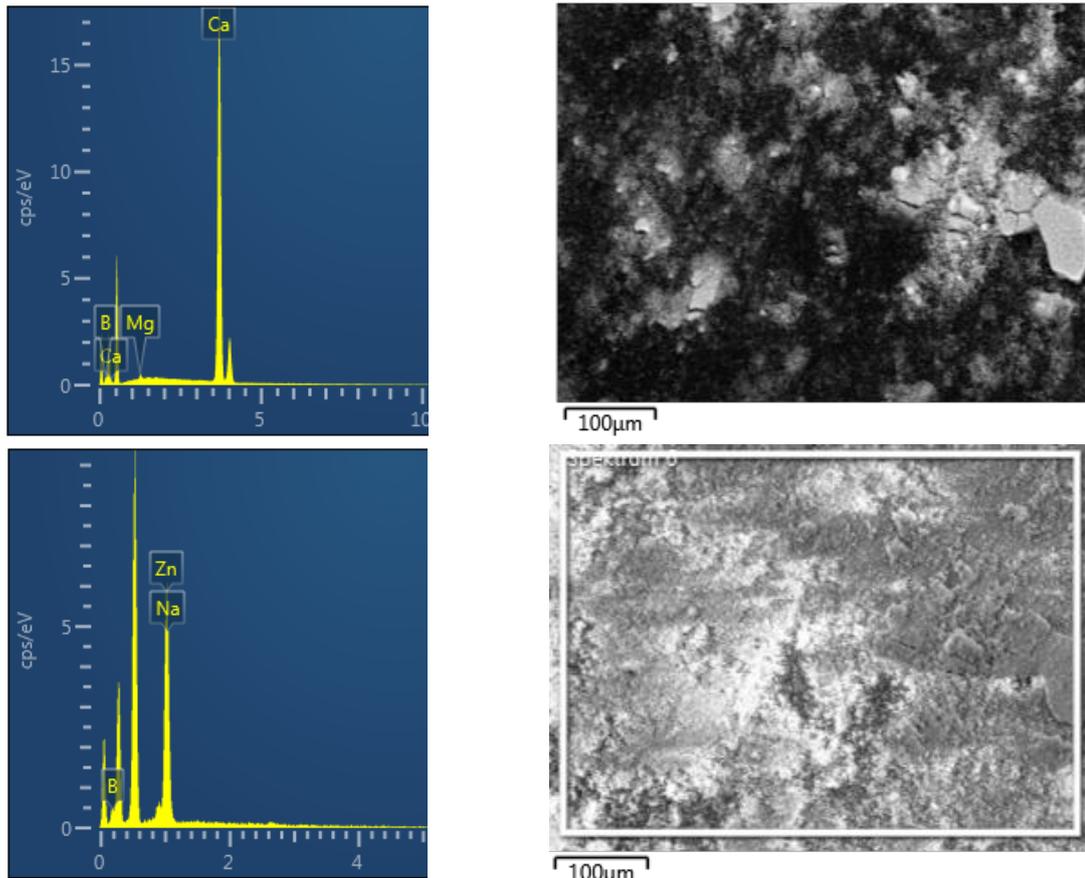


Abbildung 5-2: REM/EDX-Analysen des Niederschlages aus einer 10 g/l Borlösung mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und ZnO mit den entsprechenden Elektronenbildern (v.o.n.u)

Die Zugabe von Essigsäure zielt darauf ab, Bor in Form eines Acetats zu binden. Das Ergebnis zeigt, dass dadurch eine weitere Fällung von Seltenen-Erden-Metallen und somit eine selektive Trennung möglich ist, jedoch keine wesentliche Entfernung von B stattfindet, welche sich allerdings aufgrund der geringen Gehalte nicht quantifizieren lässt (siehe Abbildung 5-3). Die Beimengung von 150 ml Essigsäure zu einem Lösungsvolumen von 100 ml entspricht einem Säureverbrauch von 150 % und stellt deshalb im Vergleich zur Oxalsäure eine schlechte Alternative dar.

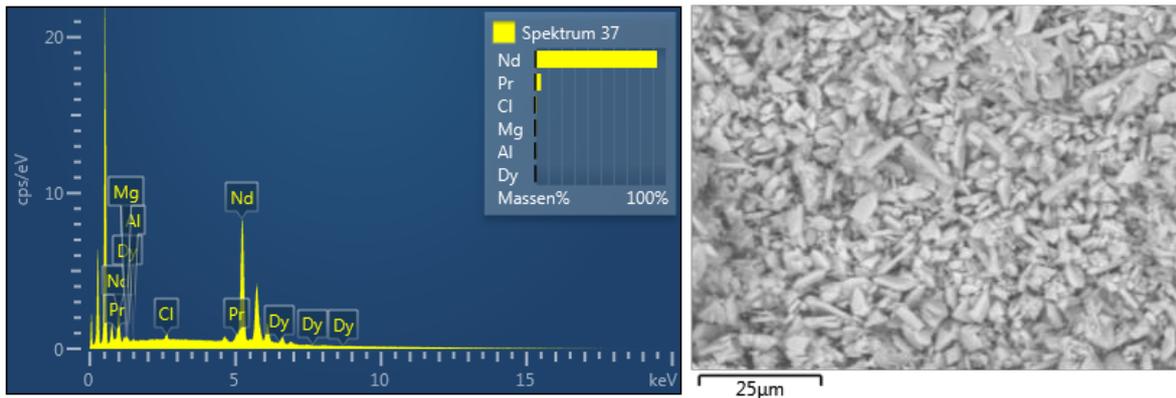


Abbildung 5-3: REM-Aufnahme des Produktes der Acetatfällung mit entsprechendem Elektronenbild

Die Beimengung von 6,7 g Kalziumhydroxid bzw. 3,7 g MgO führen zu einer sehr starken Fällung vieler gelöster Metalle, welche einerseits durch ein sehr klares Filtrat und andererseits durch die Bildung einer großen Rückstandsmenge ersichtlich ist (vergleiche Abbildung 5-4). Dadurch erfolgt allerdings die Erhöhung des pH-Wertes bis in den basischen Bereich, wodurch eine unspezifische Ausfällung logisch erscheint.

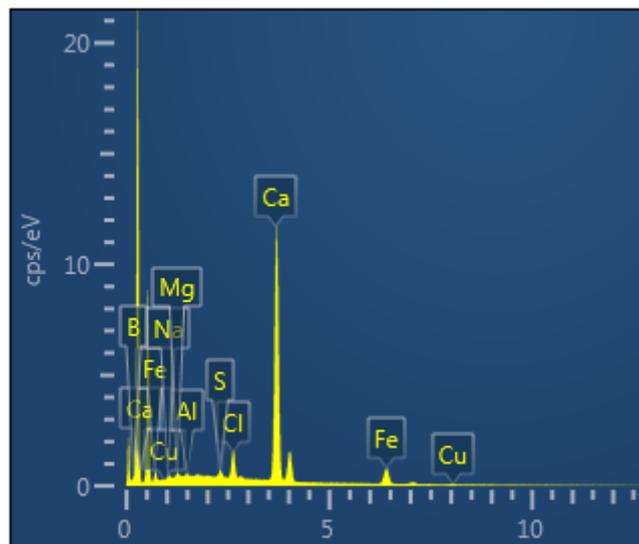


Abbildung 5-4: REM/EDX-Analyse des Produktes der Kalziumboratfällung aus einer gelaugten Magnetfraktion

Die entsprechenden ICP-Messungen zeigen, dass eine erfolgreiche Reduktion des Bor- und Eisengehaltes stattgefunden hat. Es ergeben sich zwei Möglichkeiten einer Behandlung des Laugungsfiltrats nach Durchlaufen mehrerer Zyklen. Zum einen kann durch die Zugabe von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und MgO in geringen Mengen unter kleiner Veränderung des pH-Wertes B entfernt werden. Zum anderen könnte eine entsprechende Neutralisation dazu führen, die restlichen Elemente abzutrennen und das Filtrat als Abwasser zu beseitigen. Bei der ZnO-Fällung

verbleibt das Filtrat in einem sauren Zustand. In Abbildung 5-5 sind die gebildeten, kalzinierten Rückstände dargestellt.

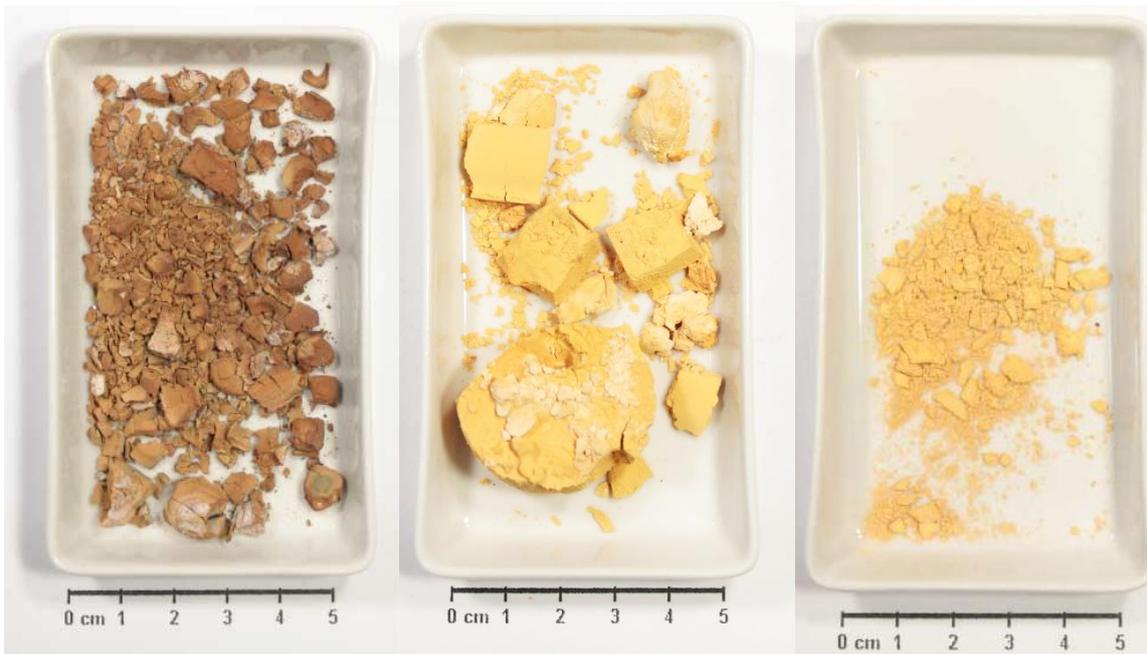


Abbildung 5-5: Kalzinierte Fällungsprodukte mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{MgO}$  und  $\text{ZnO}$  (v.l.n.r.)

Die durchgeführten Adsorptionsversuche von Bor mittels  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Partikeln und Aktivkohle zeigen kein erfolgreiches Ergebnis. Es kam zur geringfügigen Auflösung des hinzugegebenen Feststoffes, welche durch die Gewichtsbestimmung feststellbar ist (siehe Tabelle 5-1).

Tabelle 5-1: Bestimmung des Rückstandes der  $\text{F}_3\text{O}_4$ - und Aktivkohle-Adsorption

<b>Bezeichnung</b>	<b><math>m_E</math> [g]</b>	<b><math>m_R</math> [g]</b>	<b><math>m_D</math> [g]</b>
V28,1,3Fe	3	2,16	0,84
V25,1,3C	5	4,7	0,3

Die REM-Aufnahme weist ebenfalls darauf hin, dass nur ein geringfügiges Anreichern an der Oberfläche der Aktivkohle stattgefunden hat (siehe Abbildung 5-6)

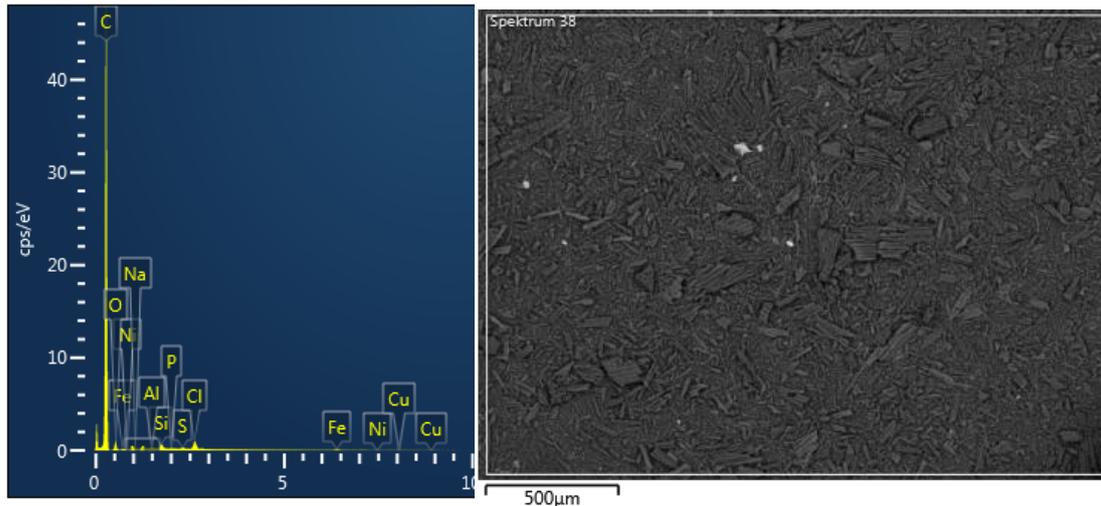


Abbildung 5-6: REM-Aufnahme und EDX-Analyse der adsorbierten Elemente auf die Aktivkohle

## 5.2 Recyclingzyklus zur Elementrückgewinnung aus NIB-Magneten

Nachfolgend wird der Recyclingzyklus in seine einzelnen Prozessschritte unterteilt und diese dann validiert.

### 5.2.1 Entmagnetisierung der Permanentmagnete

Das Entmagnetisieren unter Luftatmosphäre dient zum einen zur leichteren Entfernung der Magnete aus deren Hülle und zum anderen zum Aufbrechen der Schutzschicht. Letzteres ist mit einer thermisch bedingten Ausdehnung des Materials zu begründen, welche ein Abplatzen verursacht (siehe Abbildung 5-7). Die Beschichtung könnte bei der nachfolgenden Laugung zu erhöhten Reaktionszeiten und Problemen beim Auflösen führen.

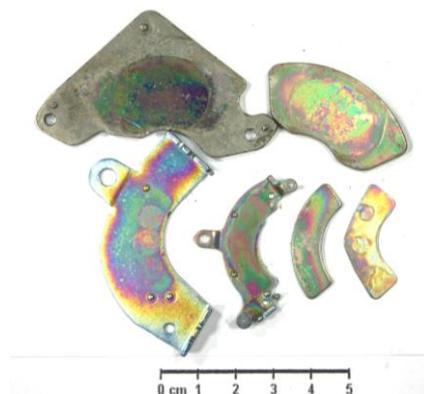


Abbildung 5-7: Entmagnetisierte Magnete und die dazugehörigen Trägerjoche (v.l.n.r)

## 5.2.2 Laugung

Die gewählten Prozessparameter für den 1. Kreislauf erweisen sich als erfolgreich, da ein beinahe vollständiges Auflösen erfolgt. Bei allen vier Laugungen bleiben lediglich die Nickelschutzschichten zurück (siehe Abbildung 5-8), womit eine selektive Ni-Entfernung möglich wäre. Im Rückstrahlelektronen-Bild lässt sich die interkristalline Korrosion entlang der Korngrenzen sehr gut zu erkennen, die aufgrund des edlen Charakters des Ni und der Anwesenheit von Chlor entsteht. Da diese Beschichtungen nur wenige Mikrometer dünn sind, beschränkt sich die zurückzugewinnende Menge auf wenige Zehntelgramm pro 50 g Einsatzmaterial. Aufgrund des hohen Wertes von Nickel (15.273 USD/t (Stand: 03.02.2015))<sup>[83]</sup> kann diese Möglichkeit für industrielle Anwendungen Berücksichtigung finden.

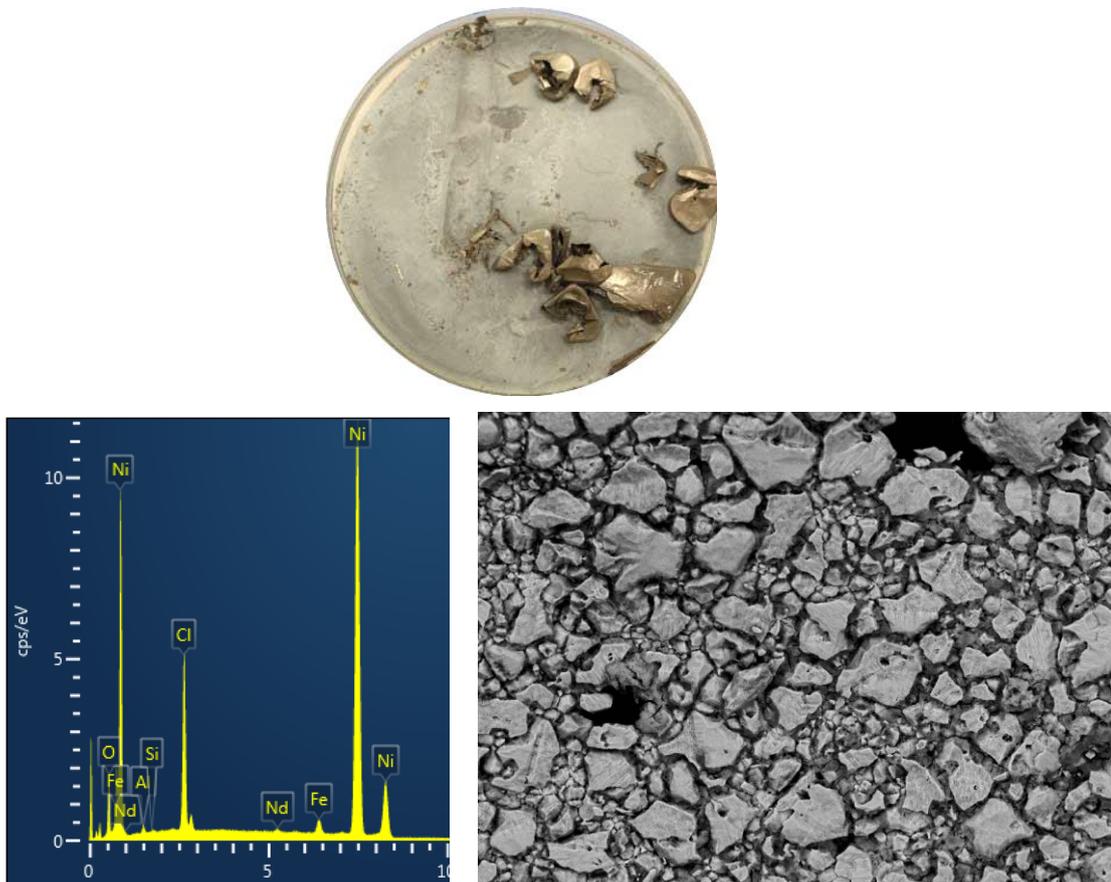


Abbildung 5-8: Rückstand nach der 1. Laugung im 2. Kreislauf mit der entsprechenden EDX-Analyse und BSE-Bild

Eine Ausbeute von über 99 % bestätigt das erfolgreiche Auflösen (siehe Tabelle 5-2). Hier ist zu erwähnen, dass Ungenauigkeiten beim Einwiegen und die Restfeuchte des Rückstandes zu erheblichen Messeffern führen können.

Tabelle 5-2: Bestimmung des Rückstandes nach der Laugung (1. Kreislauf)

Bezeichnung	$m_M$ [g]	$m_R$ [g]	Auflösung [%]
V1,1,0f	50,09	0,54	98,92
V2,1,0f	50,17	0,19	99,62
V3,1,0f	50,15	0,22	99,56
V4,1,0f	50,01	0,18	99,64

Die relativ große Variation der Volumina zwischen den einzelnen Proben lässt sich mit einem unterschiedlich starken Waschvorgang des Rückstandes begründen. Außerdem entweicht trotz Verwendung eines Rückfluskkühlers chlorhaltiges Abgas, welches im Anschluss keine Rückführung erfährt.

Für den Laugungsdurchgang im 2. Kreislauf bedarf es eines Herantastens mit HCl und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, um den Säureverbrauch zu minimieren. Bei den ersten beiden Experimenten kommt es zur Bildung eines weißen SE-Pulvers, welches aufgrund zu geringer Säurestärke des wiederverwendeten Laugungsmittels entsteht (siehe Abbildung 5-9).

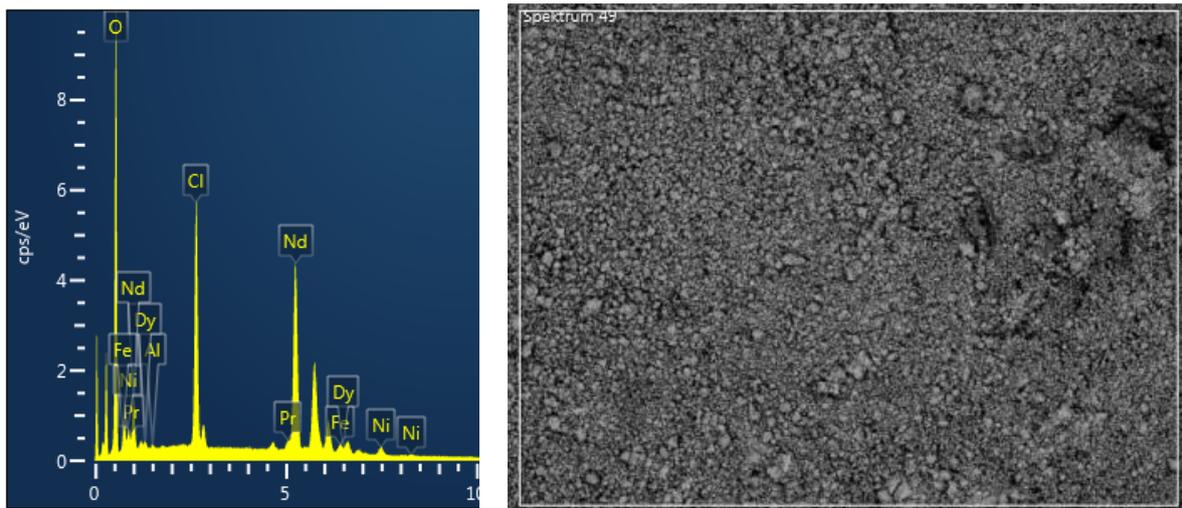


Abbildung 5-9: REM/EDX-Analyse des zurückgebliebenen Pulvers nach der Laugung des 2. Kreislaufes mit dem zugehörigen Spektrum

Da als grundlegendes Prinzip dieses Recyclingzyklus ein vollständiges Auflösen der Magneten Voraussetzung ist, bedarf es einer Erhöhung des HCl-Verbrauchs auf insgesamt 50 Vol.-% der ursprünglichen Lösung. Die Möglichkeit einer selektiven Zersetzung von Eisen und weiteren Bestandteilen unter Zurückbleiben von Neodym, Praseodym und Dysprosium wird in dieser Arbeit nicht untersucht, wobei eine mögliche industrielle Verwendung denkbar wäre. In Tabelle 5-3 sind die entsprechenden Daten für die weiteren Laugungsversuche angeführt. Die entstehenden SE-Pulver bei den ersten beiden Durchführungen des 2. Kreislaufes besitzen ein Gewicht von 8,47 bzw. 4,93 g. Unter der Annahme einer durchschnittlichen Konzentration

von 30 Gew.-% von SEM in Magneten ergibt das für 50 g Magnete eine Masse von 15 g. Bei Versuch V1,2,0f ist es somit möglich, über 50 % der Seltenen-Erden-Metalle selektiv zu gewinnen. Dies zeigt sich auch durch einen leichten Anstieg der Kurven in Abbildung 5-18 und Abbildung 5-19, wobei die Gehaltsabweichungen einerseits durch Einwaage- und andererseits durch ICP-Analysenungenauigkeiten entstehen.

Tabelle 5-3: Bestimmung des Rückstandes nach der Laugung (2. und 3. Kreislauf)

Bezeichnung	V <sub>HCl (32 %) ges</sub> [ml]	m <sub>F</sub> [g]	m <sub>R</sub> [g]	Auflösung [%]
V1,2,0f	290	50,38	8,47	83,19
V2,2,0f	300	50	4,93	90,14
V3,2,0f	360	50,03	0,4	99,20
V4,2,0f	250	50,08	0,32	99,36
V1,3,0f	600	50,65	0,13	99,74
V2,3,0f	630	50,15	0,02	99,96
V3,3,0f	960	50,29	0,95	98,11
V4,3,0f	590	50,33	0,015	99,97

Der Einsatz von Wasserstoffperoxid dient dazu die Bestandteile zu oxidieren, die Laugungsdauer zu reduzieren sowie das Potenzial anzuheben. Bei der Zugabe von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zu der Lösung ist eine stark exotherme Reaktion zu beobachten, welche wie folgt lautet (siehe Abbildung 5-10): <sup>[62]</sup>

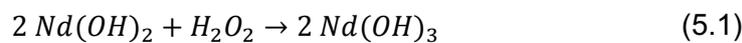


Abbildung 5-10: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Zugabe während der Laugung

Während des Auflösungs Vorganges gibt es unterschiedliche Fehlerquellen, die zu Messverfälschungen führen. Die Aufgabe der Magneten erfolgt aus einem Kunststofftrichter, wobei kleine Teilchen zurückbleiben. Durch Spülen der Lösung, um Anhaftungen von HCl am

Einfülltrichter zu entfernen, erfolgt eine geringfügige Verdünnung der Säure. Außerdem beeinflusst eine schwankende Temperaturführung die Laugungsgeschwindigkeit.

### 5.2.3 SEM-Fällung

Die Zugabe von einer wässrigen 300 g/l Oxalsäure-Lösung mit einer Reaktionsverweildauer von 2 h zielt auf die Bildung eines selektiven SE-Rückstandes ab. Unmittelbar nach dem Hinzufügen findet eine Farbumkehr der Lösung statt. Das nach der Laugung dunkelgrüne bis schwarze Filtrat nimmt einen helleren bräunlichen Ton an (siehe Abbildung 5-11). Der dabei entstehende Rückstand weist eine gelblich-weiße Farbe auf. Die entsprechende Bildung der SE-Oxalate lautet wie folgt:

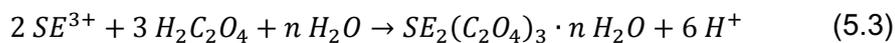


Abbildung 5-11: Lösung nach der Zugabe von Oxalsäure und SE-Rückstand unmittelbar nach der Filtration

Durch die anschließende Kalzinierung erfahren die Oxalate eine Umwandlung in Oxide, wobei gebundener Kohlenstoff in Form von  $CO_2$  und Kristallwasser entweichen. Dies hat eine Massenabnahme von durchschnittlich 42 % zufolge (siehe Tabelle 5-4).

Tabelle 5-4: Bestimmung des Rückstandes der SE-Fällung

Bezeichnung	$m_{\text{Oxalate}}$ [g]	$m_{\text{Oxide}}$ [g]	Masseverlust [%]
V1,1,1f	18,55	7,27	41
V2,1,1f	26,24	10,18	38
V3,1,1f	15,75	6,6	43
V4,1,1f	16,34	6,8	38
V1,2,1f	22,13	9,79	44
V2,2,1f	13,98	6,29	40
V3,2,1f	16,04	6,99	43
V4,2,1f	25,39	10,91	44
V1,3,1f	25,4	10,87	42
V2,3,1f	22,23	9,93	44
V3,3,1f	20,93	9,22	43
V4,3,1f	26,15	11,47	43

Zusätzlich ist ein eindeutiger Farbunterschied zwischen getrocknetem und kalziniertem Feststoff zu erkennen. Die SE-Oxalate weisen einen weißen und die -Oxide einen leicht bräunlichen Ton auf (siehe Abbildung 5-12).



Abbildung 5-12: Getrockneter und kalzinierter SE-Rückstand (v.l.n.r)

Das in Abbildung 5-13 gezeigte REM-Spektrum veranschaulicht die selektive Fällung von SE im Vergleich zu Eisen, Nickel und Cobalt. Während Neodym und Praseodym stark vertreten sind, tritt Dysprosium kaum auf. Der Grund dafür ist lediglich der hohe Preis und die Verfügbarkeit von Dy und somit die geringen Gehalte des Elements in den Magneten.

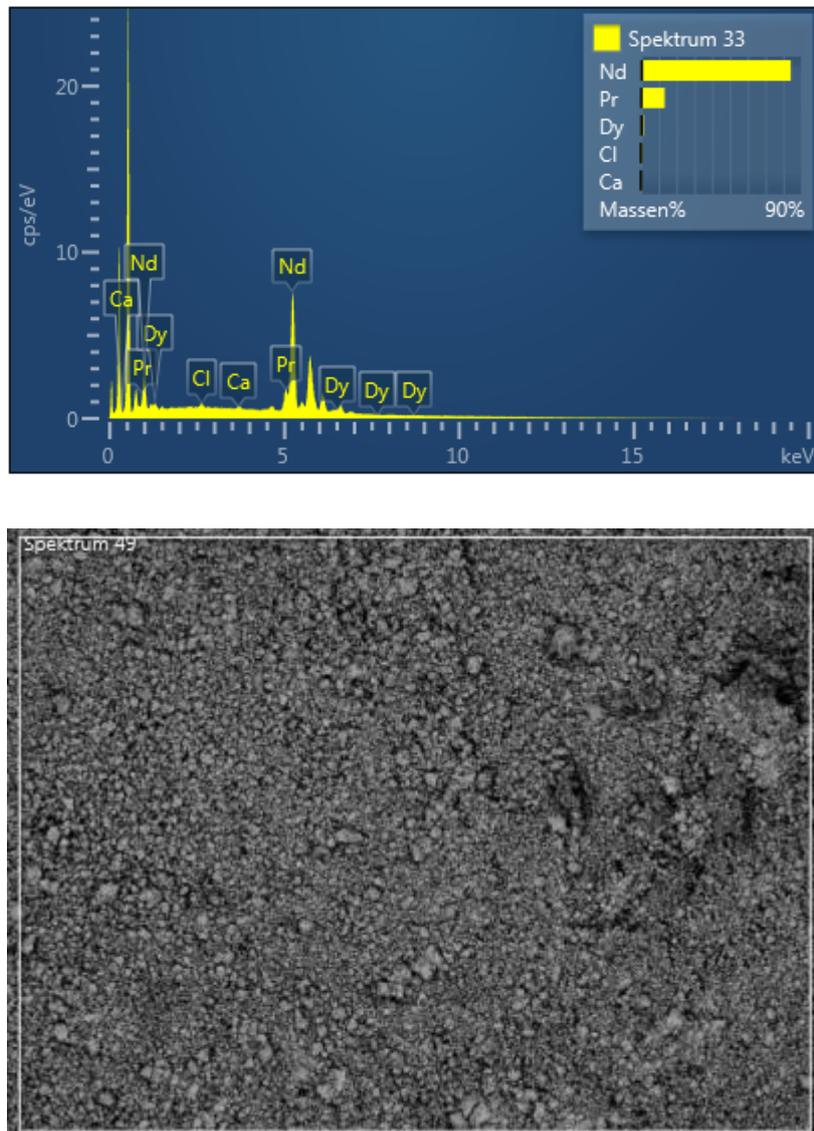


Abbildung 5-13: REM-Aufnahme und EDX-Analyse eines SE-Rückstandes mit zugehörigem Spektrum

Den ICP-Messungen zufolge lässt sich eine reine SEM-Fällung nicht vollständig erzielen, da Fe, Ni und Co ebenfalls ausfallen, deren geringe Gehalte allerdings mittels EDX-Analysen nicht nachweisbar sind. Um die Reinheit des Rückstandes zu erhöhen, wäre eine Lösung der SE-Oxalate in Wasser möglich und Nickel und Cobalt als starke Aminbildner durch eine Zugabe von Ammoniak zu entfernen. <sup>[84]</sup>

## 5.2.4 Fe-Ni-Co-Fällung

Im Anschluss an die SE-Entfernung besteht die Aufgabe, die Konzentration der restlichen Elemente wie Eisen, Nickel und Cobalt zu reduzieren, wobei erneut Oxalsäure zum Einsatz kommt. Durch die neuerliche Zugabe von 500 g/l  $C_2H_2O_4$  und einer Dauer von 24 h ist die Überwindung der kinetischen Hemmung der Oxalatbildung und somit ein Entfernen dieser Elemente möglich. Die verzögerte Umsetzung lässt sich dadurch erkennen, dass erst nach ungefähr 3–4 Stunden ein Farbumschlag eintritt. Die entstandenen Eisenverbindungen färben die Lösung gelb und setzen sich aufgrund der höheren Dichte am Boden ab. Der dunkle Farbton des verbleibenden Filtrats lässt darauf schließen, dass keine vollständige Entfernung aller Elemente mit den gewählten Parametern erfolgt (siehe Abbildung 5-14).



Abbildung 5-14: Lösungen aus der Fe-Ni-Co-Fällung vor, unmittelbar vor (ohne Rührung) und nach der Filtration (v.l.n.r)

Der Tabelle 5-5 sind die entsprechenden Massebestimmungen der Rückstände sowie der Massenverlust bei der Kalzinierung, der im Schnitt um 10 % höher als jener der SE Umwandlung ist, zu entnehmen.

Tabelle 5-5: Bestimmung des Rückstandes der Fe-Ni-Co-Fällung

Bezeichnung	$m_{Oxlate}$ [g]	$m_{Oxide}$ [g]	Massenverlust [%]
V1,1,2,1f	38,12	19,56	52
V2,1,2,1f	64,68	36,11	56
V3,1,2,1f	59,77	28,55	48
V4,1,2,1f	40,69	21,5	52
V1,2,2,1f	40,24	22,28	55
V2,2,2,1f	29,64	15,42	50
V3,2,2,1f	18,04	8,72	49
V4,2,2,1f	38,68	21,54	55
V1,3,2,1f	39,16	21,07	53
V2,3,2,1f	40,35	20,77	51
V3,3,2,1f	15,47	8,59	53
V4,3,2,1f	58,88	33,18	43

Zur qualitativen Überprüfung des Rückstandes erfolgt eine EDX-Analyse des Rückstandes, wobei sich die Selektivität für Eisen sowie Nickel zu erkennen lässt (siehe Abbildung 5-15).

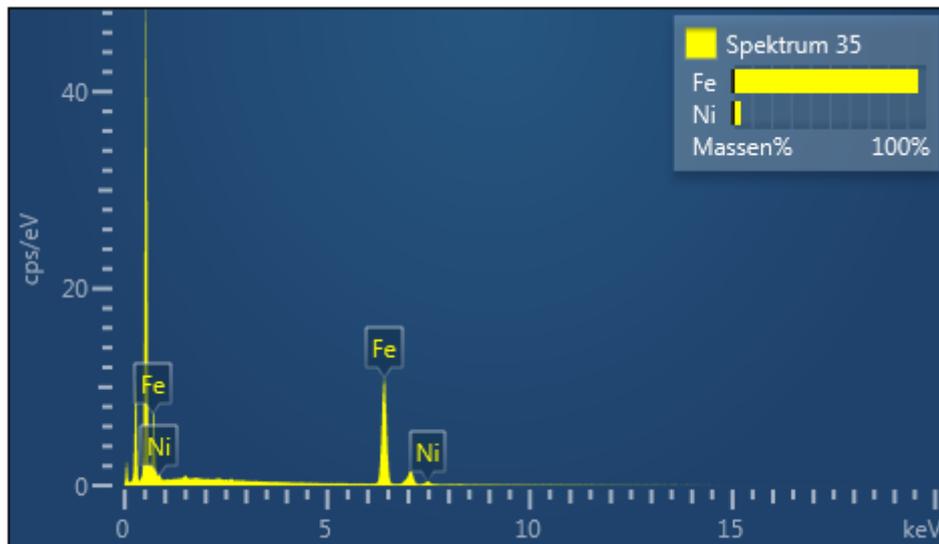


Abbildung 5-15: EDX-Spektrum eines Fe-Ni-Co-Rückstandes

Im Unterschied zum SE-Feststoff sind Eisenoxalate gelb und -Oxide rot gefärbt (siehe Abbildung 5-16).



Abbildung 5-16: Getrockneter und kalzinierter Fe-Ni-Co-Rückstand

Die zweite Fe-Ni-Co-Fällung unter UV-Licht-Einwirkung findet sehr unterschiedlich statt und gibt keinen klaren Aufschluss darüber, wieviel Rückstand gebildet wird. Größter Einflussfaktor ist die zeitliche Verweildauer, welche bei höheren Werten die Ausfällung positiv beeinflusst. Erklären lässt sich dies dadurch, dass nicht alle Oxalatgruppen eine Umsetzung nach 24 Stunden erfahren haben.

### 5.2.5 Oxalat-Zersetzung und H<sub>2</sub>O-Abtrennung

Die anschließende Zugabe von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dient zur Spaltung der verbliebenen Oxalatgruppen, um den neuerlichen Laugungsprozess nicht zu behindern. Dabei ist durch die Farbänderung zu erkennen, dass vor allem eine Oxidation der Eisenionen stattfindet. Die Zugabe von 25 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> verändert den pH-Wert nicht wesentlich. Die Reaktion von Wasserstoffperoxid mit verbliebener Oxalsäure setzt CO<sub>2</sub> und Wasser frei und lautet wie folgt: <sup>[85]</sup>

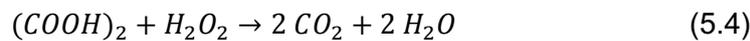


Abbildung 5-17: Lösung nach Zugabe von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zur Oxalatgruppenspaltung

Das bei der H<sub>2</sub>O-Abtrennung entstandene Kondensat enthält keine wesentlichen Verunreinigungen und besitzt einen neutralen pH-Wert. Dies indiziert, dass dessen Entsorgung des Kondensats über das Abwasser ohne weitere Bedenken möglich ist (vergleiche Tabelle 5-6).

Tabelle 5-6: Zusammensetzung des abgetrennten Wassers aus der Lösung

Bezeichnung	B [µg/l]	Fe [mg/l]	Nd [µg/l]	pH
V4,3,2,1f	1250	1100	< 100	6,8

## 5.2.6 Verhalten der Elemente

Im nachgestellten Kapitel erfolgt die Untersuchung des Verhaltens der Elemente Neodym, Eisen, Bor, Praseodym, Dysprosium, Nickel und Cobalt. Des Weiteren steht die Zunahme der Volumina während der Kreisläufe im Fokus.

In den nächsten Abbildungen 5-18 bis 5-23 erfolgt die Darstellung der Elementgehalte in Abhängigkeit von den Behandlungsschritten, wobei exemplarisch eine Versuchsreihe zur Veranschaulichung dient. In Abbildung 5-18 ist der Verlauf des Neodymgehaltes dargestellt, wobei sich eine selektive Entfernung bei der ersten Oxalatfällung erkennen lässt. Der maximal gelöste Gehalt an Nd beträgt 12 g, welcher bei einer Einwaage von 50 g Magnetfraktion einem relativen Anteil von 24 % entspricht. Die Ausbeute des Selten-Erd-Metalls liegt nach dem ersten Kreislauf bei 98 %, da eine Reduktion von 12,03 auf 0,265 g stattgefunden hat. Außerdem zeigt sich, dass keine nennenswerte Anreicherung des Elementes in der Lösung erfolgt.

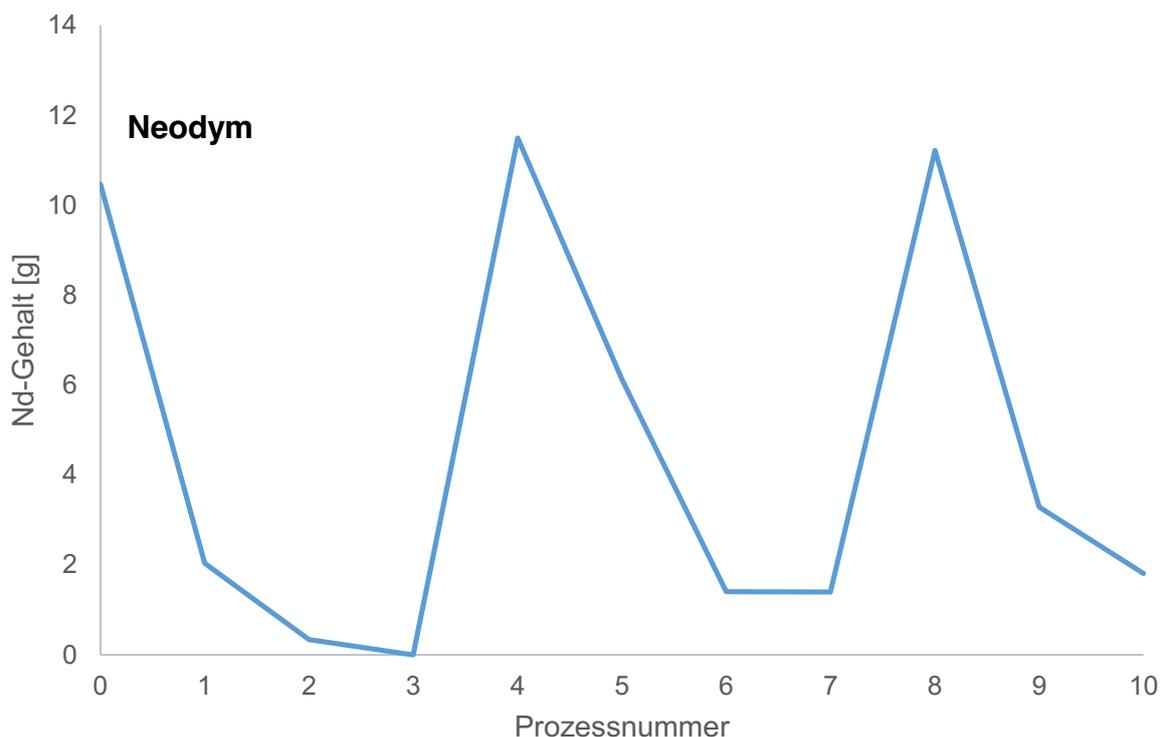


Abbildung 5-18: Verlauf des Neodymgehaltes über die einzelnen Prozessschritte (0 = Laugung, 1 = SE-Fällung, 2 = Fe-Fällung, 3 = Oxalatgruppenspaltung, 4–7 = 2. Kreislauf, 8–10 = 3. Kreislauf).

Ein ähnliches Verhalten wie Neodym weisen Praseodym und Dysprosium auf, deren Menge bei ungefähr 1 g liegen (siehe Abbildung 5-19). Dies entspricht bei einer Einwaage von 50 g einem relativen Anteil von jeweils 2 %. Die Selektivität der Oxalatfällung für SE in den ersten

zwei Stunden nach Beimengung der Oxalsäure ist abermals zu erkennen, womit sich eine Ausbeute der Elemente von rund 96 % erzielen lässt.

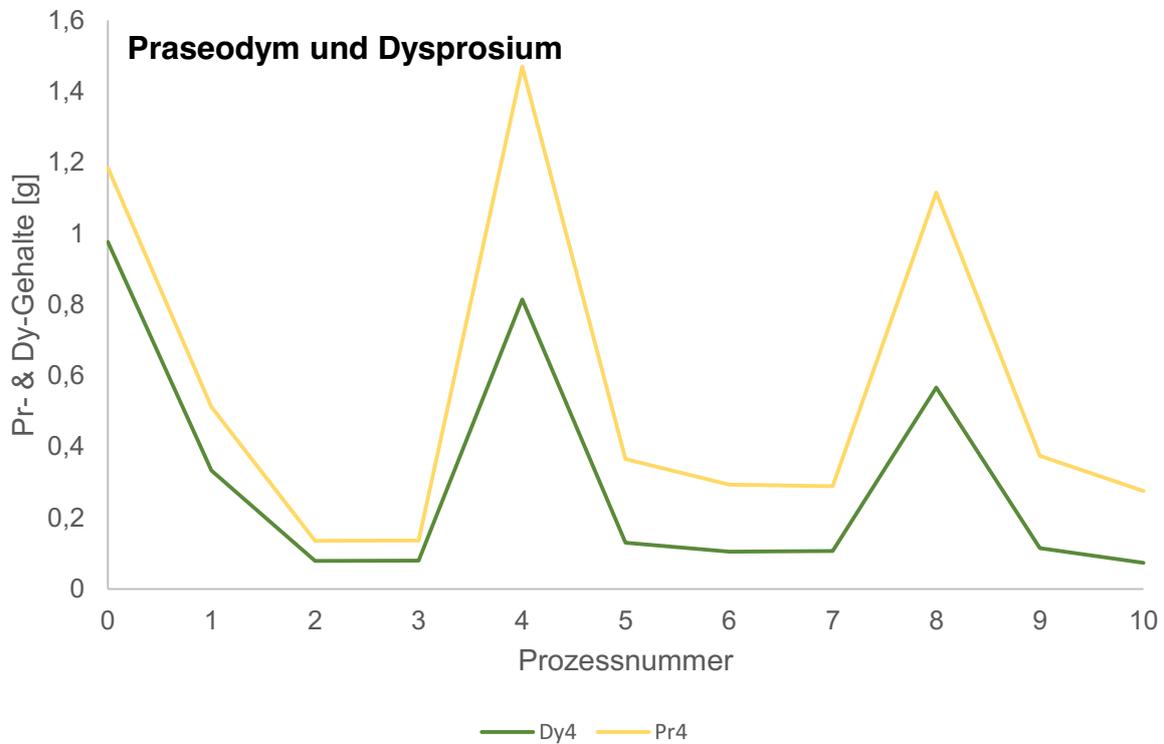


Abbildung 5-19: Verlauf der Praseodym- und Dysprosiumgehalte über die einzelnen Prozessschritte

Die Abbildung 5-20 zeigt den Verlauf des Eisengehaltes. Der durchschnittliche Fe-Anteil umfasst 30,4 g, welcher 61 % bezogen auf das gesamte Einsatzmaterial bedeutet. Es tritt klar hervor, dass keine vollständige Entfernung des Metalls und somit eine Anreicherung in der Lösung stattfindet. Ein geringer Anteil des Elementes fällt während der bezeichneten „SE-Fällung“ aus und führt zu einer Verunreinigung des Niederschlages. Aufgrund der kinetischen Hemmung der Eisenoxalatbildung kann größtenteils von einer selektiven Trennung des Schwermetalls von den Seltenen-Erden-Metallen ausgegangen werden. Die vollständige Entfernung des Elementes aus der Lösung ist mit Oxalsäure nicht möglich. Ein zu hoher Gehalt an vorhandenem Eisen in der Lösung kann zu einer Störung der nachgeschalteten Laugung führen, welche einen erhöhten Säureeinsatz bedingt.

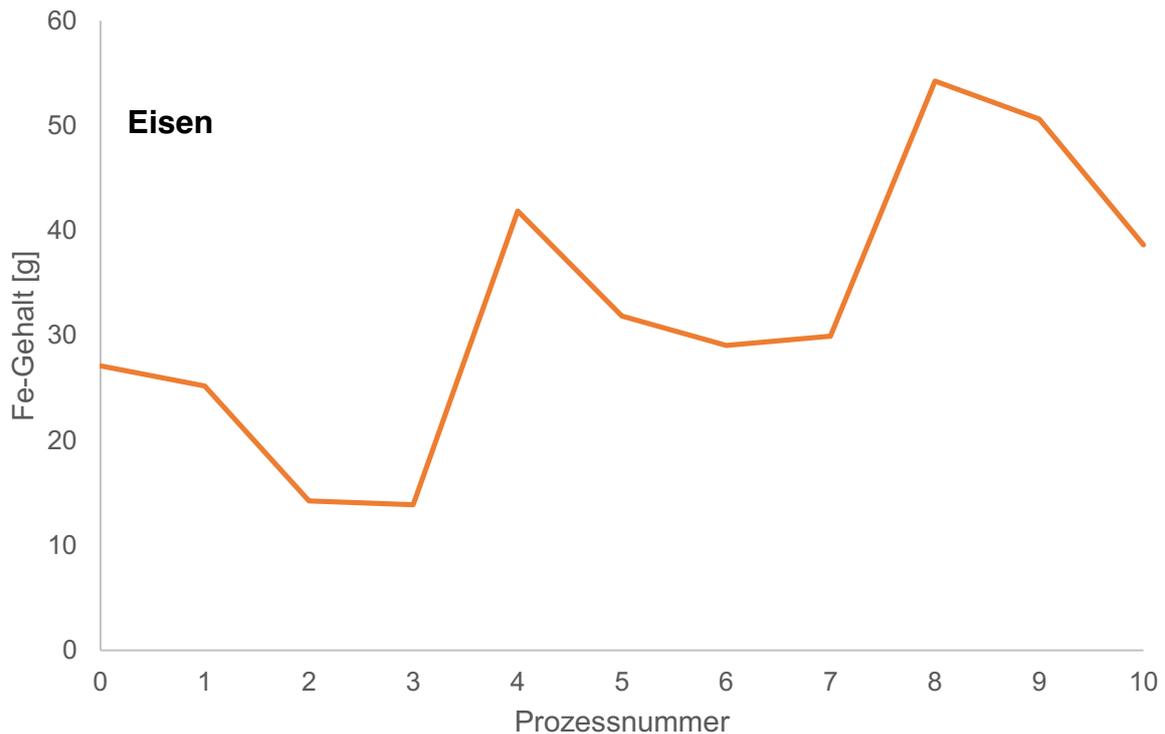


Abbildung 5-20: Verlauf des Eisengehaltes über die einzelnen Prozessschritte

Die theoretische Annahme, dass der Borgehalt der Lösung im Verlauf der Behandlung einen Anstieg erfährt, wird durch die nachfolgende Abbildung 5-21 bekräftigt. Bor geht keine Verbindung mit Oxalaten ein und reichert sich deswegen im Lösungsmittel an. Aufgrund dessen geringen Gehaltes und der Schwierigkeiten bei der Analyse des Elementes sind allerdings Schwankungen zu erkennen, wie beispielsweise bei den Fällungsprozessschritten fünf und sechs zu sehen ist. Eine weitere mögliche Erklärung für eine Verringerung des Boranteiles besteht darin, dass das Element während der Niederschlagsbildung an den resultierenden Feststoff adsorbiert.

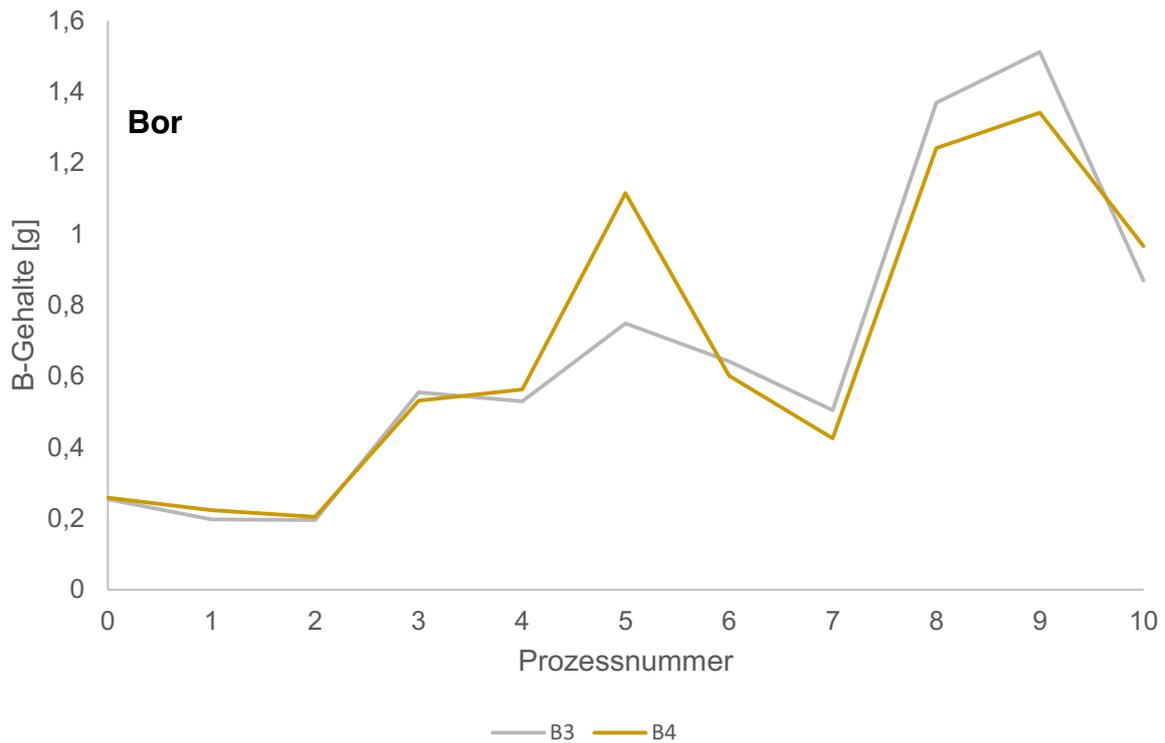


Abbildung 5-21: Verlauf der Borgehalte der Proben 3 und 4 über die einzelnen Prozessschritte

Cobalt und Nickel weisen ähnliche chemische Eigenschaften in Bezug auf das Lösungsverhalten auf. Die Abbildung 5-22 zeigt, dass beide Elemente sowohl während der „SE-“, als auch der „Fe-Ni-Co-Fällung“ einen Niederschlag bilden. Dies führt zu einer Verunreinigung des SE-Produktes. Wie unter Punkt 5.2.3 beschrieben könnte eine Weiterbehandlung des neodymhaltigen Reststoffes mit Ammoniak zu einer Entfernung der Verunreinigungen führen.

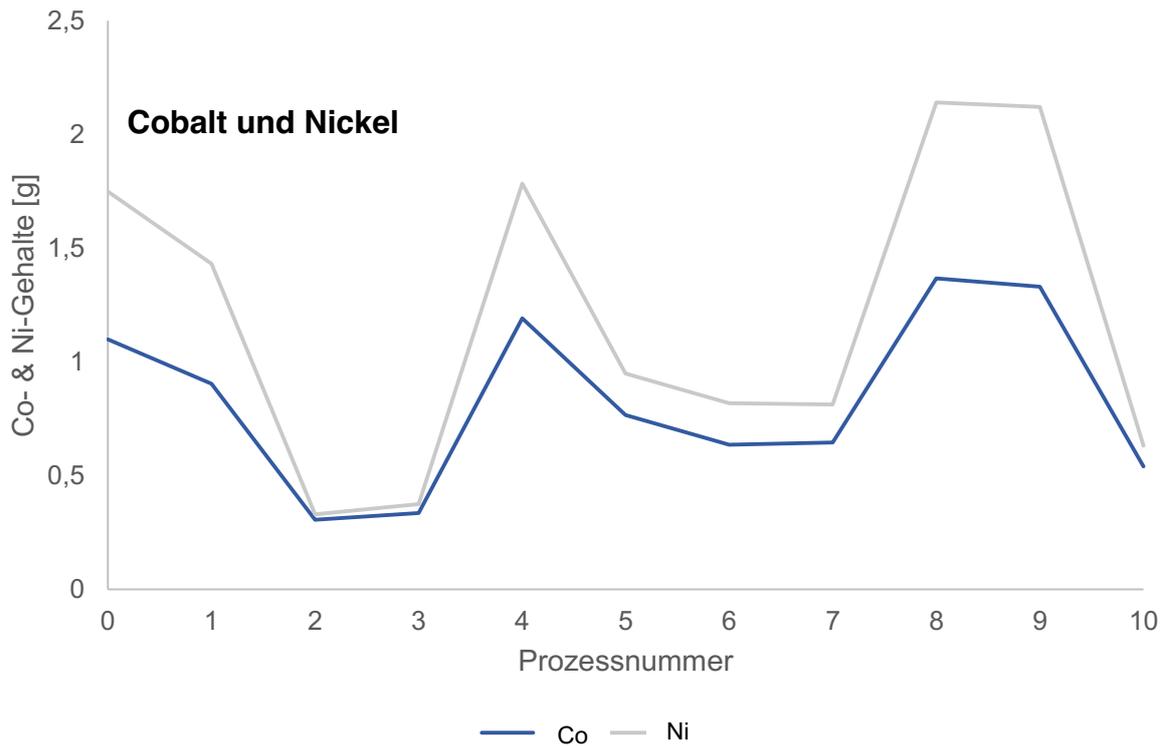


Abbildung 5-22: Verlauf der Cobalt- und Nickelgehalte über die einzelnen Prozessschritte

Die nachfolgende Abbildung 5-23 zeigt das Verhalten aller analysierten Elemente der Probe V4 während der Versuchsschritte. Aufgrund der höheren Gehalte an Eisen und Neodym sind diese Elemente auf der Sekundärachse mit eigenem Maßstab skaliert. Der analoge Verlauf der SEM belegt deren chemische Ähnlichkeit und indiziert, dass eine Trennung von SSEM und LSEM über diese Verfahrensrouten nicht möglich ist. Der Unterschied zwischen Eisen und Cobalt bzw. Nickel besteht darin, dass Fe eine Anreicherung mit steigenden Prozessschritten erfährt, während Co und Ni über einen Kreislauf hinweg relativ konstante Gehalte aufweisen.

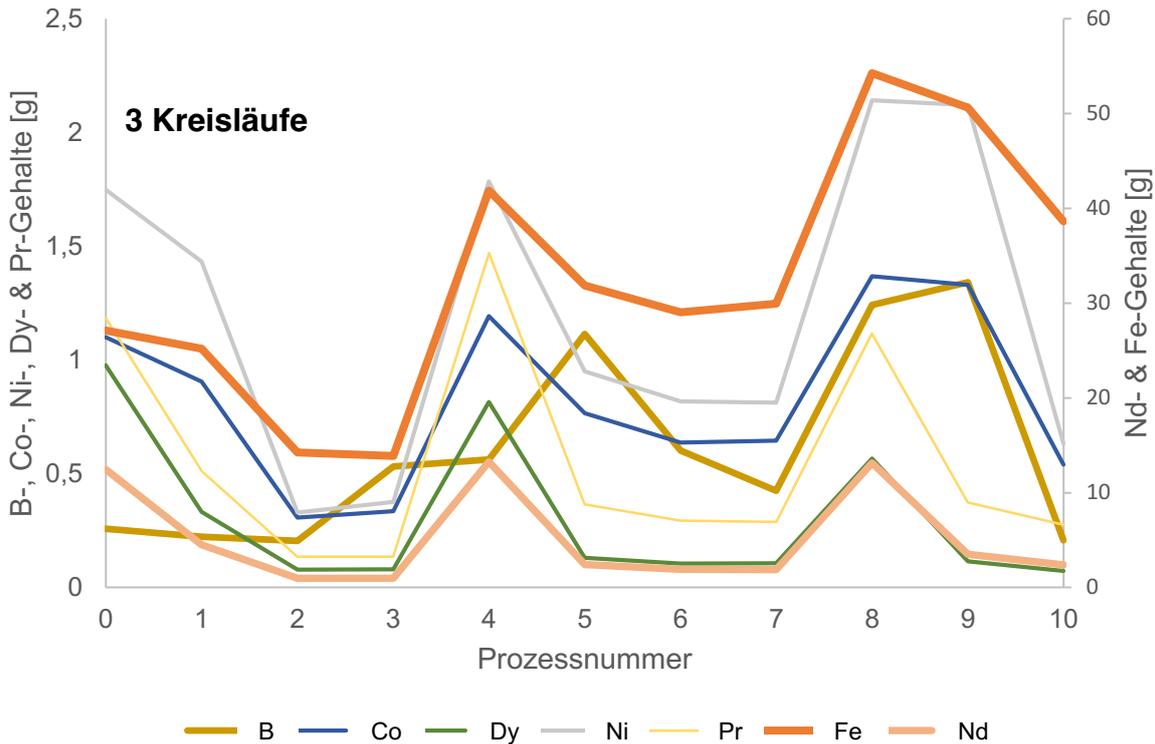


Abbildung 5-23: Verlauf der Elementgehalte für Probe V4 über die einzelnen Prozessschritte

Die Volumenzunahme des Lösungsmittels mit fortgeschrittenen Recyclingzyklen spielt eine wesentliche Rolle für eine mögliche industrielle Umsetzung dieses Verfahrensprozesses, weil dadurch größere Aggregate und ein erhöhter Säureverbrauch erforderlich sind. Es lässt sich erkennen, dass durch die Beimengung der Oxalsäure und des Wasserstoffperoxids eine Vergrößerung des Volumens erfolgt. Die Gewährleistung der vollständigen Laugung erfordert ein entsprechendes Säurepotenzial, weshalb eine Beigabe von 50 Vol.-% von 32%iger HCl nötig ist. Dies resultiert abermals in einem starken Anstieg der Flüssigkeitsmenge. Das Verdampfen von H<sub>2</sub>O am Ende des 1. und 2. Zyklus erzielt zwar eine Reduktion des Volumens, ein Konstanthalten wird allerdings nicht erreicht. Die verschiedenen Volumina entstehen durch unterschiedliche Waschvorgänge der Rückstände. Die relativ starke Erhöhung des Lösungsmittels 3 bei Prozessschritt 7 resultiert aus der Zugabe von 100 ml anstatt 75 ml Oxalsäure (siehe Abbildung 5-24). Nach Ende des 3. Zyklus erfolgt für eine Probe eine fraktionierte Destillation, wobei das Volumen um einen wesentlichen Teil reduziert wird.

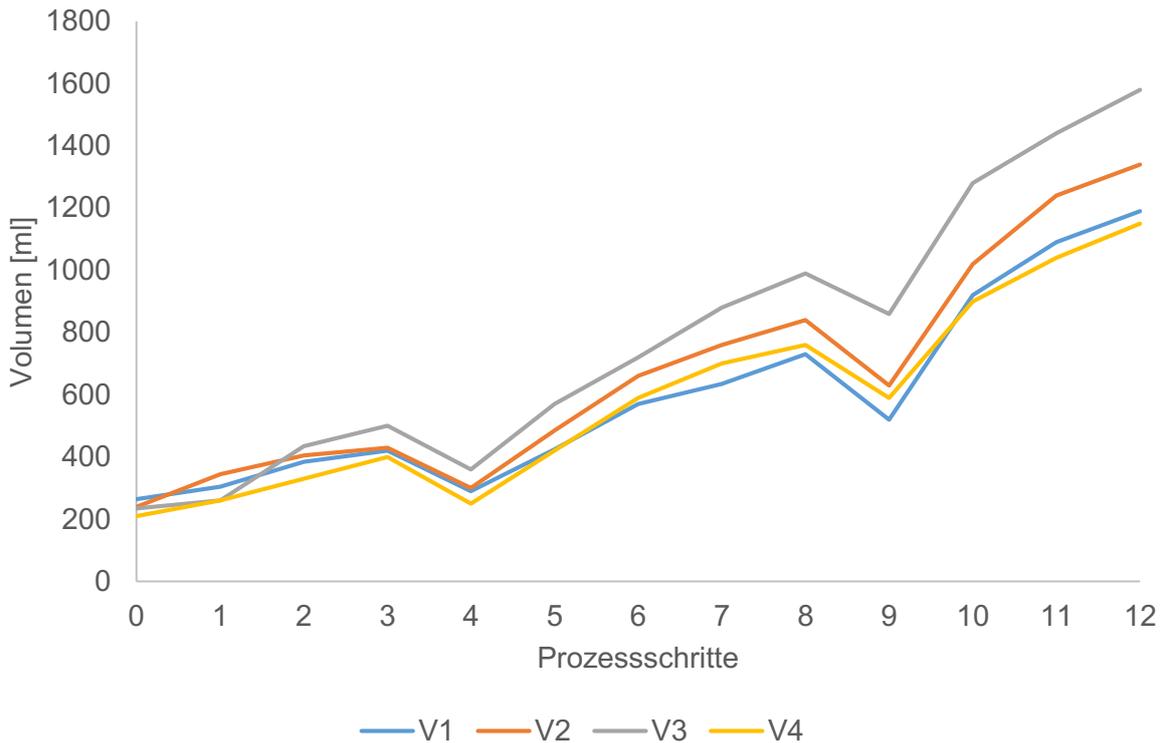


Abbildung 5-24: Verlauf der Volumina der vier Proben über die einzelnen Prozessschritte  
(0 = Laugung, 1 = SE-Fällung, 2 = Fe-Fällung, 3 = Oxalatgruppenspaltung, 4 = Eindampfen,  
5-9 = 2. Zyklus, 10-12 = 3. Zyklus)

### 5.2.7 Weitere Behandlung des Lösungsmittels

Das Ergebnis der Behandlung der Probe V1.3.2 mit Oxalsäure zur weiteren Fällung gelöster Elemente ist in Abbildung 5-25 gezeigt und deutet darauf hin, dass vor allem Eisen eine Reduktion erfährt. Eine vollständige Entfernung kann allerdings nicht erfolgen. Die bei Prozessschritt 5 und 6 bzw. 9 und 10 betrachteten Anstiege der Eisengehalte sind mit Ungenauigkeiten bei der ICP- oder Volumensmessung zu begründen.

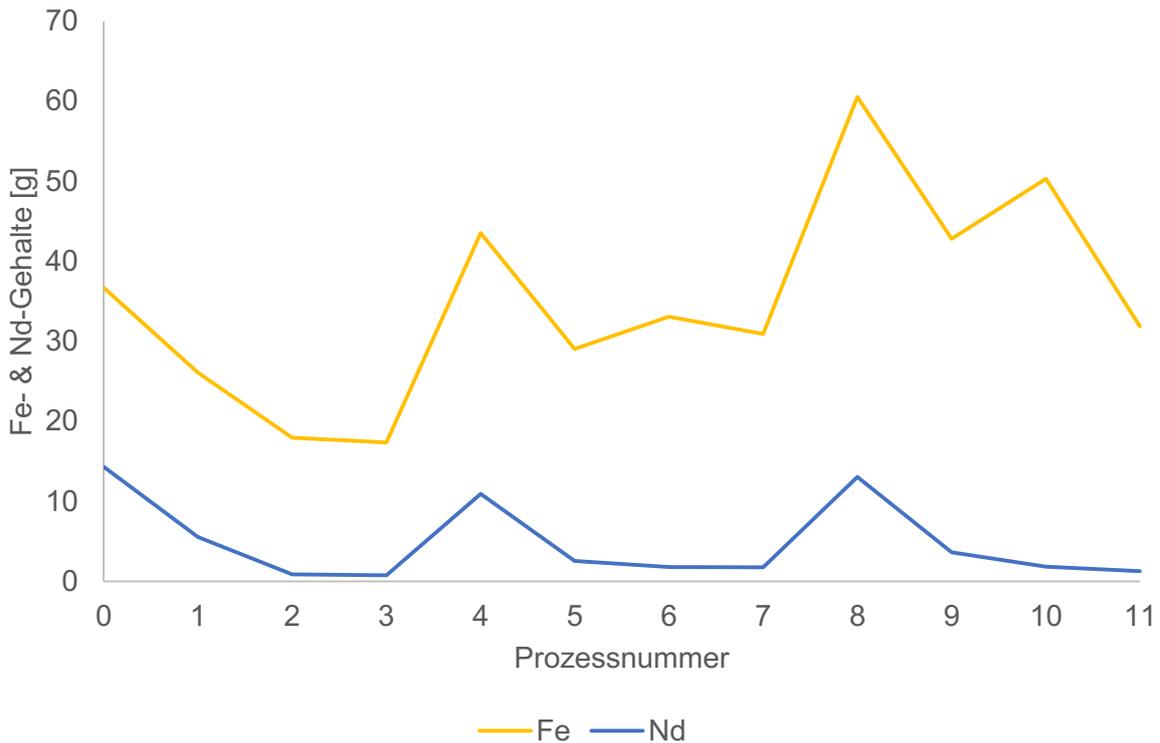


Abbildung 5-25 : Verlauf der Konzentrationen von Eisen und Neodym der Versuchsprobe V1.3.2 nach weiterer Oxalatfällung

Als Ausgangssubstanz der Durchführung unterschiedlicher Versuchsfällungen dient die Probenmenge des Versuches 2 mit der Bezeichnung V2.3.2, deren Zusammensetzung in Tabelle 5-7 angegeben ist.

Tabelle 5-7: Zusammensetzung der Lösung V2,3,2

Bezeichnung	B [g]	Co [g]	Dy [g]	Fe [g]	Nd [g]	Ni [g]	Pr [g]	$\Sigma E$ [g]	V [ml]
V2,3,2	0,27	0,79	0,02	51,32	1,809	0,99	0,47	55,7	1340

Anlehnend an Kapitel 5.1 erfolgt die Untersuchung der Acetatfällung, wobei eine Reduktion von 150 auf 50 Vol.-% stattfindet. Dieser Versuch bestätigt die Annahme, dass Essigsäure als Fällungsmittel schlechtere Eigenschaften als Oxalsäure besitzt. Die Zugabe von 50 ml  $\text{CH}_3\text{COOH}$  verursacht keine Niederschlagsbildung weiterer Elemente aus 100 ml Lösung. Bezüglich der Literatur<sup>[72]</sup> besteht das Ziel, durch Beimengung von 50 ml Ethanol zu einem Ausgangsvolumen von 100 ml die Löslichkeitsgrenze von Eisen und SEM in der Flüssigkeit zu reduzieren, um eine erhöhte Ausbeute zu erreichen. Als Ergebnis ergibt sich die Bildung von 1,12 g Feststoff, welche bei einer gesamten Menge gelöster Elemente von 4,15 g ( $55,7\text{g} \cdot \frac{100\text{ml}}{1340\text{ml}}$ ) eine Ausbeute von ungefähr 27 % bedeutet (siehe Tabelle 5-8), wodurch die Gesamtausbeute noch steigt. Abweichungen entstehen durch Nichtberücksichtigung des

verbleibenden, nicht quantifizierbaren Kristallwassers. Diese Erkenntnis ist als durchaus positiv zu betrachten und könnte für eine wirtschaftliche Umsetzung von Bedeutung sein.

Tabelle 5-8: Bestimmung des Rückstandes nach Zugabe von Essigsäure und Ethanol

Bezeichnung	V <sub>Essigsäure</sub> [ml]	V <sub>Ethanol</sub> [ml]	m <sub>RnT</sub> [g]
V2.3.2.3Ef		50	1,12
V2.3.2.3Af	50		0

Die Beimengung von 1 g Ca(OH)<sub>2</sub> und 0,7 g ZnO zu 200 ml der Lösung V2.3.2 unter Hebung des pH-Wertes auf etwas unter 1 führt zu keiner wesentlichen Niederschlagsbildung. Weiters ist die Zugabe von 3 g MgO bei konstantem Säuregehalt nicht ausreichend, um einen Feststoff zu bilden. Maßgeblichen Einfluss auf die Ausfällung hat der pH-Wert, welcher mit steigenden Werten zu höheren Ausbeuten führt, wie schon in Punkt 5.1 beschrieben wurde.

Durch Zugabe von 6,5 g Ca(OH)<sub>2</sub> bzw. ZnO erfolgt eine pH-Wert Steigerung auf ungefähr 2,7 bei gleichzeitiger Feststoffbildung von 4 bzw. 3,72 g (siehe Tabelle 5-9).

Tabelle 5-9: Inhalte der Lösungen von jeweils 300 ml nach Zugabe von Kalziumhydroxid bzw.

Zinkoxid

Bezeichnung	Fe [g]	Nd [g]	Ca [g]	Zn [g]	B [g]
V2,3,3,1Ca(OH) <sub>2</sub> f	2,84	0,11	1,05		0,10
V2,3,3,2Ca(OH) <sub>2</sub> f	2,27	0,02	3,67		0,10
V2,3,3,1ZnOf	3,20	0,12		1,20	0,11
V2,3,3,2ZnOf	1,92	0,06		3,51	0,09

Eine Berechnung der Ausbeute erfordert eine ICP-Messung, weil es einer Quantifizierung der an Kalzium bzw. Zink gelösten Gehalte bedarf. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5-9 gezeigt und deuten darauf hin, dass eine Borabtrennung sowohl mit Kalzium, als auch mit Zink stattgefunden hat.

Tabelle 5-10: Bestimmung der Rückstände nach unterschiedlichen Fällungsmethoden zur

Weiterbehandlung der Lösung V2,3,2

Bezeichnung	m <sub>Fällungsmittel</sub> [g]	V <sub>NaOH</sub> [ml]	m <sub>Rückstand</sub> [g]
V2,3,3,1Ca(OH) <sub>2</sub> f	1,5	17	0,01
V2,3,3,2Ca(OH) <sub>2</sub> f	3	17	4
V2,3,3,1ZnOf	1,5		0,02
V2,3,3,2ZnOf	3		3,72
V2,3,3,1MgO	3		Kein Rückstand
V2,3,3,1NaOH		60	24,54
V2,3,3,2NaOH		75	19,04

Der ursprüngliche Gehalt von 0,27 g erfuh eine Reduktion auf ungefähr 0,1 g, welche einer relativen Verminderung von 63 % entspricht. Zusätzlich ist eine weitgehende Entfernung von den Hauptelementen Eisen und Neodym möglich (siehe Abbildung 5-26).

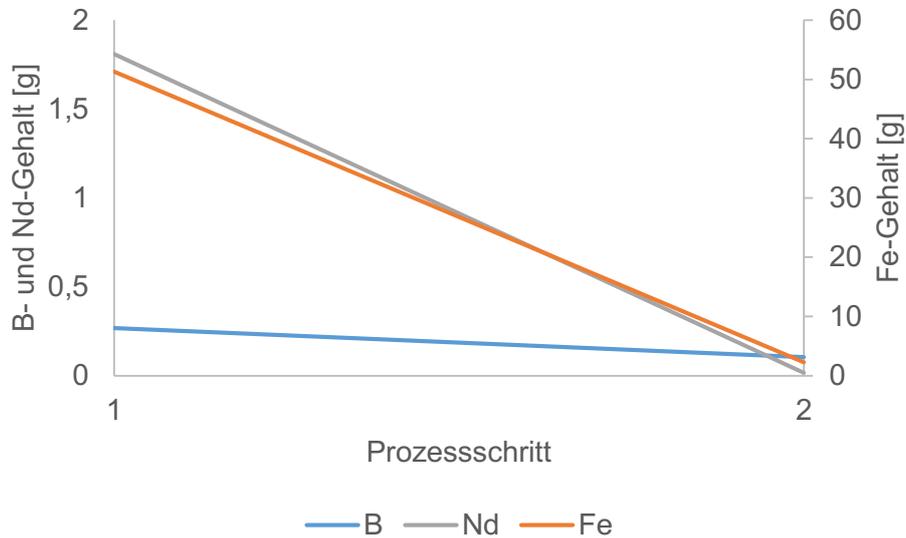


Abbildung 5-26: Inhalte an B, Nd und Fe in 200 ml Lösung vor und nach der  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Zugabe

Eine erhebliche Niederschlagsmenge von 24,54 bzw. 19,04 g ist bei der Neutralisation der Lösung mittels Natriumhydroxid zu beobachten, wo der pH-Wert einen Wert von 6,8 annimmt (siehe Abbildung 5-27).

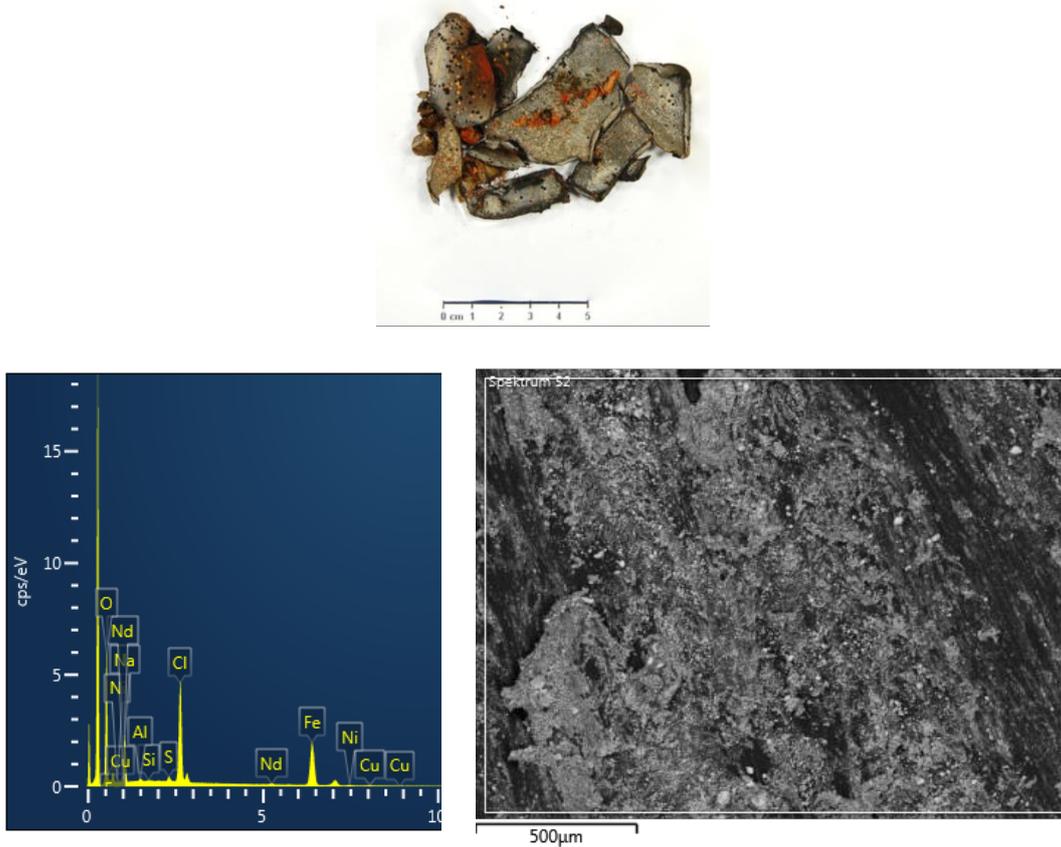


Abbildung 5-27: Niederschlag nach der Neutralisationsreaktion mit NaOH mit entsprechender EDX-Analyse und dem Backscattered-Elektronen-Bild (BSE)

Das Verbleiben eines nahezu durchsichtigen Filtrats deutet auf eine weitgehende Entfernung jeglicher Bestandteile hin (siehe Tabelle 5-10 und Abbildung 5-28).



Abbildung 5-28: Filtrat nach Neutralisation der Lösung mit NaOH

Für die wirtschaftliche Betrachtung eines solchen Recyclingzyklus ist das im Kreislauf zu führende Lösungsmittel in Bezug auf dessen Volumen konstant zu halten. Das Abdestillieren von  $H_2O$  aus der Lösung V4.3.2 bei Atmosphärendruck mit einem Ausgangsvolumen von 1180 ml erzielt eine Reduktion um 45 % auf eine Endmenge von 660 ml. Die parallel getätigten

pH-Wertmessungen zeigen, dass ein wesentlicher Säureanteil entweicht, woraus ein erhöhter HCl-Verbrauch resultiert (vergleiche Abbildung 5-29).

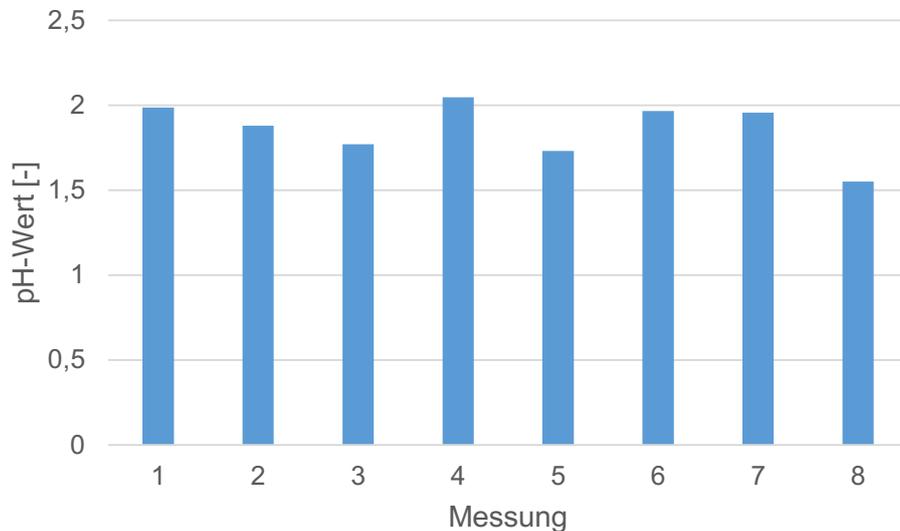


Abbildung 5-29: Messungen des pH-Wertes des abgedampften und rekondensierten Wassers in konstanten Abständen (15 Minuten)

Die während des Recyclingprozesses durchgeführten Verdampfungen von  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $50\text{ }^\circ\text{C}$  und  $42\text{ mbar}$  mittels Rotationsverdampfers erzielen eine bessere fraktionierte Verdampfung von Wasser (neutraler pH-Wert), wenngleich die durchschnittliche Volumensreduktion bei  $27\%$  liegt (vergleiche Abbildung 5-24 sowie Abbildung 5-30). Alle drei Laugungsprozesse für Probe 4 haben eine gesamte HCl-Menge von  $670\text{ ml}$  benötigt.

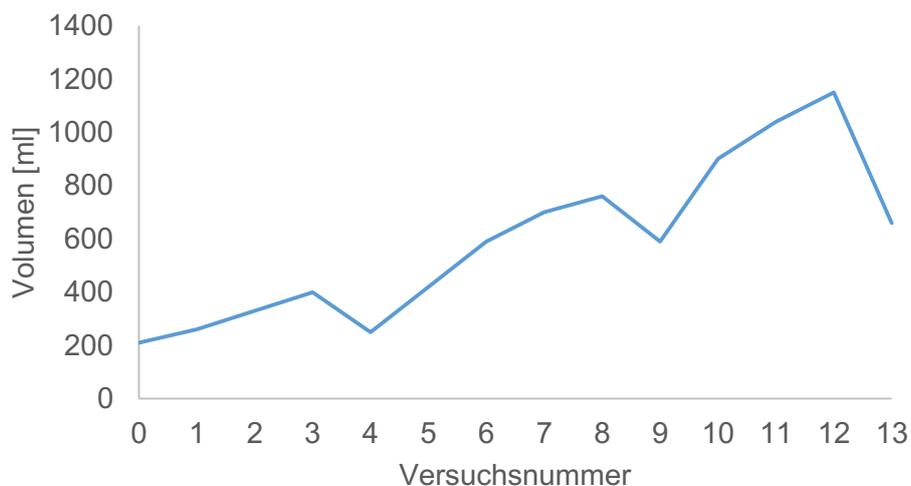


Abbildung 5-30: Volumen der Probe 4 in den einzelnen Prozessstufen mit anschließender fraktionierter Destillation

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit erfolgte eine Erläuterung über die Bedeutung von Magneten im Allgemeinen, wobei der Fokus speziell auf Selten-Erd-Metallen gelegt wurde, mit dessen Einsatz energieeffizientes und umweltschonendes Arbeiten eng verbunden ist. Die Betrachtung der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts zeigt einen starken Anstieg des maximalen Energieproduktes von 1 MGOe für Stahl, 3 MGOe für Ferrite und Alnicos bis auf 56 MGOe für NdFeB. Letztere besitzen hervorragende magnetische Eigenschaften und erfahren Verbesserungen in Bezug auf ihre maximale Einsatztemperatur gegenüber der Entmagnetisierung und auf ihr Korrosionsverhalten durch Zulegieren von Dysprosium, Praseodym, Cobalt, Chrom und Kupfer, sowie durch organische, keramische oder anorganische Schutzbeschichtungen. Vermehrten Einsatz findet die Ni-Cu-Ni-Beschichtung als korrosionsresistente Hülle.<sup>[40]</sup>

Permanentmagnete mit hoher Energiedichte nehmen aufgrund ihrer optimalen Eigenschaften eine sehr große Anwendungspalette ein, welche von Mobiltelefonen und Festplatten über elektrische Motoren bei Automobilen bis hin zu Generatoren bei Windkraftwerken reichen. Im Jahr 2008 umfasste das jährliche Produktionsaufkommen von SEM-Magneten 64.000 t, was einem ungefähren Marktwert von 7 Milliarden US\$ entspricht. Die Herstellungsrouten solcher Produkte basiert hauptsächlich auf dem pulvermetallurgischen Prinzip, wobei die Einsatzstoffe nach Vakuumschmelzung eine mechanische Zerkleinerung mit anschließender Pressung und Magnetisierung erfahren. Zur optimalen Qualitätseinstellung bedarf es vor allem beim Verdichten unterschiedlicher Modifizierungen.<sup>[11][46][47]</sup>

Im weiteren Teil der Arbeit wird der Stand der Technik in Bezug auf mögliche Recyclingverfahren zur Rückgewinnung kritischer Rohstoffe aus Magneten vermittelt. Eine moderne Methode zur Wiederaufbereitung stellt die wasserstoffinduzierte Zerkleinerung der Magnete, bei der das reaktive Gas unter Druck und erhöhten Temperaturen in die Matrix des Materials eindringt, an den Korngrenzen Hydride erzeugen und somit den Magneten sprengt. Die weitere Verarbeitung ist der allgemeinen Herstellungsrouten ähnlich. Eine andere Recyclingroute bildet das pyrometallurgische Behandeln, wobei Schwierigkeiten in Bezug auf die Oxidationsempfindlichkeit der SEM und den qualitativen Eigenschaften bestehen. Forschungen auf dem Gebiet des nasschemischen Recyclings sind umfangreich und bestehen zum Großteil aus einer selektiven Trennung von Neodym und Eisen durch Einsatz von Oxalsäure, Natriumsulfat oder Flusssäure als Fällungsmittel. Typische Laugungsmittel sind Schwefel-, Salz- oder Salpetersäure. Vereinzelt spielen Solventextraktionen mit organischen Phasen zur Trennung von einzelnen Elementen, wie beispielsweise Cobalt, eine Rolle (vergleiche Kapitel 3.3).

Die experimentelle Durchführung zielt auf eine Rückgewinnung von Neodym, Praseodym, Dysprosium, Eisen, Nickel, Cobalt und Bor aus gesinterten NdFeB-Magneten ab. Anlehnend an einen bereits entwickelten Verfahrenszyklus <sup>[75][74]</sup> besteht die Aufgabe darin, das Verhalten der Elemente während der drei Kreisläufe zu beobachten, Reststoffe auf ein Minimum zu reduzieren, indem das Lösungsmittel wiederverwendet wird, und das Element Bor zu entfernen. Im ersten Schritt erfolgt eine Laugung von 50 g einer SEM-Magnetfraktion aus Festplatten mittels Salzsäure. Nach vollständiger Auflösung sind zunächst Neodym und weitere Seltene Erden zu entfernen (2 h), gefolgt von einer Eisen-Nickel-Cobalt Fällung (24 h). Bei beiden Niederschlagsreaktionen kommt Oxalsäure mit unterschiedlichen Konzentrationen zum Einsatz. Letztere Feststoffbildung ist anfangs chemisch gehemmt und kann erst nach einigen Stunden entstehen. Im Anschluss erfolgen eine Oxalatgruppenspaltung und eine Wasserverdampfung, um das Volumen konstant zu halten. Mit dem entstandenen Lösungsmittel startet der zweite Zyklus mit der Laugung. Insgesamt wurden drei Kreisläufe durchgeführt, um eine Anreicherung von unterschiedlichen Elementen und das Lösungsvermögen der Säure bei der Laugung beobachten zu können. Die abschließende Weiterbehandlung der Lösungen hat einerseits zum Ziel, Bor und weitere Elemente auszufällen, und andererseits eine Neutralisation durchzuführen, um verbliebene Stoffe vollständig zu entfernen und das Filtrat als Abwasser führen zu können.

Die Untersuchung der Elemente im Verlauf der Zyklen zeigt die Möglichkeit einer nahezu vollständigen Rückgewinnung der SEM aus der Lösung (96–98 %). Eine Trennung zwischen SSEM, wie Dysprosium, und LSEM, wie Praseodym und Neodym, lässt sich mit dieser Verfahrensweise nicht erzielen. Aufgrund der kinetischen Hemmung zur Bildung von Schwermetalloxalaten ist der Großteil von den Seltenen-Erden zu entfernen. Ein geringer Anteil trägt allerdings zu einer Verunreinigung des SEM-Produktes bei und fällt während der ersten zwei Stunden nach  $C_2H_2O_4$ -Zugabe aus. Problematisch erweist sich das Hauptelement Eisen, welches keiner vollständigen Entfernung unterzogen werden kann und zu einer erhöhten Schwermetallkonzentration in der Lösung führt. Das Element Bor bildet keine Oxalate und reichert sich im Verlauf der Zeit in der Lösung an. Da allerdings der Gehalt sehr gering ausfällt und die Analyse Messungenauigkeiten aufweist, sind teilweise starke Schwankungen möglich.

Weiters ist erkennbar, dass es zu einer Vergrößerung des Volumens mit steigender Zahl von Prozessschritten kommt und die anschließende Wasserverdampfung nur bedingt zur Verminderung führt. Eine nachgeschaltete fraktionierte Destillation zeigt, dass sich eine starke Reduktion durchführen lässt, bei der allerdings geringe Mengen an HCl entweichen.

Die Beimischung von 50 Vol.-% Ethanol zur Fe-Ni-Co-Fällung hat sich als erfolgreich dargestellt, da daraus eine etwas höhere Gesamtausbeute resultiert. Zu berücksichtigen gilt allerdings die entsprechende Volumenvergrößerung, welche sich dadurch ergibt. Weiters wird

mit einer angepassten Menge an NaOH die Lösung neutralisiert, nahezu alle gelösten Metalle entfernt und das Filtrat kann dem Abwasser zugeführt werden. Wirtschaftlich gesehen ist ein solcher Prozessschritt nicht nach drei, sondern nach einer Vielzahl an Kreisläufen durchzuführen, um den Säuremittelverbrauch gering zu halten. Weitere Untersuchungen bedarf es für die Behandlungen der Feststoffe, welche sich aus vielen unterschiedlichen Elementen zusammensetzen, wie vor allem Eisen, Neodym und auch Bor. Eine Rückgewinnung von B lässt sich durch Zugabe von MgO, Ca(OH)<sub>2</sub> und ZnO erzielen, allerdings ist dies kein selektiver Schritt. Die genauen Mengen sind weiter unter Berücksichtigung des pH-Wertes zu untersuchen. Für eine Wiederverwendung des Lösungsmittels muss der pH-Wert bei etwa null bleiben. Die Adsorption von Elementen wie Bor durch Aktivkohle bzw. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Partikel hat nicht das entsprechende Resultat gebracht und bedarf zusätzlicher Untersuchungen. Ein weiterer Lösungsansatz zur Borentfernung stellt die Führung des Lösungsmittels im Bypass und eine Anhebung des pH-Wertes dar.

Die Bedeutung von SEM ist in den letzten 20 Jahren stark gestiegen und spielt aufgrund der immer höheren Anforderungen an Energieeffizienz, Leistungsfähigkeit und Umweltfreundlichkeit zukünftig eine wichtige Rolle. Die Monopolstellung Chinas erhöht die Risiken von Preisschwankungen, Versorgungsengpässen und Qualitätseinbußen auf dem SEM-Markt. Eine eigenständige Produktion in Europa über Recycling von Magneten wäre eine Möglichkeit, diese Gefahren zu reduzieren und die wirtschaftliche Abhängigkeit zu minimieren. Die Hauptprobleme, warum es zurzeit keine industriell umgesetzten Verfahren gibt, liegen einerseits in der Unwirtschaftlichkeit, da durch den wieder auftretenden Preisdruck Chinas die Erlöse aus dem Verkauf von SEM bzw. SEO sehr gering sind. Andererseits gibt es keine gesonderte Sammlung von Magneten und deshalb besteht die Problematik in der mangelnden Verfügbarkeit. In den meisten Fällen wird magnetisches Einsatzmaterial zusammen mit anderem Elektronikschrott mechanisch zerkleinert und in unterschiedliche Fraktionen aufgetrennt. Deren sprödes Verhalten führt zu sehr geringen Stückgrößen, welche zum Teil innerhalb des Aufbereitungsaggregats oder direkt an der Eisenfraktion anhaften. Dieser Anteil erfährt eine Einleitung in die Stahlroute und somit erfolgt der Verlust von SEM.

Es gibt unterschiedliche Möglichkeiten SEM aus Magneten zu gewinnen. Die relativ hohen Investitionskosten, Umweltauflagen der EU und relativ geringen Erlöse sind ausschlaggebende Gründe für die Beibehaltung der aktuellen Situation. Förderungen der Europäischen Union, Strafzölle auf chinesische SEM und Verbesserungen im Bereich des Schrottsammelns könnten dazu führen, dass in Zukunft die Recyclingquote von Magneten steigt.

---

## 7 Literatur

- [1] T. W. Ellis, F. A. Schmidt und L. L. Jones: *Methods and Opportunities in the Recycling of Rare Earth Based Materials*. Metallurgy and Ceramics Division, 1994.
- [2] T. Vander Hoogerstraete et al.: From NdFeB magnets towards the rare-earth oxides: a recycling process consuming only oxalic acid. *RSC Adv.*, vol. 4, no. 1, 64099–64111, 2014.
- [3] C. Gandenberger, M.-W. Frank, und L. Tercero: Kritische Rohstoffe aus europäischer Sicht. *Die Volkswirtschaft*, 12–15, 2010.
- [4] J. Gieras: *Permanent Magnet Motor Technology - Design and Applications*. CRC Press (2009).
- [5] P.-A. Chen et al.: Soft and hard natures of Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B permanent magnet explored by first-order-reversal-curves. *J. Magn. Mater.*, vol. 370, 45–53, 2014.
- [6] Hyperphysics: Online im Internet: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/solids/hyst.html>, Abruf: 13.01.15.
- [7] R. Blank: What determines the demagnetization in Nd-Fe-B magnets? *J. Magn. Mater.*, vol. 101, no. 1–3, 317–322, 1991.
- [8] G. F. Price et al.: Design and Testing of a Permanent Magnet Axial Flux Wind Power Generator. *IAJC IJME Int. Conf.*, vol. 190, 2008.
- [9] L. Cardinali, S. Santomassimo und M. Stefanoni: Design and realization of a 300 W fuel cell generator on an electric bicycle. *J. Power Sources*, vol. 106, no. 2, 384–387, 2002.
- [10] School of Metallurgy and Materials - University of Birmingham: *Magnetic Materials*, 2014. Online im Internet: <http://www.birmingham.ac.uk/Documents/college-eps/metallurgy/research/Magnetic-Materials-Background/Magnetic-Materials-Background-9-Hard-Magnets.pdf>, Abruf: 05.12.2014.
- [11] O. Gutfleisch et al.: Magnetic materials and devices for the 21st century: stronger, lighter, and more energy efficient. *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 7, 821–42, 2011.

- 
- [12] K. Binnemans et al.: Recycling of rare earths: a critical review. *J. Clean. Prod.*, vol. 51, 1–22, 2013.
- [13] S. Constantinides: *Rare Earth Materials*. Arnold Magnetic Technologies Corp, 2010.
- [14] S. Kazawa: Trends and Problems in Research of Permanent Magnets for Motors — Addressing Scarcity Problem of Rare Earth Elements. *Sci. Technol. Trends*, 40–54, 2011.
- [15] W. Rodewald, M. Katter und G. W. Reppel: Fortschritte bei pulvermetallurgisch hergestellten Neodym-Eisen- Bor Magneten. *IEEE Trans. Magnetics*, 1–21, 2000.
- [16] P. Zhang, T. Ma, L. Liang und M. Yan: Improvement of corrosion resistance of Cu and Nb co-added Nd–Fe–B sintered magnets. *Mater. Chem. Phys.*, vol. 147, no. 3, 982–986, 2014.
- [17] H. G. C, L. I. U. Jinfang, G. Alexander und M. Melania: Current Status of Rare-Earth Permanent Magnet Research in USA. *Journal of Iron and Steel Research International* 13, 12-22 Suppl.1, 2006.
- [18] A. Saliba-Silva et al.: Improving the corrosion resistance of NdFeB magnets: an electrochemical and surface analytical study. *Surf. Coatings Technol.*, vol. 185, no. 2–3, 321–328, 2004.
- [19] H. Zhang, Y. W. Song, und Z. L. Song: Electrodeposited nickel/alumina composite coating on NdFeB permanent magnets. *Mater. Corros.*, vol. 59, no. 4, 324–328, 2008.
- [20] G. Yan et al.: The effect of density on the corrosion of NdFeB magnets. *J. Alloys Compd.*, vol. 292, no. 1–2, 266–274, 1999.
- [21] A. El-Moneim et al.: The influence of Co and Ga additions on the corrosion behavior of nanocrystalline NdFeB magnets. *Corros. Sci.*, vol. 44, no. 8, 1857–1874, 2002.
- [22] o.V.: *Neodymium-Iron-Boron Magnets*. NEOREC series, 2011.
- [23] R. Sueptitz et al.: Effect of magnetization state on the corrosion behaviour of NdFeB permanent magnets. *Corros. Sci.*, vol. 53, no. 9, 2843–2852, 2011.
- [24] S. M. T. Takeuchi et al.: Corrosion protection of NdFeB magnets by phosphating with tungstate incorporation. *Surf. Coatings Technol.*, vol. 200, no. 24, 6826–6831, 2006.
-

- 
- [25] J. Ding, B. Xu, and G. Ling: Al–Mn coating electrodeposited from ionic liquid on NdFeB magnet with high hardness and corrosion resistance. *Appl. Surf. Sci.*, vol. 305, pp. 309–313, 2014.
- [26] V. Prakash et al.: ELECTROCHEMICAL RECOVERY OF RARE EARTH ELEMENTS FROM MAGNET SCRAPS - A THEORETICAL ANALYSIS. Department of Material Science and Engineering, 163–170, 2014.
- [27] S. Sunada et al.: Corrosion assessment of Nd–Fe–B alloy with Co addition through impedance measurements. *J. Alloys Compd.*, vol. 408–412, 1373–1376, 2006.
- [28] B. Ma et al.: Recent development in bonded NdFeB magnets. *J. Magn. Mater.*, vol. 239, no. 1–3, 418–423, 2002.
- [29] G. Bai et al.: Study of high-coercivity sintered NdFeB magnets,” *J. Magn. Mater.*, vol. 308, no. 1, 20–23, 2007.
- [30] Z. W. Liu und H. A. Davies: The practical limits for enhancing magnetic property combinations for bulk nanocrystalline NdFeB alloys through Pr, Co and Dy substitutions. *J. Magn. Mater.*, vol. 313, no. 2, 337–341, 2007.
- [31] L. Q. Yu, Y. H. Wen und M. Yan: Effects of Dy and Nb on the magnetic properties and corrosion resistance of sintered NdFeB. *J. Magn. Mater.*, vol. 283, no. 2–3, 353–356, 2004.
- [32] D. Schüller et al.: Study on Rare Earths and Their Recycling - Final Report for the Greens/EFA Group in the European Parliament. *Öko-Institut e.V.*, vol. 49, 30–40, 2011.
- [33] H. T. Kim et al.: High-performance nanocrystalline NdFeB magnets by CAPA process. *J. Magn. Mater.*, vol. 304, no. 1, 240–242, 2006.
- [34] E. Isotahdon et al.: Corrosion protection provided by electrolytic nickel and tin coatings for Nd–Fe–B magnet. *J. Alloys Compd.*, vol. 585, 203–213, 2014.
- [35] S. Mao et al.: Corrosion behaviour of sintered NdFeB deposited with an aluminium coating. *Corros. Sci.*, vol. 53, no. 5, 1887–1894, 2011.
- [36] T. Xie et al.: Structure, corrosion, and hardness properties of Ti/Al multilayers coated on NdFeB by magnetron sputtering. *Vacuum*, vol. 86, no. 10, 1583–1588, 2012.

- 
- [37] S. Yu und L. Chen: Preparation Technology and Performances of Zn-Cr Coating on Sintered NdFeB Permanent Magnet. *J. Rare Earths*, vol. 24, no. 2, 223–226, 2006.
- [38] A. Walton et al.: A zinc coating method for Nd–Fe–B magnets. *J. Alloys Compd.*, vol. 306, no. 1–2, 253–261, 2000.
- [39] L. Song und Z. Yang: Corrosion Resistance of Sintered NdFeB Permanent Magnet With Ni-P/TiO<sub>2</sub> Composite Film. *J. Iron Steel Res. Int.*, vol. 16, no. 3, 89–94, 2009.
- [40] I. Rampin, F. Bisaglia und M. Dabalà: Corrosion Properties of NdFeB Magnets Coated by a Ni/Cu/Ni Layer in Chloride and Sulfide Environments. *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 19, no. 7, 970–975, 2009.
- [41] X. Yang et al.: Electrochemical corrosion behaviors and corrosion protection properties of Ni–Co alloy coating prepared on sintered NdFeB permanent magnet. *J. Solid State Electrochem.*, vol. 14, no. 9, 1601–1608, 2010.
- [42] Y. Matsuura, J. Hoshijima und R. Ishii: Relation between Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B grain alignment and coercive force decrease ratio in NdFeB sintered magnets. *J. Magn. Mater.*, vol. 336, 88–92, 2013.
- [43] J. L. Li et al.: Effect and mechanism of ion bombardment on coercive force of NdFeB magnet. *Mater. Lett.*, vol. 98, 102–104, 2013.
- [44] F. Vial et al.: Improvement of coercivity of sintered NdFeB permanent magnets by heat treatment,” *J. Magn. Mater.*, vol. 242–245, 1329–1334, 2002.
- [45] M. Buchert: Analysis of rare earths: permanent magnets used in industry in Baden-Wuerttemberg. Öko-Institut e.V., 2013.
- [46] J. M. D. Coey: Permanent magnets: Plugging the gap. *Scr. Mater.*, vol. 67, no. 6, 524–529, 2012.
- [47] W. T. Benecki: The Permanent Magnet Market - 2015. Magnetic Conference, Orlando, Florida, 2013.
- [48] o.V.: Metal-Pages: an argus internet company. Online im Internet: <http://www.metal-pages.com/>. Abruf: 11.01.2015.
- [49] H. Kara et al.: Lanthanide Resources and Alternatives. Oakdene Hollins Research & Consulting, 2010.
-

- 
- [50] P. Gedeon: Lautsprecher und deren Eigenschaften Inhalt. Ferienakademie, 2004.
- [51] Y. Andrès, A. C. Texier und P. Le Cloirec: Rare earth elements removal by microbial biosorption: a review. *Environ. Technol.*, vol. 24, no. 11, 1367–75, 2003.
- [52] J. Hykawy und A. Thomas: *The Rare Earths. Clean Technologies and Materials*, 2010.
- [53] B.Yu et al.: Review on research of room temperature magnetic refrigeration. *Int. J. Refrig.*, vol. 26, no. 6, 622–636, 2003.
- [54] D. Brown, B.-M. Ma und Z. Chen: Developments in the processing and properties of NdFeB-type permanent magnets. *J. Magn. Mater.*, vol. 248, no. 3, 432–440, 2002.
- [55] H.-J. Bargel und G. Schulze: *Werkstoffkunde*. Springer Verlag 2012, 544, ISBN: 978-3-642-17717-0
- [56] J. W. Lyman und G. R. Palmer: Recycling of Rare Earths and Iron from NdFeB Magnet Scrap. *High Temp. Mater. Process.*, vol. 11, no. 1–4, 1993.
- [57] J. Li et al.: Effect of process on the magnetic properties of bonded NdFeB magnet. *J. Magn. Mater.*, vol. 299, no. 1, 195–204, 2006.
- [58] M. S. U, H. Nagata, T. Watanabe und O. Itatani: Rubber isostatic pressing (RIP) of powders for magnets and other materials. *Materials and Design*, 243–249, 2000.
- [59] T. Elwert und D. Goldmann: Entwicklung eines hydrometallurgischen Recyclingverfahrens für NdFeB-Magnete. *Herstellung von Recycl. von Technol. H 133*, 81-96, 2013
- [60] K. Lee et al.: Demagnetization followed by remagnetization of waste NdFeB magnet for reuse. *Geosystem Eng.*, vol. 16, no. 4, 286–288, 2013.
- [61] Hitachi: Hitachi Develops Recycling Technologies for Rare Earth Metals. Hitache Ltd., 6–9, 2013.
- [62] C. Fredericci et al.: Nd-enriched particles prepared from NdFeB magnets: A potential separation route *J. Alloys Compd.*, vol. 615, 410–414, 2014.
- [63] M. Zakotnik et al.: Hydrogen Decrepitation and Recycling of NdFeB-type Sintered Magnets. *J. Iron Steel Res. Int.*, vol. 13, no. S1, 289–295, 2006.

- 
- [64] R. S. Sheridan et al.: Anisotropic powder from sintered NdFeB magnets by the HDDR processing route. *J. Magn. Mater.*, vol. 324, no. 1, 63–67, 2012.
- [65] L. Xiaoya, L. Yuping und H. Lianxi: Nanocrystalline NdFeB magnet prepared by mechanically activated disproportionation and desorption-recombination in-situ sintering. *J. Magn. Mater.*, vol. 330, 25–30, 2013.
- [66] H. Sepehri-Amin et al.: Mechanism of the texture development in hydrogen-disproportionation–desorption-recombination (HDDR) processed Nd–Fe–B powders. *Acta Mater.*, vol. 85, 42–52, 2015.
- [67] M. Zakotnik, I. R. Harris und A. J. Williams: Possible methods of recycling NdFeB-type sintered magnets using the HD/degassing process. *J. Alloys Compd.*, vol. 450, no. 1–2, 525–531, 2008.
- [68] M. Zakotnik, I. R. Harris und A. J. Williams: Multiple recycling of NdFeB-type sintered magnets. *J. Alloys Compd.*, vol. 469, no. 1–2, 314–321, 2009.
- [69] B. J. W. Lyman und G. R. Palmer: Recycling of Neodymium Iron Boron Magnet Scrap. *High Temperature Materials and Processes*, vol. 11, no. 1-4, 1993.
- [70] H.-S. Yoon, C. J. Kim und J.-S. Kim: Recovery of Neodymium from NdFeB Oxidation-Roasted Scrap by Acetic Acid Leaching. *Inst. Geosci. Mineral Resour. Taejon, Korea*, 2004.
- [71] Y. Wei, N. Sato und M. Nanjo: The Solubility of  $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3$  and  $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$  in Sulfate Solutions - Fundamental study on the recycling of rare earth by Yuezhou magnet. *Faculty of Engineering, Tohoku University, Research Institute of Mineral Dress*, vol. 2, no. 12, 965–970, 1989.
- [72] T. Itakura, R. Sasai und H. Itoh: Resource recovery from Nd–Fe–B sintered magnet by hydrothermal treatment. *J. Alloys Compd.*, vol. 408–412, 1382–1385, 2006.
- [73] Y. Tanaka, Q. Zhang und F. Saito: Sonochemical Recovery of Metals from Recording Media. *J. Chem. Eng. JAPAN*, vol. 35, no. 2, 173–177, 2002.
- [74] P. Stuhlpfarrer: Recycling von Elektronikschrott unter besonderer Berücksichtigung des Sondermetalle und Seltenen Erden. *Dissertation, Montanuniversität Leoben*, 2015.

- 
- [75] P. Stuhlpfarrer, S. Luidold und H. Antrekowitsch: Recycling of Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B-magnets. in *Proc. of the European Metallurgical Conference*, 2015.
- [76] M. del Mar de la Fuente García-Soto und E. M. Camacho: Boron removal by means of adsorption with magnesium oxide. *Sep. Purif. Technol.*, vol. 48, no. 1, 36–44, 2006.
- [77] H.-C. Tsai und S.-L. Lo. Boron removal and recovery from concentrated wastewater using a microwave hydrothermal method. *J. Hazard. Mater.*, vol. 186, no. 2–3, 1431–7, 2011.
- [78] H. Liu et al.: Boron adsorption by composite magnetic particles. *Chem. Eng. J.*, vol. 151, no. 1–3, 235–240, 2009.
- [79] L. C. Oliveira et al.: Clay–iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water. *Appl. Clay Sci.*, vol. 22, no. 4, 169–177, 2003.
- [80] M. Iram et al.: Adsorption and magnetic removal of neutral red dye from aqueous solution using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hollow nanospheres. *J. Hazard. Mater.*, vol. 181, no. 1–3, 1039–50, 2010.
- [81] I. Polowczyk et al.: Studies on removal of boron from aqueous solution by fly ash agglomerates. *Desalination*, vol. 310, 93–101, 2013.
- [82] IFA: GESTIS-Stoffdatenbank. Online im Internet: <http://www.dguv.de/ifa/Gefahrstoffdatenbanken/GESTIS-Stoffdatenbank/index.jsp>, Abruf: 05.01.2015
- [83] Finanzen.net. Online im Internet: <http://www.finanzen.at/rohstoffe/nickelpreis>, Abruf: 05.01.2015.
- [84] X. Yang, J. Zhang und X. Fang: Rare earth element recycling from waste nickel-metal hydride batteries. *J. Hazard. Mater.*, vol. 279, 384–388, 2014.
- [85] J. C. Mailen, O. K. Tallent und P. C. Arwood: Destruction of Oxalate by Reaction with Hydrogen Peroxide. Oak Ridge National Laboratory, 1981.
- [86] M. Humphries: “Rare Earth Elements: The Global Supply Chain,” p. 31, 2013.

## 8 Abkürzungsverzeichnis

$(BH)_{\max}$	Maximales Energieprodukt	MGOe	Megagauss-Oestere: Einheit der magnetischen Feldstärke = 7957,75 J/m <sup>3</sup>
$\Delta V_{4-5}$	Volumendifferenz vor und nach der Abdestillation von H <sub>2</sub> O	$m_R$	Masse des Rückstandes
		$m_{R\_NC}$	Masse des Rückstandes nach der Kalzination
$\sum E$	Summe der Elemente	$m_{R\_nT}$	Masse des Rückstandes nach der Trocknung
$\mu_{rev}$	Reversiblen Permeabilität	pH <sub>A</sub>	pH-Wert vor Zugabe von H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
B	lineare Induktionskurve	pH <sub>E</sub>	pH-Wert nach Zugabe von H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bortrioxid	pH <sub>E2</sub>	pH-Wert nach Abdestillation von H <sub>2</sub> O
BES	Backscattered Electrons (Zurückgestrahlte Elektronen)	PM	Permanentmagnet
B <sub>r</sub>	Remanenzmagnetisierung, Remanenz Flussdichte	REM	Rasterelektronenmikroskop
		RT	Raumtemperatur
H	magnetische Flussdichte	SEM	Seltene-Erd-Metalle
HDDR	Hydrogen Disproportionation Desorption recombination (z.d.: Wasserstoffzerkleinerungsverfahren)	SEO	Seltene-Erd-Oxide
		SSEM	Schwere Seltene-Erd-Metalle
ICP	Induktiv gekoppeltes Plasma	V <sub>0</sub>	Volumen vor der Laugung ab dem 2. Kreislauf
iH <sub>c</sub>	Koerzitivfeldstärke	V <sub>1</sub>	Volumen nach der Laugung und Abfiltration, Volumen nach der Laugung und Abfiltration
J <sub>s</sub>	Sättigungsmagnetisierung	V <sub>2</sub>	Volumen nach der SEM-Fällung und Filtration
J <sub>R</sub>	Remanente Polarisierung	V <sub>3</sub>	Volumen nach der Eisenfällung und Abfiltration
LSEM	Leichte Seltenen Erden Metalle	V <sub>4</sub>	Volumen nach Zugabe des H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
		V <sub>5</sub>	Volumen nach der Wasserverdampfung
MgO	Magnesiumoxid	Vol.-%	Volumsprozent
		V <sub>oxa</sub>	Volumen der Oxalsäure
		$\beta$	Stöchiometriefaktor

## 9 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1: Darstellung der Hysteresekurve eines Permanentmagneten .....	3
Abbildung 2-2: Änderung der magnetischen Eigenschaften über die zeitliche Entwicklung von Permanentmagneten .....	6
Abbildung 2-3: Schematische Darstellung der Mikrostruktur eines NdFeB-Magneten .....	7
Abbildung 2-4: Illustration des Korrosionsmechanismus.....	8
Abbildung 2-5: Entmagnetisierungskurven für vier verschiedene Magnete (links), Koerzitivkraft in Abhängigkeit der Temperatur (rechts) .....	11
Abbildung 2-6: Globales Produktionsvolumen von SEO pro Jahr (Stand 2013) .....	13
Abbildung 2-7: Prozentuelle Verteilung der NdFeB-Anwendungen .....	14
Abbildung 2-8: Schematische Darstellung der Funktionsweise eines Lautsprechers .....	14
Abbildung 2-9: Bariumferrit mit nicht ausgerichteten und ausgerichteten Kristallen (a entmagnetisierte Zustand, b Zustand in einem sättigendem Feld, c Zustand nach Sättigung ohne äußeres Feld) .....	17
Abbildung 2-10: Formteilpressen mit elastischen Formen .....	19
Abbildung 2-11: Grundlegender Verfahrensablauf zur Herstellung gesinterter Permanentmagneten .....	19
Abbildung 3-1: Vereinfachte Darstellung verschiedener Aufbereitungsrouten von Magneten .....	20
Abbildung 3-2: Schematische Darstellung der Temperatur- und Druckverläufe während des HDDR-Prozesses .....	22
Abbildung 3-3: Mikrostruktur eines NdFeB-Magneten während und nach der Wasserstoffzerkleinerung sowie bei der Desorption und Rekombination (v.l.n.r).....	23
Abbildung 3-4: Ablauf einer Recyclingroute zur Herstellung gesinterter NdFeB-Magnete ..	24
Abbildung 3-5: Flowsheet des schwefelsauren Recyclingprozesses.....	26
Abbildung 3-6: Fließbild des salzsauren Recyclingprozesses nach Elwert und Goldmann .....	30
Abbildung 3-7: Pourbaix Diagramm für die Fe-H <sub>2</sub> O- und Nd-H <sub>2</sub> O-Systeme .....	31
Abbildung 3-8: Blockdiagramm eines hydrometallurgischen Recyclingverfahrens unter Verwendung .....	32
Abbildung 3-9: Zusammenfassendes Flowsheet der hydrometallurgischen Verfahren .....	33
Abbildung 4-1: Hydrometallurgischer Recyclingzyklus .....	36
Abbildung 4-2: Versuchsaufbau des Laugungsprozesses .....	41
Abbildung 4-3: Glasfritte auf einer Saugflasche .....	42
Abbildung 4-4: Trockenschrank der Firma WTC Binder .....	42

---

Abbildung 4-5: Herstellung des Fällungsmittels vor (l.) und nach der Auflösung (r.) der Oxalsäure.....	43
Abbildung 4-6: Keramiknutsche mit Papierfilter auf einer Saugflasche .....	44
Abbildung 4-7: Veraschungssofen zur Kalzinierung der Rückstände.....	44
Abbildung 4-8: Wasserverdampfung mittels Rotationsverdampfers der Firma BUCHI .....	46
Abbildung 4-9: Versuchsaufbau zur Abtrennung von Wasser aus dem Laugungsmittel.....	50
Abbildung 5-1: REM-Aufnahme von reiner Borsäure ( $H_3BO_3$ ).....	51
Abbildung 5-2: REM/EDX-Analysen des Niederschlages aus einer 10 g/l Borlösung mit $Ca(OH)_2$ und ZnO mit den entsprechenden Elektronenbildern (v.o.n.u).....	52
Abbildung 5-3: REM-Aufnahme des Produktes der Acetatfällung mit entsprechenden Elektronenbild.....	53
Abbildung 5-4: REM/EDX-Analyse des Produktes der Kalziumboratfällung aus einer gelaugten Magnetfraktion .....	53
Abbildung 5-5: Kalzinierte Fällungsprodukte mit $Ca(OH)_2$ , MgO und ZnO (v.l.n.r.) .....	54
Abbildung 5-6: REM-Aufnahme und EDX-Analyse der adsorbierten Elemente auf die Aktivkohle.....	55
Abbildung 5-7: Entmagnetisierte Magnete und die dazugehörigen Trägerjoche (v.l.n.r) .....	55
Abbildung 5-8: Rückstand nach der 1. Laugung im 2. Kreislauf mit der entsprechenden EDX-Analyse und BSE-Bild .....	56
Abbildung 5-9: REM/EDX-Analyse des zurückgebliebenen Pulvers nach der Laugung des 2. Kreislaufes mit dem zugehörigen Spektrum.....	57
Abbildung 5-10: $H_2O_2$ -Zugabe während der Laugung .....	58
Abbildung 5-11: Lösung nach der Zugabe von Oxalsäure und SE-Rückstand unmittelbar nach der Filtration.....	59
Abbildung 5-12: Getrockneter und kalzinierter SE-Rückstand (v.l.n.r) .....	60
Abbildung 5-13: REM-Aufnahme und EDX-Analyse eines SE-Rückstandes mit zugehörigem Spektrum .....	61
Abbildung 5-14: Lösungen aus der Fe-Ni-Co-Fällung vor, unmittelbar vor (ohne Rührung) und nach der Filtration (v.l.n.r).....	62
Abbildung 5-15: EDX-Spektrum eines Fe-Ni-Co-Rückstandes .....	63
Abbildung 5-16: Getrockneter und kalzinierter Fe-Ni-Co-Rückstand.....	63
Abbildung 5-17: Lösung nach Zugabe von $H_2O_2$ zur Oxalatgruppenspaltung .....	64
Abbildung 5-18: Verlauf des Neodymgehaltes über die einzelnen Prozessschritte (0 = Laugung, 1 = SE-Fällung, 2 = Fe-Fällung, 3 = Oxalatgruppenspaltung, 4–7 = 2. Kreislauf, 8–10 = 3. Kreislauf). .....	65
Abbildung 5-19: Verlauf der Praseodym- und Dysprosiumgehalte über die einzelnen Prozessschritte.....	66

---

---

Abbildung 5-20: Verlauf des Eisengehaltes über die einzelnen Prozessschritte .....	67
Abbildung 5-21: Verlauf der Borgehalte der Proben 3 und 4 über die einzelnen Prozessschritte.....	68
Abbildung 5-22: Verlauf der Cobalt- und Nickelgehalte über die einzelnen Prozessschritte.....	69
Abbildung 5-23: Verlauf der Elementgehalte für Probe V4 über die einzelnen Prozessschritte.....	70
Abbildung 5-24: Verlauf der Volumina der vier Proben über die einzelnen Prozessschritte (0 = Laugung, 1 = SE-Fällung, 2 = Fe-Fällung, 3 = Oxalatgruppen- spaltung, 4 = Eindampfen, 5-9 = 2. Zyklus, 10-12 = 3. Zyklus) .....	71
Abbildung 5-25: Verlauf der Konzentrationen von Eisen und Neodym der Versuchsprobe V1.3.2.....	72
Abbildung 5-26: Inhalte an B, Nd und Fe in 200 ml Lösung vor und nach der $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - Zugabe .....	74
Abbildung 5-27: Niederschlag nach der Neutralisationsreaktion mit NaOH mit entsprechender EDX-Analyse und BSE-Bild .....	75
Abbildung 5-28: Filtrat nach Neutralisation der Lösung mit NaOH .....	75
Abbildung 5-29: Messungen des pH-Wertes des abgedampften und rekondensierten Wassers in konstanten Abständen (15 Minuten).....	76
Abbildung 5-30: Volumen der Probe 4 in den einzelnen Prozessstufenmit anschließender fraktionierten Destillation .....	76
Abbildung 11-1: Verhalten der Elemente der ersten Versuchsreihe.....	96
Abbildung 11-2: Verhalten der Elemente der zweiten Versuchsreihe.....	96
Abbildung 11-3: Verhalten der Elemente der dritten Versuchsreihe.....	97
Abbildung 11-4: Verhalten der Elemente der vierten Versuchsreihe .....	97

## 10 Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1: Mögliche Zusammensetzung eines NdFeB-Magneten (Gewichts-%).....	8
Tabelle 2-2: Aktuelle Preise der reinen SEM in \$/kg (Jänner 2015) .....	13
Tabelle 2-3: Überblick von NdFeB-Anwendungen .....	16
Tabelle 3-1: Berechnete freie Bildungsenergien und Standardreduktionspotenziale bei 298 K .....	25
Tabelle 4-1: Prozessparameter für die Herstellung von Borlösungen .....	37
Tabelle 4-2: Prozessparameter für den 1. Versuch der Borfällung.....	38
Tabelle 4-3: Prozessparameter für den 2. Versuch der Borausfällung .....	39
Tabelle 4-4: Prozessparameter zur Acetat-Fällung.....	39
Tabelle 4-5: Prozessparameter für den 4. Versuch der Borfällung.....	40
Tabelle 4-6: Prozessparameter der Laugung (1. Kreislauf).....	42
Tabelle 4-7: Prozessparameter für die SEM-Fällung .....	45
Tabelle 4-8: Prozessparameter für die Fe/Ni/Co-Fällung .....	45
Tabelle 4-9: Prozessparameter für die Oxalatgruppenspaltung und H <sub>2</sub> O-Verdampfung .....	46
Tabelle 4-10: Prozessparameter für die Laugungsversuche des 2. Kreislaufes .....	47
Tabelle 4-11: Prozessparameter für die SEM-Fällung des 2. Kreislaufes .....	47
Tabelle 4-12: Prozessparameter für die Fe-Ni-Co-Fällung des 2. Kreislaufes.....	48
Tabelle 4-13: Prozessparameter der Oxalatspaltung und Wasserverdampfung des 2. Kreislaufes.....	48
Tabelle 4-14: Prozessparameter für die Laugung des 3. Kreislaufes.....	48
Tabelle 4-15: Prozessparameter für die SEM-Fällung des 3. Kreislaufes .....	49
Tabelle 4-16: Prozessparameter für die Fe-Ni-Co-Fällung des 3. Kreislaufes.....	49
Tabelle 4-17: Prozessparameter für mögliche Borfällungen und Neutralisation des Lösungsmittels .....	50
Tabelle 4-18: Prozessparameter für weitere Fällungen.....	50
Tabelle 5-1: Bestimmung des Rückstandes der F <sub>3</sub> O <sub>4</sub> - und Aktivkohle Adsorption .....	54
Tabelle 5-2: Bestimmung des Rückstandes nach der Laugung (1. Kreislauf) .....	57
Tabelle 5-3: Bestimmung des Rückstandes nach der Laugung (2. und 3. Kreislauf) .....	58
Tabelle 5-4: Bestimmung des Rückstandes der SE-Fällung .....	60
Tabelle 5-5: Bestimmung des Rückstandes der Fe-Ni-Co-Fällung.....	62
Tabelle 5-6: Zusammensetzung des abgetrennten Wassers aus der Lösung .....	64
Tabelle 5-7: Zusammensetzung der Lösung V2,3,2 .....	72
Tabelle 5-8: Bestimmung des Rückstandes nach Zugabe von Essigsäure und Ethanol .....	73
Tabelle 5-9: Inhalte der Lösungen von jeweils 300 ml nach Zugabe von Kalziumhydroxid bzw. Zinkoxid.....	73

---

Tabelle 5-10: Bestimmung der Rückstände nach unterschiedlichen Fällungsmethoden zur Weiterbehandlung der Lösung V2.3.2.....	73
Tabelle 11-1: Messwerte der ersten Versuchsreihe; alle Elementgehalte sind in mg/l angegeben. ....	93
Tabelle 11-2: Messwerte der zweiten Versuchsreihe; alle Elementgehalte sind in mg/l angegeben. ....	93
Tabelle 11-3: Messwerte der dritten Versuchsreihe; alle Elementgehalte sind in mg/l angegeben. ....	93
Tabelle 11-4: Messwerte der vierten Versuchsreihe; alle Elementgehalte sind in mg/l angegeben. ....	94
Tabelle 11-5: Messwerte der ersten Versuchsreihe, wobei die absoluten Elementinhalte in [g] angegeben sind. ....	94
Tabelle 11-6: Messwerte der zweiten Versuchsreihe, wobei die absoluten Elementinhalte in [g] angegeben sind. ....	94
Tabelle 11-7: Messwerte der dritten Versuchsreihe, wobei die absoluten Elementinhalte in [g] angegeben sind. ....	95
Tabelle 11-8: Messwerte der vierten Versuchsreihe, wobei die absoluten Elementinhalte in [g] angegeben sind. ....	95

## Anhang

Tabelle A-1: Messwerte der ersten Versuchsreihe; alle Elementgehalte sind in mg/l angegeben.

<b>Bezeichnung</b>	<b>B</b>	<b>Co</b>	<b>Dy</b>	<b>Fe</b>	<b>Nd</b>	<b>Ni</b>	<b>Pr</b>
V1,1,0	1.580	4.240	2.260	138.500	54.100	3.890	2.890
V1,1,1	1.260	3.140	830	85.600	18.200	2.910	1.160
V1,1,2	3.440	1.150	120	46.700	2.320	840	200
V1,1,4	1.370	1.100	95	414.00	1.880	820	160
V1,2,0	2.020	2.730	460	130.000	32.700	2.280	5.650
V1,2,0,2	1.240	2.340	350	111.000	27.400	3.140	4.840
V1,2,1	1.150	810	52	51.000	4.510	660	1.060
V1,2,2	1.830	770	30	52.100	2.880	900	700
V1,2,4	740	680	26	42.400	2.430	790	600
V1,3,0	1.410	1.520	1.110	65.800	14.200	1.920	2.420
V1,3,1	1.190	630	200	39.300	3.360	540	690
V1,3,2	270	710	87	42.300	1.570	730	380

Tabelle A-2: Messwerte der zweiten Versuchsreihe; alle Elementgehalte sind in mg/l angegeben.

<b>Bezeichnung</b>	<b>B</b>	<b>Co</b>	<b>Dy</b>	<b>Fe</b>	<b>Nd</b>	<b>Ni</b>	<b>Pr</b>
V2,1,0	1.660	3.120	3.910	134.400	43.600	5.390	7.450
V2,1,1	1.080	2.000	450	75.100	5.910	3.620	1.130
V2,1,2	2.980	270	74	24.800	830	240	200
V2,1,4	490	240		22.100		210	
V2,2,0	1.430	3.070	1.340	87.500	27.700	1.500	950
V2,2,0,2	890	2.500	1.090	70.200	24.500	2.560	860
V2,2,1	1.980	1.780	330	48.800	9.280	1.860	370
V2,2,2	770	1.100	57	42.000	1.850	980	81
V2,2,4	1.680	970	50	36.300	1.660	890	79
V2,3,0	1.180	1.130	240	47.100	11.000	1.700	2.070
V2,3,1	1.100	500	44	35.200	2.650	530	600
V2,3,2	200	590	18	38.300	1.350	740	350

Tabelle A-3: Messwerte der dritten Versuchsreihe; alle Elementgehalte sind in mg/l angegeben.

<b>Bezeichnung</b>	<b>B</b>	<b>Co</b>	<b>Dy</b>	<b>Fe</b>	<b>Nd</b>	<b>Ni</b>	<b>Pr</b>
V3,1,0	1.080	3.000	3.040	109.000	51.200	6.450	8.730
V3,1,1	760	2.450	1.040	99.100	18.100	4.920	3.610
V3,1,2	450	300	72	23.400	980	280	280
V3,1,4	1.110	280	44	21.100	530	250	170
V3,2,0	930	1.070	870	65.400	21.400	2.590	3.430
V3,2,1	1.670	730	160	46.600	4.660	1.840	880
V3,2,2	730	780	25	39.400	1.130	1.270	270
V3,2,4	510	530	22	34.700	1.010	1.200	240
V3,3,0	1.070	880	580	40.900	8.540	1.780	1.480
V3,3,1	1.050	820	160	38.000	2.910	1.680	600
V3,3,2	400	510	39	32.400	840	830	210

Tabelle A-4: Messwerte der vierten Versuchsreihe; alle Elementinhalte sind in mg/l angegeben.

Bezeichnung	B	Co	Dy	Fe	Nd	Ni	Pr
V4,1,0	1.230	4,5	4.650	68.300	59.400	8.330	5.640
V4,1,1	860	3.480	1.280	96.900	17.400	5.510	1.970
V4,1,2	620	930	240	43.200	2.980	1.000	410
V4,1,4	1.330	840	200	34.700	2.460	940	340
V4,2,0	1.340	2.840	1.940	99.700	31.600	4.250	3.500
V4,2,1	1.890	1.300	220	54.000	4.130	1.610	620
V4,2,2	860	910	150	41.500	2.750	1.170	420
V4,2,4	560	850	140	39.400	2.480	1.070	380
V4,3,0	1.380	1.520	630	60.300	14.600	2.380	1.240
V4,3,1	1.290	1.280	110	48.700	3.360	2.040	360
V4,3,2	180	470	64	33.600	2.070	550	240

Tabelle A-5: Messwerte der ersten Versuchsreihe, wobei die absoluten Elementinhalte in [g] angegeben sind.

Bezeichnung	B	Co	Dy	Fe	Nd	Ni	Pr	Volumen [l]
V1,1,0	0,419	1,12	0,6	36,7	14,34	1,03	0,77	265
V1,1,1	0,384	0,96	0,25	26,11	5,551	0,89	0,35	305
V1,1,2	0,439	0,44	0,05	17,98	0,893	0,32	0,08	385
V1,1,4	0,575	0,46	0,04	17,39	0,79	0,34	0,07	420
V1,2,0	0,677	0,91	0,15	43,55	10,95	0,76	1,89	335
V1,2,1	0,656	0,46	0,03	37,67	2,571	0,38	0,6	570
V1,2,2	0,724	0,49	0,02	34,83	1,829	0,57	0,44	635
V1,2,4	0,540	0,5	0,02	66,97	1,774	0,58	0,44	730
V1,3,0	1,297	1,4	1,02	60,54	13,06	1,77	2,23	920
V1,3,1	1,297	0,69	0,22	42,84	3,662	0,59	0,75	1090
V1,3,2	1,035	0,84	0,1	50,34	1,868	0,87	0,45	1190

Tabelle A-6: Messwerte der zweiten Versuchsreihe, wobei die absoluten Elementinhalte in [g] angegeben sind.

Bezeichnung	B	Co	Dy	Fe	Nd	Ni	Pr	Volumen [l]
V2,1,0	0,398	0,75	0,94	32,26	10,46	1,29	1,79	240
V2,1,1	0,373	0,69	0,16	28,75	2,039	1,25	0,39	345
V2,1,2	0,392	0,11	0,03	10,04	0,336	0,1	0,08	405
V2,1,4	0,361	0,1	0,03	9,503	0,344	0,09	0,09	430
V2,2,0	0,593	1,27	0,56	36,31	11,5	0,62	0,39	415
V2,2,1	1,307	1,17	0,22	32,21	6,125	1,23	0,24	660
V2,2,2	0,684	0,84	0,04	65,03	1,406	0,74	0,06	760
V2,2,4	1,411	0,81	0,04	30,49	1,394	0,75	0,07	840
V2,3,0	1,204	1,15	0,24	48,04	11,22	1,73	2,11	1020
V2,3,1	1,364	0,62	0,05	43,65	3,286	0,66	0,74	1240
V2,3,2	1,072	0,79	0,02	51,32	1,809	0,99	0,47	1340

Tabelle A-7: Messwerte der dritten Versuchsreihe, wobei die absoluten Elementinhalte in [g] angegeben sind.

<b>Bezeichnung</b>	<b>B</b>	<b>Co</b>	<b>Dy</b>	<b>Fe</b>	<b>Nd</b>	<b>Ni</b>	<b>Pr</b>	<b>Volumen [l]</b>
V3,1,0	0,25	0,71	0,71	25,62	12,03	1,52	2,05	235
V3,1,1	0,2	0,64	0,27	25,77	4,706	1,28	0,94	260
V3,1,2	0,2	0,13	0,03	10,18	0,426	0,12	0,12	435
V3,1,4	0,56	0,14	0,02	10,55	0,265	0,13	0,09	500
V3,2,0	0,53	0,61	0,5	49,13	12,2	1,48	1,96	570
V3,2,1	0,75	0,53	0,12	69,16	3,355	1,32	0,63	720
V3,2,2	0,64	0,69	0,02	75,61	0,994	1,12	0,24	880
V3,2,4	0,5	0,52	0,02	34,35	1	1,19	0,24	990
V3,3,0	1,37	1,13	0,74	52,35	10,93	2,28	1,89	1280
V3,3,1	1,51	1,18	0,23	54,72	4,19	2,42	0,86	1440
V3,3,2	0,87	0,81	0,06	51,19	1,327	1,31	0,33	1580

Tabelle A-8: Messwerte der vierten Versuchsreihe, wobei die absoluten Elementinhalte in [g] angegeben sind.

<b>Bezeichnung</b>	<b>B</b>	<b>Co</b>	<b>Dy</b>	<b>Fe</b>	<b>Nd</b>	<b>Ni</b>	<b>Pr</b>	<b>Volumen [l]</b>
V4,1,0	0,26	1,04	0,98	29,72	12,47	1,75	1,18	210
V4,1,1	0,22	0,9	0,33	25,19	4,524	1,43	0,51	260
V4,1,2	0,2	0,31	0,08	14,26	0,983	0,33	0,14	330
V4,1,4	0,53	0,34	0,08	13,88	0,984	0,38	0,14	400
V4,2,0	0,56	1,19	0,81	41,87	13,27	1,79	1,47	420
V4,2,1	1,12	0,77	0,13	36,23	2,437	0,95	0,37	590
V4,2,2	0,6	0,64	0,11	68,57	1,925	0,82	0,29	700
V4,2,4	0,43	0,65	0,11	29,94	1,885	0,81	0,29	760
V4,3,0	1,24	1,37	0,57	54,27	13,14	2,14	1,12	900
V4,3,1	1,34	1,33	0,11	50,65	3,494	2,12	0,37	1040
V4,3,2	0,97	0,54	0,07	38,64	2,381	0,63	0,28	1150

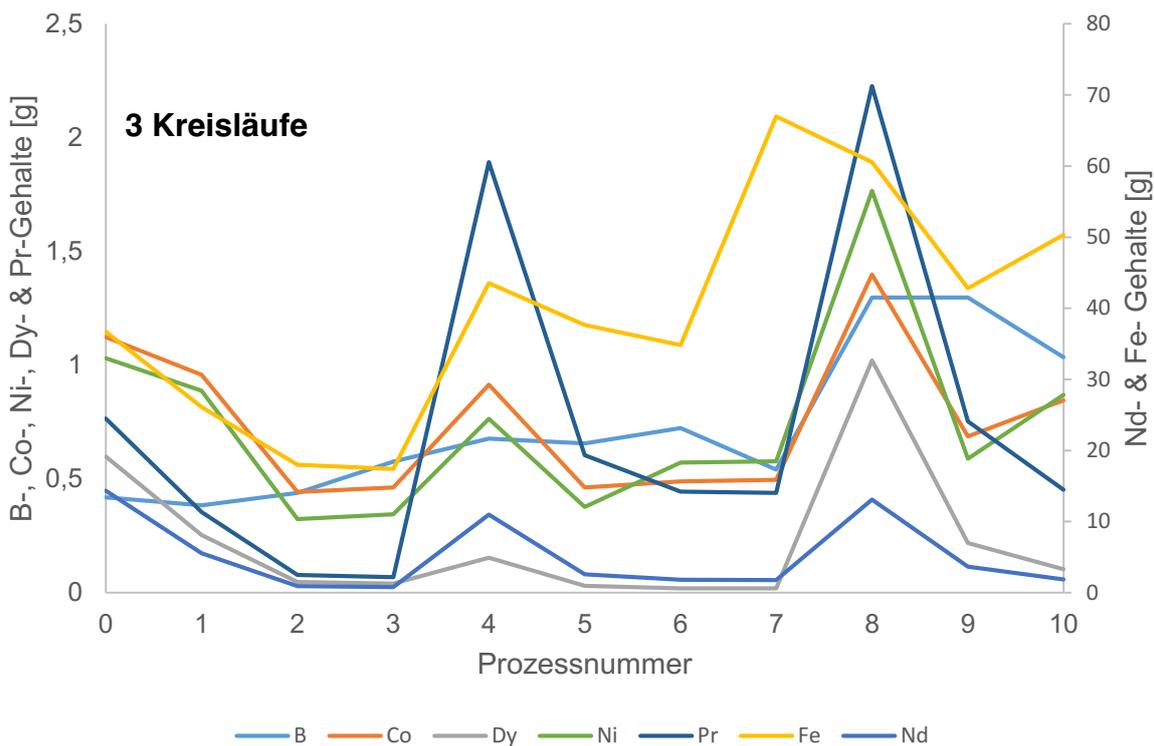


Abbildung 0-1: Verhalten der Elemente in der ersten Versuchsreihe

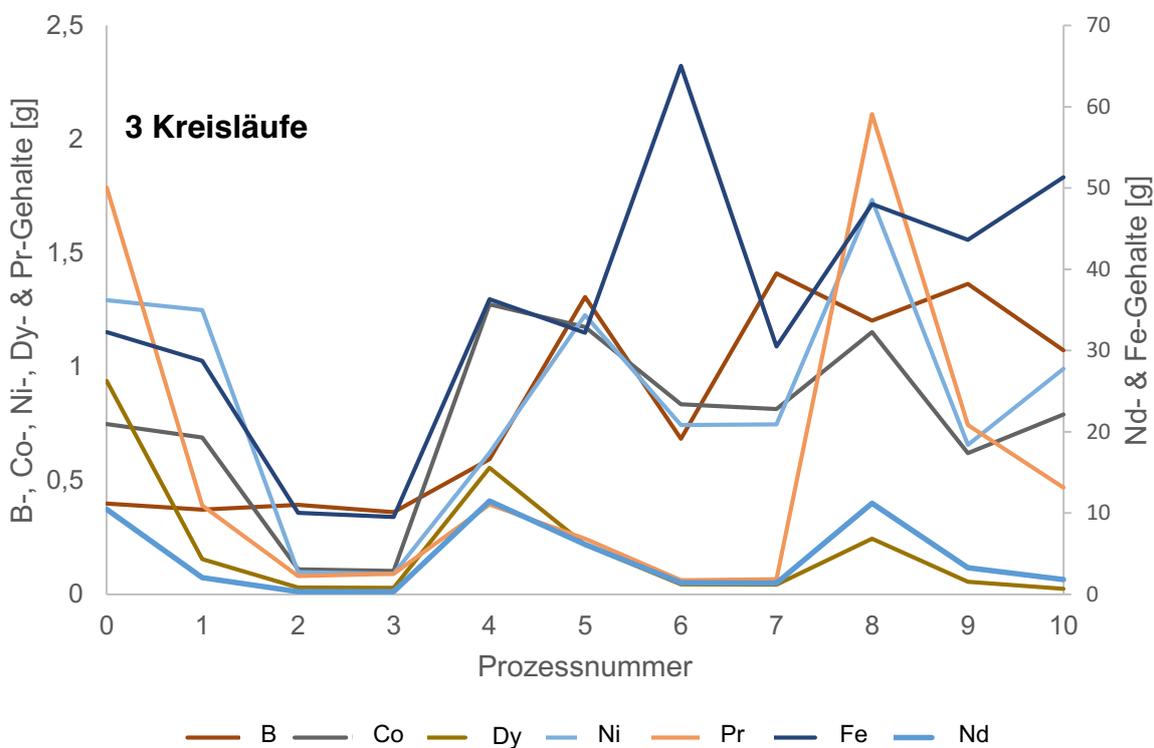


Abbildung 0-2: Verhalten der Elemente in der zweiten Versuchsreihe

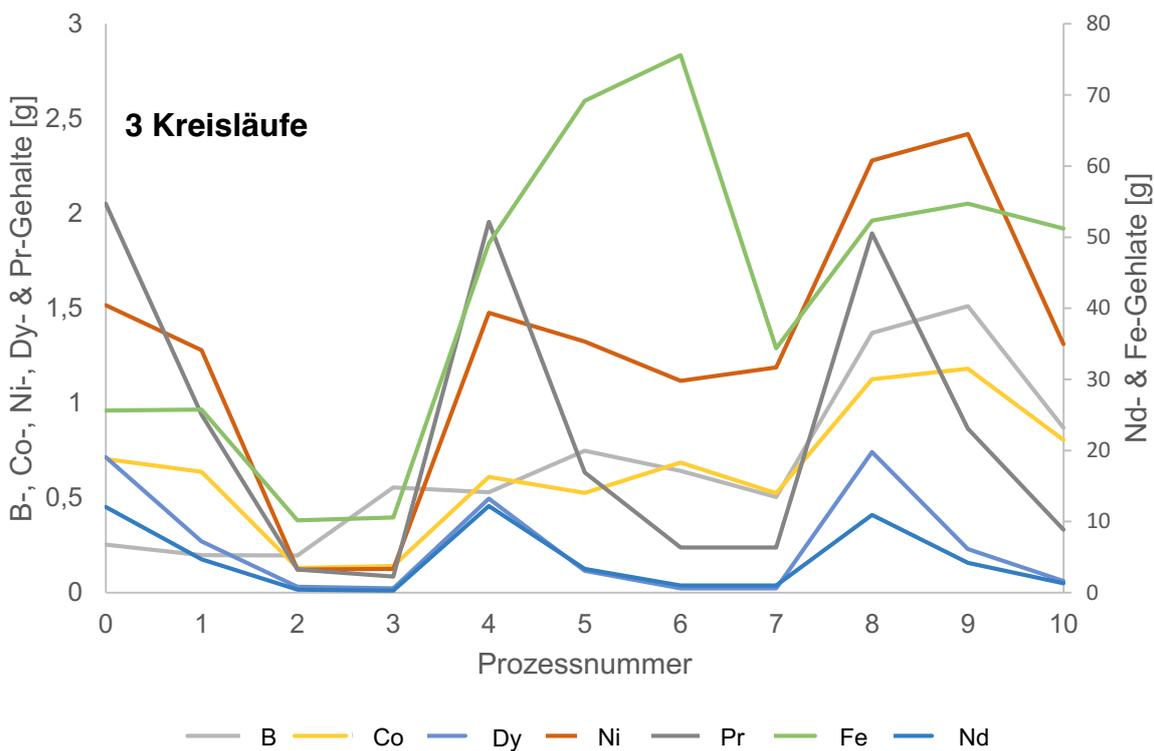


Abbildung 0-3: Verhalten der Elemente in der dritten Versuchsreihe

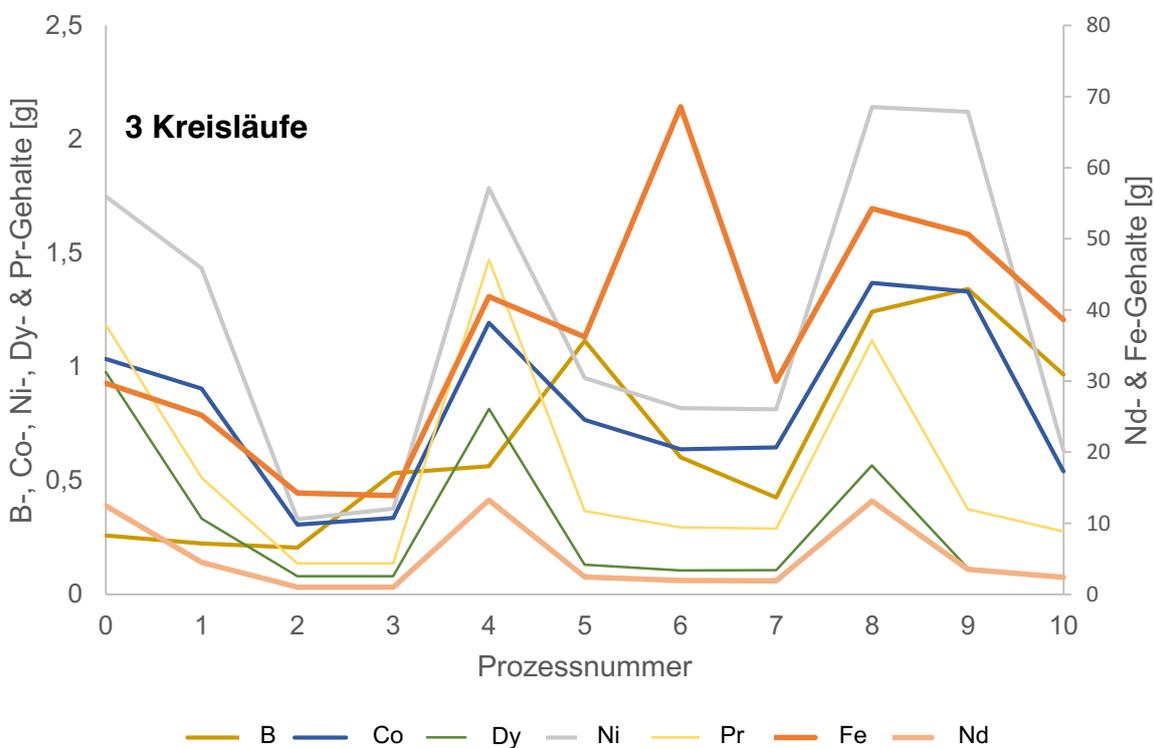


Abbildung 0-4: Verhalten der Elemente in der vierten Versuchsreihe