

Schlussbericht
Rückgewinnung von Neodym-Magneten aus Computerfestplatten
SeRec

gefördert durch



Deutsche
Bundesstiftung Umwelt

www.dbu.de

DBU Az 30945-31

M. Völker, A. Weckerle
FEM Forschungsinstitut Edelmetalle und Metallchemie
Katharinenstraße 17
D-73525 Schwäbisch Gmünd

Januar 2015

30945-3106/02		Projektkennblatt			
der		Deutschen Bundesstiftung Umwelt			
Az	30945-31	Referat	31	Fördersumme	123962 €
Antragstitel		Rückgewinnung von Neodym-Magneten aus Computerfestplatten			
Stichworte					
Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)		
18 Monate	01.05.13	30.12.14			
Zwischenberichte					
Bewilligungsempfänger	fem Forschungsinstitut Edelmetalle & Metallchemie			Tel	07171 1006 200
	Katharinenstraße 17			Fax	07171 1006 900
	73525 Schwäbisch Gmünd			Projektleitung	
				Dr. M. Völker	
				Bearbeiter	
				M.Völker, A.Weckerle	
Kooperationspartner	IGE Hennemann Recycling GmbH (IGE) 32339 Espelkamp				
	Treibacher Industrie AG O-9330 Althofen, Österreich				
Zielsetzung und Anlass des Vorhabens					
<p>Neodym- und Dysprosiumhaltige Magnetwerkstoffe sind Schlüsselkomponenten für zukunftssträchtige Anwendungen in der Windenergieerzeugung und der Elektromobilität. Die Versorgungssicherheit der beiden Metalle wird als kritisch eingestuft. Zugleich ist die Primärgewinnung energieintensiv und mit problematischen Emissionen verbunden (Fluorwasserstoff, Uran, Thorium).</p> <p>Im Hinblick auf eine mögliche Rückgewinnung aus Elektronikschrott werden mechanischen Aufbereitungsanlagen betrachtet. Hier werden diese Stoffe zusammen mit Eisen durch Magnetscheider abgetrennt und angereichert.</p> <p>Ziel des Projekts ist ein Verfahren mit dem Neodym-Magnete aus diesen Magnetfraktionen abgetrennt werden können.</p> <p>Dazu wird beispielhaft die entsprechende Fraktion aus einer Schredder-Anlage für alte Computerfestplatten untersucht.</p>					
Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden					
<p>Voraussetzung für eine Abtrennung der magnetischen Materialien ist deren Entmagnetisierung. Im Rahmen der Literaturrecherche wurden dazu die Ansatzpunkte mechanische Zerkleinerung, Erhitzen über den Curiepunkt und Hydrierung identifiziert.</p> <p>Diese werden zunächst modellhaft an Magneten untersucht, die durch manuelle Demontage von Festplatten erhalten wurden.</p> <p>Die optimale Entmagnetisierungsmethode wird anschließend auf reale Magnet-Fraktionen aus einer Schredder-Anlage übertragen.</p> <p>So gewonnene Neodym-Konzentrate werden umfassend hinsichtlich der werthaltigen Ziel-Stoffe und der für die Aufbereitung zu neuen Produkten relevanten Störstoffe analytisch charakterisiert.</p> <p>Auf dieser Basis können die Aufbereitungskosten für derartige Konzentrate und in Verbindung mit den Kosten für die Abtrennung aus dem Ausgangsmaterial die Wirtschaftlichkeit einer Rückgewinnung beurteilt werden.</p>					
Deutsche Bundesstiftung Umwelt • An der Bornau 2 • 49090 Osnabrück • Tel 0541/9633-0 • Fax 0541/9633-190 • http://www.dbu.de					

Ergebnisse und Diskussion

Technisches Trennverfahren

Anhand einer mittels Magnetscheider gewonnenen Stahlfraktion aus der Datenträger-Vernichtung von Computerfestplatten wurde exemplarisch die Abtrennung von Neodym-Magneten untersucht. Für die Abtrennung ist eine Entmagnetisierung erforderlich. Dazu wurden eine Hydrierung der Seltenen Erden (RE) und alternativ Erhitzen über die Curie-Temperatur geprüft. Hydrierung unter Druck hat das Potential für eine selektive Abtrennung, erfordert für eine vollständige Erfassung des Magnetinventars aber einen hohen anlagentechnischen Aufwand, der Zweifel hinsichtlich der Wirtschaftlichkeit des Ansatzes begründet. Eine Entmagnetisierung durch Erwärmung über die Curie-Temperatur in Verbindung mit einer mechanischen Zerkleinerung erlaubt dagegen die Abtrennung einer Feinfraktion mit einer höheren Neodymkonzentration als in den derzeit ausgebeuteten Primärvorkommen und zusätzlich 0,5 % Dy₂O₃. Der Ansatz ist mit moderatem Aufwand unter weitgehender Verwendung von Standardaggregaten der mechanischen Aufbereitung umsetzbar.

Wirtschaftliche Gesichtspunkte

Jenseits der im Rahmen des Kritikalitätsdiskurses gehandelten Argumente geopolitischer und ressourcenökonomischer Provenienz sprechen auch wirtschaftlichen Gesichtspunkte dafür, dass sich Rückgewinnungs-Prozesse für Seltene Erden aus Hartmagneten etablieren können, sobald Altmaterial in ausreichender Menge anfällt. Im Vergleich zu primären Erzen enthält der Sekundärrohstoff ein wesentlich einfacheres Spektrum überdies stark nachgefragte Seltenerd-Elemente. Angesichts des aufwändigen, verfahrenstechnisch schwierigen und sehr energieintensiven Trennprozesses zur Gewinnung von Einzelelementen können aus dem Recyclingprodukt mit geringerem Aufwand marktfähige Produkte erzeugt werden, als in der Primärgewinnung. Die Verfahrenstechnik für die hydrochemische Aufbereitung von RE-Recyclingmaterial wurde von anderen Autoren bereits ausführlich untersucht und verspricht aus den genannten Gründen konkurrenzfähige Produkte zu liefern. Zu Marktpreisen für RE-Oxide Mitte 2014 berechnet liegt das Wertschöpfungspotential des Recyclingkonzentrates beim Vierfachen der Primärerze aus Bayan Obo.

Öffentlichkeitsarbeit

Publikationen

M. Völker, A. Weckerle, Abtrennung von Neodym-Magneten aus ferromagnetischem Schrott, *Erzmetall - World of Metallurgy*, 68 (No. 1), 5-10 (2015)

Pressemitteilung: EUWID: Text-Nr.: 057, Ausgabe RE12/2015 Ersch.-Dat.: 17.03.2015

Projektzusammenfassung: <http://www.fem-online.de/de/content/analytik>

Präsentationen

Forschungskolloquium des Vereins für das FEM, Schwäbisch Gmünd 27.11.2013

Forschungskolloquium des Vereins für das FEM, Schwäbisch Gmünd 20.11.2014

Sonstiges

Persönliche Übermittlung der Ergebnisse an einschlägige Akteure / Betreiber von mechanischen Aufbereitungsanlagen

Fazit

Die Abtrennung von Magnetmaterial auf der Grundlage der vorgelegten Untersuchung kann technisch mit moderatem Aufwand umgesetzt werden.

Der Schlüsselfaktor für die Etablierung einer wirtschaftlich tragfähigen Verwertungskaskade liegt in der Mobilisierung einer ausreichenden Menge von Seltene Erden Konzentraten, um eine hydrochemische Weiterverarbeitung zu marktfähigem Selteneroxiden wirtschaftlich betreiben zu können. Dafür kann aufgrund von Kostenschätzungen ein Schwellwert in der Größenordnung von 100 to/a angenommen werden. Mit dem in Festplatten enthaltenen Mengenpotential allein entspricht dies unter Zugrundelegung der Zusammensetzung des vorliegenden Konzentrats dem Inhalt von etwa 2,7 Millionen Festplatten bzw. ca. 1400 to dieser Monofraktion. Die erforderliche Anzahl übersteigt den aktuellen (rückläufigen) Absatz von PC's in der BRD. Die Produktion von HDD liegt aufgrund des (wachsenden) Bedarfs in Serverfarmen, externen Festplatten und Videogeräten etwa beim Doppelten der PC-Produktion. Eine ausreichende Menge RE-Konzentrat aus der Elektronikschrottverwertung allein zu mobilisieren erscheint angesichts der dürftigen Erfassungsquoten der WEEE-Verwertung auf nationaler Ebene dennoch nicht wahrscheinlich.

Es ist darum wünschenswert, weitere mechanische Aufbereitungs-Verfahren hinsichtlich der mobilisierbaren Mengenpotentiale untersuchen. Aufgrund der starken Magnetkräfte findet in der Stahlfraktion eine wirksame Voranreicherung statt, die selbst bei vergleichsweise geringen Mengen von Magneten im Input eine effektive RE-Anreicherung in der mechanischen Aufbereitung ermöglicht.

Alt-Automobile sind als derzeit aussichtsreichster Massenstrom anzusehen. Nach Schätzungen enthält ein aktuelles Hybridfahrzeug im Antriebsstrang bis zu einem Kilogramm Neodym. Dazu kommen die Inhalte diverser elektrischer Kleinmotore (Fensterheber etc.), die auch in konventionellen Fahrzeugen verbaut werden. Vorausgesetzt, dass bei der Verwertung ausgedienter Hybridfahrzeuge ein in der Zusammensetzung dem vorliegenden Fall vergleichbares Konzentrat hergestellt werden kann, entspricht der genannte Schwellenwert dem Anfall aus knapp 10 000 Hybridfahrzeugen. Eine stärkere Marktdurchdringung von Hybrid- und Elektrofahrzeugen wird demzufolge die Rückgewinnung von Seltenen Erden aus Magnetmaterial mittelfristig begünstigen.

Inhalt

Abbildungen und Tabellen.....	2
Abkürzungen	2
1. Einführung.....	3
1.1. Zielsetzung.....	3
1.2 Zusammenfassung.....	4
2. Stand des Wissens und der Technik	5
3. Materialien.....	7
3.1 Mengenpotential Magnete.....	8
3.2 Materialcharakterisierung Magnete.....	9
3.3 Magnetfraktion	12
4. Entmagnetisierung.....	15
4.1. Hydrierung und Decrepitation	15
4.2. Wärmebehandlung	17
4.3 Mahlen	18
5. Klassierung	19
6. Konzentrat-Qualität.....	21
Seltene Erden	21
Anmerkungen zu Gold.....	24
7. Bilanzierung	25
8. Fazit.....	27
Verfahrenstechnik.....	27
Wirtschaftliche Gesichtspunkte und Weiterverwertung	27
Dissemination	29
Literatur	30

Abbildungen und Tabellen

Abbildung 1	Fließbild und Magnetfraktion der mechanischen Aufbereitung	4
Abbildung 2	Festplatten-Komponenten	6
Abbildung 3	Antriebsmotor	6
Abbildung 4	demontierte Lesekopfmagnete	6
Abbildung 5	Querschleif Ringmagnet	7
Abbildung 6	IR-Spektren org. Bestandteile	7
Abbildung 7	Druckfestigkeit	8
Abbildung 8	Zusammensetzung der Magnetfraktion	9
Abbildung 9	Agglomerat	10
Abbildung 10	Magnetpartikel auf ferromagnetischen Werkstoffen	10
Abbildung 11	Neodym Verteilung in den Sortierfraktionen	11
Abbildung 12	Thermische Entmagnetisierung	14
Abbildung 13	Weiss-Bezirke	15
Abbildung 14	Sortierschema	16
Abbildung 15	Verteilung von Neodym nach Partikelgröße	17
Abbildung 16	geglühte Sintermagnete	17
Abbildung 17	Bilanz der Agglomerat Aufbereitung	19
Abbildung 18	geglühter Speicherchip	21

Tabelle 1:	RE-Inhalte isolierter Magnete	7
Tabelle 2:	Konzentratoptimierung	18
Tabelle 3:	Chemische Zusammensetzung des Konzentrates	19
Tabelle 4:	Erwartungswerte SE-Konzentration	22
Tabelle 5:	Erwartungswerte SE in der Magnetfraktion	22
Tabelle 6:	Wiederfindung	23

Abkürzungen

HDD	Festplattenlaufwerke
HRE	Schwere Seltene Erden (Gd-Lu)
LRE	Leichte Seltene Erden (La-Eu)
RE	Seltene Erden
REO	Selten-Erden-Oxide

1. Einführung

Ausgelöst durch politische Spannungen in Ostasien hat die im Bericht des Club of Rome vor mehr als 30 Jahren thematisierte Problematik nicht erneuerbarer Ressourcen am Beispiel der Seltenen Erden in der veröffentlichten Meinung eine erstaunliche Renaissance erfahren. Seitdem wird insbesondere die Versorgungssicherheit einer Reihe kritischer Rohstoffe unter Gesichtspunkten wie verfügbare Lagerstätten, Abhängigkeit von Monopolisten und politische Stabilität relevanter Lieferländer intensiv debattiert. Die komplexe Thematik kann in diesem Rahmen auch nicht ansatzweise erschöpfend behandelt werden. Wissenschaftlich fundierte Studien zum Thema kritische Rohstoffe setzen hinsichtlich der Bedeutung einzelner Stoffe durchaus unterschiedliche Prioritäten, die Seltenen Erden (im Folgenden RE rare earths) werden jedoch von allen Autoren als Rohstoffe mit hohem Versorgungsrisiko eingestuft. Die breit rezipierte Studie „Rohstoffe für Zukunftstechnologien“ [1] hat für Metalle wie Nd, In, Ga, und Edelmetalle Sorgen um die künftige Versorgungssicherheit auch in Fachkreisen materialreich befeuert. Die Argumentation der Autoren stützt sich allerdings stark auf die Extrapolation von Wachstumsraten mit diskutabler empirischer Grundlage. Geowissenschaftliche Untersuchungen wichtiger metallischer Rohstoffe [2] vermitteln zwar ein insgesamt weniger bedrohliches Szenario. Speziell für die zur Magnetherstellung relevanten Seltenen Erden Neodym und Dysprosium werden aber in diesen und weiteren Studien [3, 4] ebenfalls Risiken gesehen.

In Europa, das über keine nennenswerten eigenen Primärvorkommen von Seltenen Erden verfügt, wurden vor diesem Hintergrund in der jüngsten Vergangenheit vermehrte Forschungsanstrengungen zur Rückgewinnung der Elemente aus Altmaterial mit einem besonderen Focus auf Neodym-Magneten unternommen.

1.1. Zielsetzung

In Folge hoher mechanischer Belastung werden spröde Magnetmaterialien in der mechanischen Aufbereitung von Computerefestplatten (HDD) zerkleinert. Sie haften an ferromagnetischen Teilen und werden im Prozess zusammen mit diesen als Magnetfraktion von den anderen Bestandteilen getrennt. Zweck der hier referierten Arbeiten ist die Abtrennung von Neodym-Magneten aus der Magnetfraktion. Dazu werden Methoden zur Entmagnetisierung und die Korngrößen des Magnetmaterials untersucht, um nach der Entmagnetisierung die Zielstoffe durch Absieben einer Feinfraktion vom übrigen ferromagnetischen Material zu trennen.

1.2 Zusammenfassung

Anhand einer handzerlegten Stichprobe von 200 HDD wurde das Magnetinventar zu durchschnittlich 2,7 Massen% ermittelt. In den HDD sind zwei werkstofflich unterschiedliche Magnettypen verbaut: je nach Bauart und Alter 16 - 30 % des Gesamtinventars bestehen aus polymergebundenen Magneten in den Elektromotoren, die die Speicherdisks antreiben. Der Rest besteht aus gesinterten, Nickel-beschichteten Magneten, die den Lesekopf tragen. Bei neueren 2,5 Zoll HDD nimmt tendenziell die Absolut- Masse der verbauten Magneten ab, der Massenanteil steigt aber an.

In der untersuchten realen Magnetfraktion aus der mechanischen Aufbereitung liegen die Magnete als Agglomerate aus Magnetbruchstücken und daran haftenden Stahlteilen unterschiedlicher Korngröße vor. Daneben finden sich auf sämtlichen ferromagnetischen Teilen Anhaftungen kleiner Magnetfragmente.

Voraussetzung für eine Abtrennung ist die Entmagnetisierung der Permanentmagnete. Eine Entmagnetisierung durch Hydrierung der Seltenen Erden (SE) wird aufgrund der hierzu durchgeführten Versuche als Anlagen- und Sicherheitstechnisch nur mit relativ hohem Aufwand realisierbar eingeschätzt und erfasst nur gesinterte Magnete.

Eine Entmagnetisierung durch Erhitzen ist ab 300 °C verlässlich möglich. Anschließend konnte durch Absieben auf < 2 mm eine Feinfraktion gewonnen werden, in der die SE angereichert sind. Bei der gewählten Trenngrenze verbleiben relevante Anteile größerer Magnetbruchstücke im Überkorn. Um die Ausbeute zu optimieren ist eine stärkere Zerkleinerung der spröden Magnete erforderlich.

Das erzeugte Konzentrat enthält Neodym und Praseodym in höherer Konzentration als Primärrohstoffe, zusätzlich ca. 0,5 % Dysprosium und als wichtigste Verunreinigungen Eisenoxide und Stahl-Partikel.

2. Stand des Wissens und der Technik

Verwendung von RE-Magneten

Umfassenden Übersichten über die Verwendung von RE-Metallen [5, 6] belegen die hohe Relevanz der Rohstoffe für in einer Reihe von zukunftssträchtigen Technologien. RE-Magnete bieten eine hohe magnetische Flussdichte, die die Konstruktion leichter, kompakter und wartungsarmer Elektromotoren und Generatoren ermöglicht. Wichtige Anwendungsgebiete sind (Off shore)-Windturbinen, Elektromobilität (incl. Pedelec's), Industriemotoren z.B. in Aufzügen und Robotern, Kleinmotoren (Automobil, Elektronik...), Schreib/Lese-Einheiten von Computerfestplatten sowie Schwingspulen in Lautsprechern [6].

RE-Mengen-Potential in Festplatten

Abschätzungen zum globalen Verbrauch von RE für die Magnetherstellung insgesamt bewegen sich im Bereich 21 – 27 Kt REO (Rare Earth Oxides, Summe der Einzelelementoxide) bzw. 20 Kt Neodym jährlich [6,7]. Für den Anteil in Festplatten sind die verfügbaren Daten unvollständig. In den USA wurden nach USGS (United States Geological Survey) 2008 8 % des nationalen REO-Verbrauchs für die Herstellung von Magneten verwendet [8]. Magnete in Festplatten (im folgenden HDD) werden nicht gesondert ausgewiesen. Nach [9] wurden unter Berufung auf eine japanische Quelle 2008 für HDD etwa 25 % der Magneterzeugung verbraucht. Eine weitere Quelle beziffert den HDD Anteil 2009 mit 31 % [7]. Leider fehlen für den wichtigsten Erzeuger und Verbraucher China vergleichbare Daten. Ein geringerer Anteil des Gesamtverbrauchs im Vergleich zu Japan erscheint vor dem Hintergrund der in China massenhaft produzierten Traktionsmotoren für Elektroscooter aber sehr wahrscheinlich. Es werden deshalb konservativ 10 % angenommen. Mit diesen Verbrauchsanteilen kann folgende Abschätzung vorgenommen werden:

(Stand 2008)	China	Japan	USA	Sonstige	Gesamt
kT/a REO in Magneten	21	3,5	0,75	1	26,3
HDD Anteil	10%	25%	25%	25%	
kT/a in HDD	2,1	0,88	0,19	0,25	3,4

Dem stehen Hochrechnungen auf Grundlage des Inhalts handzulerlegter Altgeräte und der Anzahl produzierter Computer von 1,7 – 2,3 kT Neodym/a gegenüber [7, 10].

Die insgesamt in „consumer scrap“ eingetragene Masse von NdFeB-Magneten wird in einer Monographie des United States Geological Survey auf 6,3 kT REO / a geschätzt [11].

Substitution

Der neuerdings stark wachsende Markt mobiler Tablett-Computer provoziert die Frage, ob damit eine weitgehende Ablösung der bisher dominierenden (RE-haltigen) magnetischen Massenspeicher (HDD) durch elektronische Bauteile auf Halbleiterbasis (SSD) einhergehen wird und somit mittelfristig die in dieser Arbeit adressierten Materialien vom Markt verschwinden. Den unstrittigen Vorteilen von SSD Speichern hinsichtlich mechanischer Robustheit, geringerem Stromverbrauch und höherer Auslesegeschwindigkeit stehen jedoch auch einige Nachteile gegenüber. An

vorderster Stelle sind hier die mehr als 10fach höheren spezifischen Kosten pro GB Speicherkapazität und die geringere Datensicherheit durch physikalisch bedingte Wear-Effekte zu nennen. Private Nutzer können diese Nachteile durch Cloud-Computing kompensieren sofern schnelle Datenübertragungskanäle verfügbar sind. Im kommerziellen Bereich sprechen sie nach unserer Einschätzung aber gegen ein Verschwinden herkömmlicher Festplatten. Prognosen professioneller Resarch-Agenturen gehen zumindest mittelfristig noch von einem moderat steigenden HDD-Absatz aus, der mit umfangreich anstehenden Ersatz professioneller Rechner begründet wird [12].

Rückgewinnung aus Elektronikschrott

Hinsichtlich Forschungs- und Entwicklungsbedarf für Rückgewinnungstechnologie im Allgemeinen [13] und RE im Besonderen [7, 6] besteht in der ausgewerteten Literatur weitgehend Konsens. Fachaufsätze zur Rückgewinnung von RE wurden bis dato zwar in großer Zahl publiziert. Sie beschäftigen sich jedoch fast ausschließlich mit der Verarbeitung von Produktionsabfällen. Im Zusammenhang mit der direkten Wiederverwendung von Abfällen zur Herstellung neuer Magnete wurden durch Sintern von Produktionsabfällen Magnete mit geringfügig schlechteren Eigenschaften als neue Produkte hergestellt [14]. Für Abtrennung und Entmagnetisierung von RE-Magneten aus Fraktionen der mechanischen Aufbereitung erscheint die in [18] beschriebene Hydrierung prüfenswert, da sie zum Zerfall des Magnetwerkstoffs zu einem Pulver führen soll, das aufbereitungstechnisch gut abzutrennen wäre.

Generell bedarf aber die Übertragbarkeit solcher Untersuchungsergebnisse auf Fraktionen aus der Aufbereitung von „*post consumer*“ Abfällen hinsichtlich der hier zu erwartenden größeren Anteile von Fremdstoffen einer sorgfältigen Prüfung.

Weitere Ansätze zur Abtrennung bzw. Anreicherung von RE-Magneten aus „*post consumer*“ Material wurden in der wissenschaftlichen Literatur nicht gefunden. Der Vollständigkeit halber sei eine Pressemitteilung der Firma Hitachi erwähnt, die für 2013 die Inbetriebnahme einer Magnetrückgewinnung aus HDD und Klimageräten ankündigt [15]. Details der Technologie werden nicht erläutert, das Konzept basiert aber augenscheinlich auf händischer Abtrennung der Magnete. Nach eigenen überschlägigen Berechnungen steht der Aufwand für eine Handzerlegung voraussichtlich nicht in einem ökonomisch tragfähigen Verhältnis zum Wert des gewinnbaren Magnetmaterials.

Die Auswertung der Patentliteratur ergibt mit einer Ausnahme ein ähnliches Bild. Diese beschreibt ein Verfahren zur Abtrennung von Magnetmaterial aus kompakten HDD, das ebenfalls auf Hydrierung beruht [17]. Die Methode erfordert jedoch den Einsatz eines Druckbehälters im Batch-Betrieb und wird darum hinsichtlich Durchsatzleistung und Investitionskosten für die Elektronikschrottaufbereitung betriebswirtschaftlich als wenig erfolgversprechend eingeschätzt.

Der Vollständigkeit halber sei noch auf ein aktuelles, vom BMBF gefördertes Projekt hingewiesen [25], das im Unterschied zum hier vorgeschlagenen Ansatz auf das Recycling von Industrie- und Elektrotraktionsmotoren ausgerichtet ist. Der seit Anfang 2015 vorliegende Schlussbericht [16] zu diesem Projekt wird in Kapitel 8 besprochen.

3. Materialien

Untersucht wurden die in Kap. 1.1 angesprochenen Magnete aus der Handzerlegung sowie eine Mischprobe Magnetfraktion aus der in Abbildung 1 schematisch dargestellten mechanischen Aufbereitung.

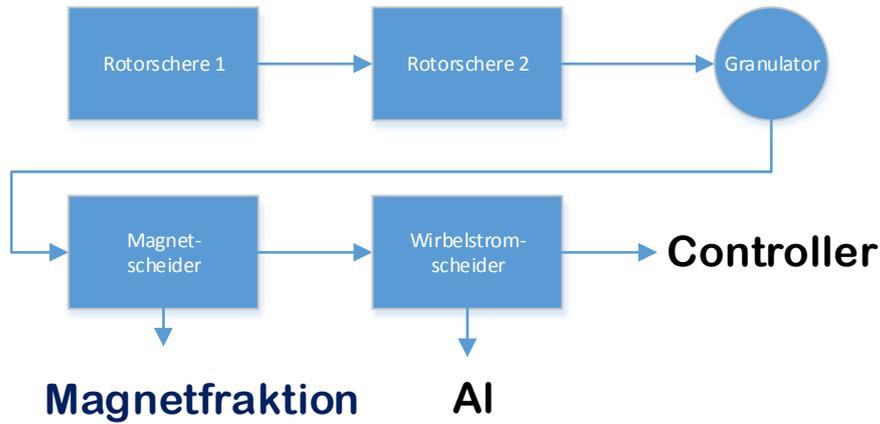


Abbildung 1 Fließbild und Magnetfraktion aus mechanischer Aufbereitung

3.1 Mengenpotential Magnete

Unter der Regie von IGE wurde eine Stichprobe von 200 Festplatten in einem Sozialbetrieb nach einer detaillierten schriftlichen Anleitung händisch zerlegt. Die ausgebauten Magnete und Magnete enthaltende Motoren wurden im FEM nachbearbeitet. Daraus resultierten 2 sortenreine Magnetfraktionen:

Ringmagnete aus Antriebsmotoren

Magnete aus den Lesekopfspangen

Das Gesamtgewicht des demontierten Loses von 106 kg entsprechend einen Durchschnittsgewicht von ca. 500 g pro Einzelobjekt, es handelte sich demnach hauptsächlich um 3,5 Zoll Laufwerke. Darin wurde ein Magnetanteil von 2,7 % Gewichtsprozent ermittelt. 84 % des Gesamtinhalts entfiel auf die Lesekopfmagnete, 16 % auf Ringmagnete aus Motoren. Die isolierten Magnetfraktionen wurden für die Voruntersuchungen zur Entmagnetisierung verwendet. Aktuell als Elektronik-Schrott be- und gehandelte Materialien repräsentieren in der Regel mindestens 5-10 Jahre alte Geräte, im Fall Festplatten also vor allem 5,25 und 3,5 Zoll Laufwerke. Wegen des in den vergangenen Jahren ausgeprägten Trends zu mobilen Rechnern mit 2,5 Zoll Laufwerken wurden stichprobenhaft auch einige defekte Platten dieses Typs zerlegt. Diese Typen wiegen entsprechend dem Verwendungszweck ca. 80 % weniger als die älteren Typen. Der Anteil von Neodym-Magneten ist gewichtsbezogen aber mit 3,3 – 4,2 % höher. Mit 26-30 % des gesamten Magnetinventars ebenfalls höher ist der Anteil der polymergebundenen Ringmagnete aus den Antriebsmotoren.

3.2 Materialcharakterisierung Magnete

Der Anschaulichkeit halber sind in Abbildung 2 die Komponenten einer zerlegten Festplatte dargestellt. Magnete sind in dem Aluminium-Chassis D verbaut. Es kommen zwei unterschiedliche Magnettypen vor. Die Antriebsmotoren der Speicherplatten (rechts in D) sind als Synchronmotoren ausgeführt, d.h. sie enthalten anders als übliche Elektromotoren einen feststehenden elektronisch angesteuerten Anker (Stator) und einen kugelgelagerten, kappenförmigen Rotor in dessen innerer Wandung ein ringförmiger Permanentmagnet eingeklebt ist (Abbildung 3). Der Lesekopf wird von weiteren Permanentmagneten (Abb. 1D und Abb. 4) und einem Elektromagneten in der Lesekopf-Halterung über den Speicherdisks in der Schwebelage gehalten. Diese Magnete sind in einer Stahlspange verklebt (Abbildung 4).



Abbildung 2 Festplatten-Komponenten



Abbildung 3: Antriebsmotor



Abbildung 4: demontierte Lesekopfmagnete

Chemische Zusammensetzung

Beide Typen unterscheiden sich werkstofflich. Die Seltenen-Erden-Inhalte sind in Tabelle 1 für mehrere Individuen dargestellt. Für die Lesekopfmagnete ist zusätzlich die Dicke der individuellen Magnete angegeben. Die in der Regel vernickelten Lesekopfmagnete bestehen aus Sinterwerkstoffen, und kommen in unterschiedlichen Formen und Stärken vor. In der Tendenz enthalten jüngere HDD mit größerer Speicherkapazität dünnere Magnete. Es steht zu vermuten, dass die abnehmende Dicke den Fortschritt in der Magnetfertigung hin zu höheren Flussdichten widerspiegelt, der Materialeinsparungen erlaubt.

[%]	Nd	Dy	Pr	Sm	Tb	C
Lesekopfmagnete						
3,5 mm	29,13	0,11	0,16	0,09	-	
4mm	23,97	0,96	4,84	0,07	-	
2mm	21,91	0,94	5,98	0,05	0,17	
1 mm	22,30	1,65	3,89	0,04	0,01	
Ringmagnete						entlackt
Hellgrau	20,19	0,07	3,97	0,05	0,02	1,70
Schwarz	19,35	0,06	3,27	0,04	0,00	3,40
Mischprobe	21,38	0,07	2,57	0,06	0,01	

Tabelle 1 RE-Inhalte isolierter Magnete

Die Ringmagnete sind lackiert und bestehen aus feinem Magnetpulver, welches mit einem polymeren Bindemittel in der gewünschten Form verfestigt wird. Diesen inneren Aufbau zeigt die lichtmikroskopische Aufnahme eines Querschliffs in polarisiertem Licht rechts deutlich.

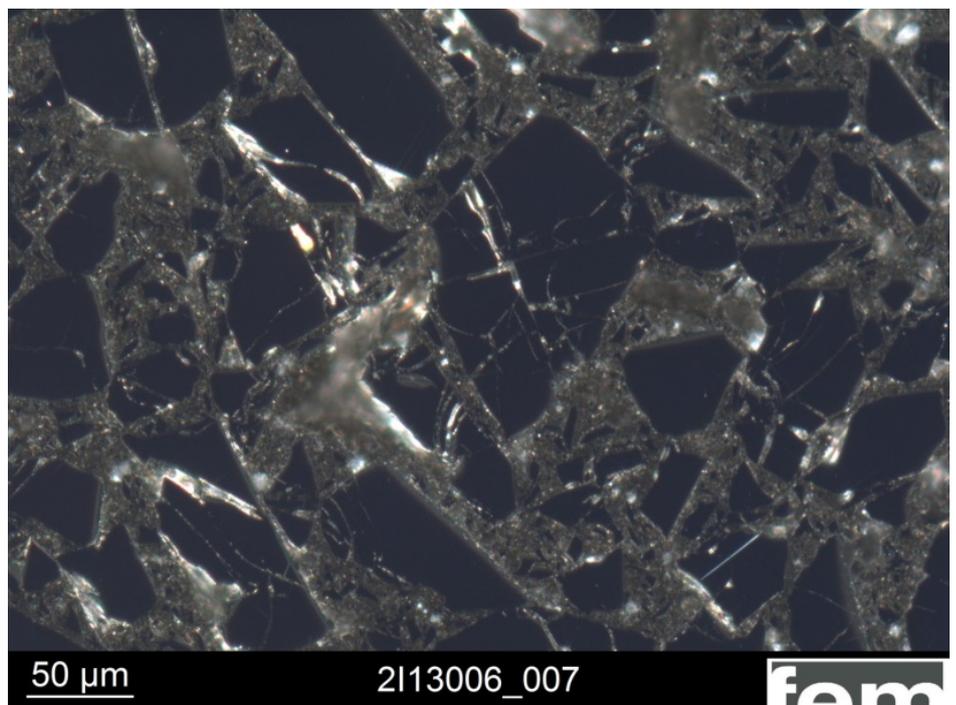


Abbildung 5 Querschliff Ringmagnet

Abbildung 6 zeigt das IR-Spektrum des nach schonendem Herauslösen des Magnetwerkstoffs mit Säure zurück bleibenden Bindemittels und als Vergleich das Spektrum der äußeren Lackbeschichtung. Bei dem Bindemittel handelt es sich vermutlich um ein Polyacrylsäurederivat. Rechnet man den gemessenen Kohlenstoffgehalt aus Tabelle 1 in Polyacrylsäure um, kann der Bindemittelanteil der beiden Ringmagnet-Typen zu 3,4 bzw. 6,8 Gew% abgeschätzt werden.

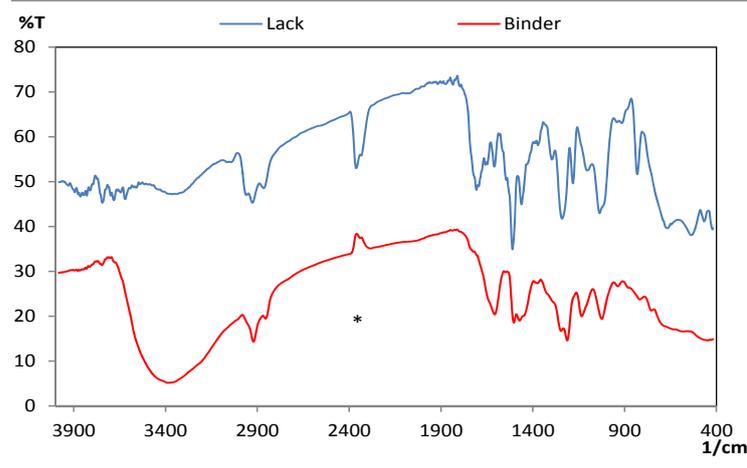


Abbildung 6: IR-Spektren org. Bestandteile (* CO2 Artefakt)

Druckfestigkeit

Zum besseren Verständnis des Verhaltens von Magneten in der mechanischen Zerkleinerung und hinsichtlich der Auswahl eines geeigneten Aggregates für die Nachzerkleinerung von Magneten wurde orientierend die Druckfestigkeit untersucht, indem Magnetbruchstücke bekannter Fläche in einer hydraulischen Presse mit wachsendem Druck bis zum Bersten belastet wurden. Aus dem Berst-Druck und der Fläche wurden die unten dargestellten Druckfestigkeiten berechnet.

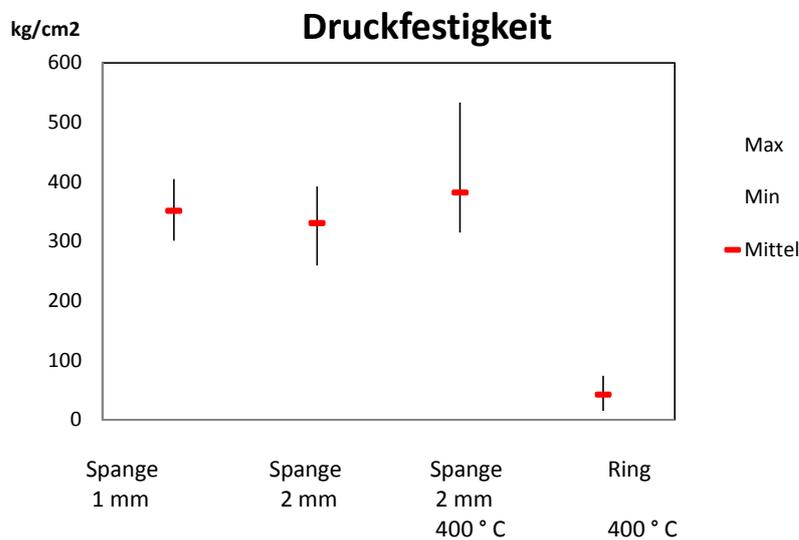


Abbildung 7

Die Zunahme der Druckfestigkeit durch die Wärmebehandlung für die gesinterten Spangen-Magnete ist statistisch nicht signifikant. Polymermagnete können im gewählten Versuchsdesign überhaupt erst zerkleinert werden, nachdem das polymere Bindemittel durch die Glühung entfernt bzw. versprödet wurde. Im Originalzustand können die polymergebundenen Ring-Magnete zwar mit geringem Kraftaufwand zerbrochen werden, unter Druck wird anders als bei gesinterten Magneten kein definiertes Bersten beobachtet.

Beim Bersten entsteht ein ungleichmäßiges Feinmaterial in einer überwiegenden Körnung < 1 mm. Dies deutet darauf hin, dass in die in Abbildung 10 dargestellten auf Stahlteilen haftenden Magnetpartikel durch Druckbelastung massiver Sintermagnete in den Rotorscheren entstehen.

3.3 Magnetfraktion

Stichproben von je ca. 2 kg Magnetfraktion wurden manuell sortiert. Mit Hilfe eines Magneten können anhand der unterschiedlich starken Anziehungskraft Stahl und Edelstahl unterschieden werden. Die übrigen Fraktionen wurden anhand ihres Erscheinungsbildes zugeordnet. Im Mittel aus drei Versuchen ergab sich folgende Zusammensetzung.

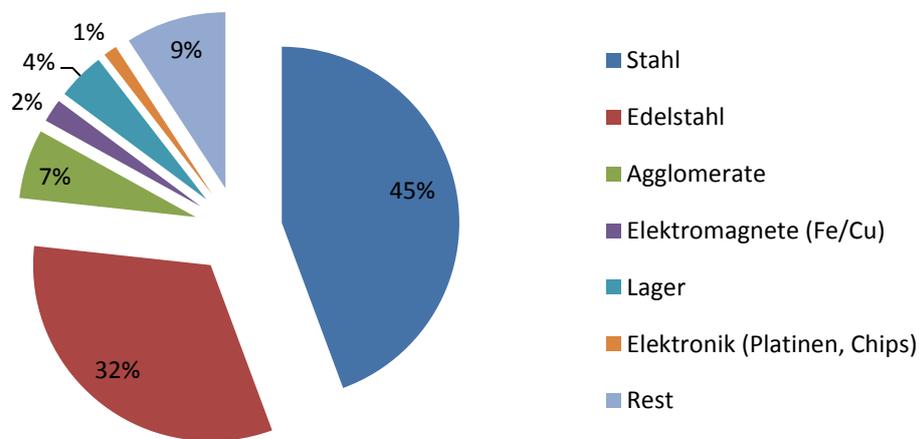


Abbildung 8: Zusammensetzung der Magnetfraktion

Die Fraktion Elektronik beinhaltet Bruchstücke der an den Festplatten verschraubten Controller. Gefunden werden Fragmente von Platinen, IC's und Kondensatoren.

Die Elektromagnete stammen aus den Statoren der Motoren in Abbildung 3 und sind verbreitet noch als Fragmente von Weicheisenkernen und darauf befindlichen Kupferwicklungen erhalten.

Die Fraktion Lager beinhaltet die in den Motoren eingepressten kugelgelagerten Wellen, die die Speicherdiskts tragen und in der Regel als Ganzes erhalten bleiben.

Stahl der Fraktionen „Stahl“ und „Edelstahl“ bestand aus Blechfragmenten mit 20-40 mm Länge.

Die Fraktion Agglomerate enthält makroskopische Zusammenballungen kleinerer Teilchen (Abbildung 9). Nach außen sind diese Agglomerate unmagnetisch (vgl. Kapitel 2.3). Im Kern befinden sich meist ein oder mehrere Magnetbruchstücke. In dieser Fraktion findet sich die Hauptmasse des analytisch bestimmten Neodym-Inventars (Abbildung 11). In einem von 3 Versuchen wurden auch Agglomerate gefunden, die sich thermisch nicht entmagnetisieren ließen, selbst wenn die Glüh-Temperatur auf 700 ° erhöht wurde. Eine genauere Untersuchung zeigte, dass die Objekte im Kern Fragmente von AlNiCo-Magneten enthielten. Gegenwärtig ist die Herkunft dieser Magnete unklar. Klar hingegen ist, dass diese Zielstoffverluste verursachen können, indem sie entmagnetisierte Neodymmagnete an sich binden.

Im „Rest“ finden sich kleine Schrauben, Folien, Schaumstoff, kleine Agglomerate und nicht zu zuordnende Feinteile.



Abbildung 9 Agglomerat



Abbildung 10 Magnetpartikel auf ferromagnetischen Werkstoffen

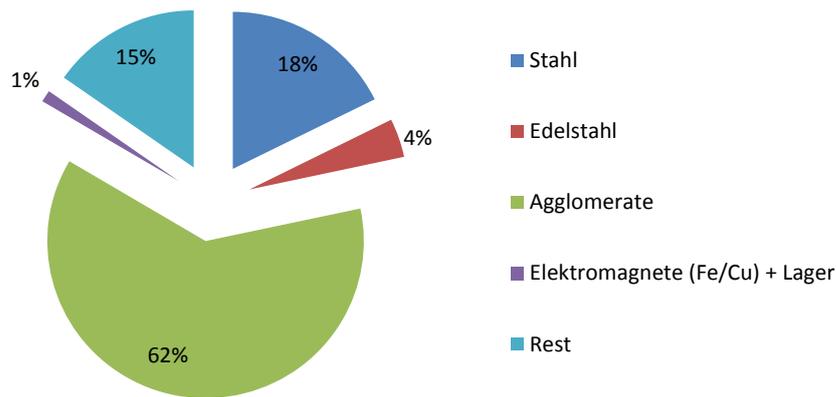


Abbildung 11 Neodym Verteilung in den Sortierfraktionen

Ähnliche kleinere Aggregate bis hin zu feinen Spänen finden sich als Anhaftungen auf allen enthaltenen ferromagnetischen Materialien (Abbildung 10). Sämtliche Sortierfraktionen mit Ausnahme der Elektronik, die frei von Anhaftungen war, wurden im Verlauf der weiteren Untersuchungen darum auf Magnetinhalte geprüft. In der Regel geschah dies, indem die Materialien durch Wärmebehandlung entmagnetisiert und der Neodymgehalt des abgesiebten Feinanteiles analytisch ermittelt wurde. Das Überkorn wurde visuell auf größere Magnetbruchstücke kontrolliert.

Im Einklang mit dem bei austenitischen Edelstählen in der Regel schwächer als bei unlegierten Stählen ausgeprägten Ferromagnetismus findet sich in der Edelstahlfraktion relativ zum Massenanteil weniger Magnetmaterial als in der Stahlfraktion..

Im (Sortier-) Rest befinden sich zum Teil ebenfalls agglomerierende kleine Partikel, Schräubchen und visuell nicht einzuordnende Kleinteile.

4. Entmagnetisierung

4.1. Hydrierung und Decrepitation

Decrepitation bezeichnet ursprünglich das mit knisternden Geräuschen verbundene Zerplatzen von Kristallen beim Erhitzen. Im hiesigen Zusammenhang versteht man darunter ein analoges Verhalten von Neodym-Eisen-Bor beim Hydrieren. Selten-Erden-Metalle bilden mit Wasserstoff bereitwillig Hydride. Durch die Reaktion entstehende Verbindungen beanspruchen ein größeres Volumen als die ursprünglichen Metalle bzw. Phasen. Dadurch entstehen in dem gesinterten Werkstoff Spannungen, die einen Zerfall massiver Magnete zu einem feinen Pulver bewirken. Um diesen Effekt für die Abtrennung von Neodymmagneten aus alten Festplatten zu nutzen, wurde ein speziell entworfener Apparat vorgeschlagen [17]. Die ursprünglich im Zusammenhang mit der Wasserstoff-Speicherung ausführlich untersuchte Hydrierung von Selten-Erden-Metallen wird bevorzugt bei einem Wasserstoffdruck von 5 - 7 bar und Temperaturen bis 150 °C ausgeführt [18]. In dieser und weiteren Quellen [19, 20] wird ferner empfohlen, vor der eigentlichen Hydrierung eine Aktivierung mit Wasserstoff bei 500 – 600 °C vorzunehmen, um störende Oxidschichten zu reduzieren.

Anlagen, in denen derartige Prozesse ausgeführt werden können, unterliegen in der Bundesrepublik besonderen sicherheitstechnischen Vorgaben, darunter der Druckbehälter-Verordnung und, wegen der Verwendung von Wasserstoff, Explosionsschutz-Anforderungen. Errichtung und Betrieb solcher Anlagen sind sowohl hinsichtlich der Investitionskosten als auch in Bezug auf Betriebsorganisation und Qualifikationsanforderungen an das Bedienpersonal anspruchsvoll.

Die Untersuchungen, die im Rahmen dieses Projektes durchgeführt wurden, konzentrierten sich auf die Frage, ob die Reaktion auch unter milderer Bedingungen durchgeführt werden kann, bei denen die genannten Restriktionen nicht greifen. Die Druckbehälterverordnung wirkt ab einem Betriebsdruck von 0,5 bar. Explosionsrisiken sollen durch die Verwendung von nicht explosionsgefährlichen Wasserstoff/Stickstoff - Gasmischungen vermieden werden, wie sie als Formiergas in der Metallverarbeitung verwendet werden. Die entsprechenden Arbeiten wurden mit einer eigens für die Versuche konstruierten Armatur zur kontrollierten Druckbeaufschlagung in Labor-Autoklaven von 0,5 und 20 l durchgeführt.

Eine Hydrierung von gesinterten Magneten mit Formiergas mit 10% Wasserstoff bei 0,5 bar Druck und einer Temperatur von mindestens 30 °C gelang nicht. Die Verwendung von reinem Wasserstoff unter den gleichen Bedingungen führt dagegen bereits nach einer Behandlungszeit von 30 Minuten zum Zerfall des Massivmaterials. Das entstehende Pulver hat nach 6 h zu 95 % eine Korngröße < 400 µm und zerfällt beim Stehen zu noch feinerem Pulver. Die Reaktion funktioniert optimal mit frisch gebrochenen Magneten. Magnete mit intakter Nickelbeschichtung reagieren nicht. Bei der Hydrierung von Magnetfraktion aus dem Shredder-Prozess erwies sich die Reaktion wiederholt als unvollständig. Nach Hydrierung und Absiebung einer Feinfraktion wurden bei der Prüfung des Überkorns mehrfach massive Magnetbruchstücke gefunden. Es steht zu vermuten, dass diese Phänomene im Zusammenhang mit den oben erwähnten Oxid-

schichten stehen und die hier angewendeten, relativ milden Reaktionsbedingungen für die Umsetzung korrodierter Magnetbruchstücke nicht ausreichen.

Ebenfalls erfolglos waren die Versuche mit Polymer-gebundenen Ringmagneten. Sie liegen nach Hydrierung unverändert als massive Teile vor, zerfallen auch bei verlängerter Behandlung und Fünffach erhöhtem Druck nicht und bleiben magnetisch. Es ist anzunehmen, dass bei diesen Magnettypen die Polymermatrix den Zutritt von Wasserstoff zum Magnetmaterial behindert. Überdies werden Spannungen durch die Volumenvergrößerung der Hydride vermutlich von der Polymermatrix aufgenommen.

Zusammenfassend ergeben sich aus den Versuchen folgende Schlüsse:

- Die Hydrierung zur Abtrennung der Magnete ist auf gesinterte Werkstoffe beschränkt.
- Die korrosionsschützende Nickelbeschichtung auf Sintermagneten wirkt als Sperrschicht für Wasserstoff. Folglich ist es empfehlenswert in der mechanischen Aufbereitung einen Aufschlussgrad zu wählen, bei dem Sintermagnete gebrochen werden
- Eine möglichst vollständige Erfassung des Zielstoffinventars einschließlich bereits korrodierter Magnete erfordert den Einsatz von reinem Wasserstoff und einen Reaktor, der auf die Anwendung von 5 -10 bar Druck und Temperaturen von 500 – 600 °C ausgelegt ist.
- Nach der Potentialanalyse in Kapitel 1.1 bestehen 16 bis maximal 30 % des Magnetinventars aus polymergebundenen Magneten. Um sie zu erfassen ist es erforderlich das Polymer durch Wärmebehandlung zu zerstören und die zurück bleibenden Magnetwerkstoffe mechanisch soweit zu zerkleinern, dass sie mit den resultierenden Feinteilen aus der Hydrierung der Sinterprodukte abgetrennt werden können.

Unter den gegebenen wirtschaftlichen Rahmenbedingungen, insbesondere mit Blick auf die derzeitigen REO-Preise, erscheint es fraglich, ob der Ansatz angesichts der erheblichen Investitionen in eine den sicherheitstechnischen Anforderungen genügende Druckhydrierung wirtschaftlich darstellbar ist.

4.2. Wärmebehandlung

Ferromagnetische Stoffe verlieren bei Erhitzung über die materialspezifische Curie-Temperatur ihre magnetischen Eigenschaften. In der Literatur [21] wird die Curie-Temperatur von Neodym-Eisen-Bor mit 312 °C angegeben. Anteile von Kobalt verbessern die Korrosionsbeständigkeit und erhöhen die Curie-Temperatur. Letzteres kann auch durch die Zugabe von Dysprosium oder Terbium erreicht werden. Magnete aus solchen Werkstoffen können im Dauerbetrieb bis 200 °C verwendet werden. In den untersuchten Sintermagneten wurde sowohl Kobalt als auch Dysprosium gefunden. Da die polymergebundenen Ringmagnete kein Dysprosium enthielten wurden Experimente nur mit den thermisch stabileren Sintermagneten durchgeführt, die bei verschiedenen Temperaturen und Zeiten behandelt wurden. Die Messung der Magnetisierung erfolgte mit einer handelsüblichen Hall-Sonde (Tesla-Meter) vor und nach der Wärmebehandlung. Um möglichen Entwicklungs-Fortschritten bei Legierungen und Magnet-Fertigung Rechnung zu tragen wurden Lesekopfmagnete verschiedener Generationen (unterschiedlicher Dicke) verwendet. In Abbildung 12 sind die gemessenen magnetischen Flussdichten nach der Wärmebehandlung relativ zum unbehandelten Ausgangszustand dargestellt. Um eine sichere Entmagnetisierung zu erreichen, bei der die Magnete nicht mehr aneinander oder an Stahlteilen haften, sind Temperaturen von wenigstens 300 °C erforderlich. Alle weiteren Entmagnetisierungsexperimente wurden in Kammeröfen bei 400 °C durchgeführt, um einerseits sicher zu stellen, dass bei der Behandlung größerer Probeschüttungen auch im Inneren die erforderliche Mindesttemperatur erreicht wird und zweitens das Bindemittel der Polymergebundenen Magnete zersetzt und/oder versprödet wird, damit diese gemeinsam mit den Sinterwerkstoffen zerkleinert und in einer Feinfraktion erfasst werden.

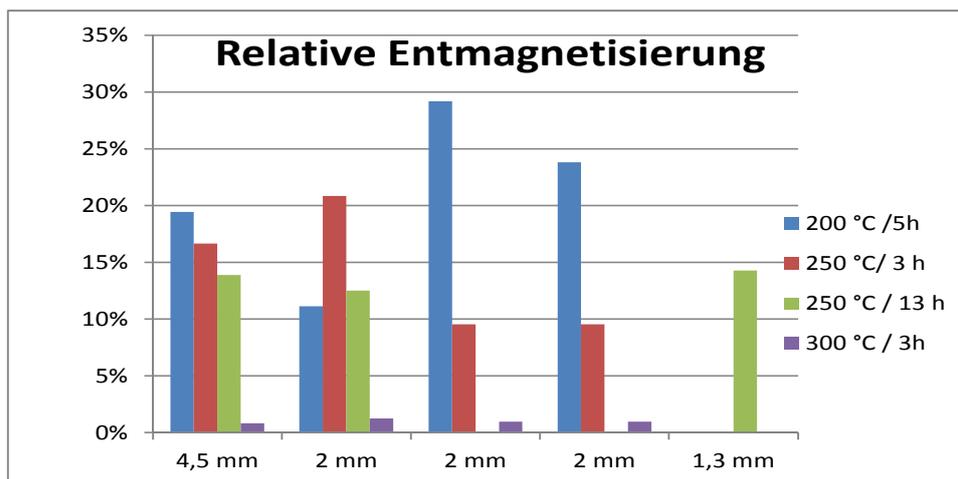


Abbildung 12

4.3 Mahlen

Durch Mahlen der spröden Neodym-Eisen-Bor-Magneten entsteht ein nach außen nicht oder nur schwach magnetisches klumpiges Material, das teilweise am Hartmetall-Mahlwerkzeug haftet. Es wird angenommen, dass durch das Mahlen irregulär geformte Körner entstehen. In den durch die Magnetkräfte entstehenden Zusammenballungen können sich die Pole der einzelnen Körner aufgrund der unregelmäßigen Korn-Form nicht parallel ausrichten, so dass kein äußeres Magnetfeld entsteht. Dies kann als makroskopische Analogie zu den in der Theorie des Ferromagnetismus angenommenen Weiss-Bezirken aufgefasst werden. Weiss-Bezirke werden als Domänen parallel orientierter des Elektronenspins gedacht und stellen quasi Elementar-Magnete dar. Ohne äußeres Magnetfeld sind sie zufällig in beliebige Raumrichtungen orientiert. Bei Einwirkung eines äußeren Magnetfelds und in Permanentmagneten richten sich die magnetischen Momente der Domänen dagegen parallel aus.

Durch Mahlen entsteht in Umkehrung des in Abbildung 13 dargestellten Schemas aus einem Permanentmagneten mit parallel gerichteten Elementarmagneten wieder ein ungeordnetes Material ohne oder mit sehr schwachem äußeren Magnetfeld [22]. Mahlversuche mit isolierten Magneten ergaben Massen die den in Kapitel 1.3 beschriebenen Agglomeraten und den Anhaftungen an Stahlteilen ähnelten. Die Abtrennung in eine Feinfraktion ist demzufolge ohne Entmagnetisierung nicht möglich.

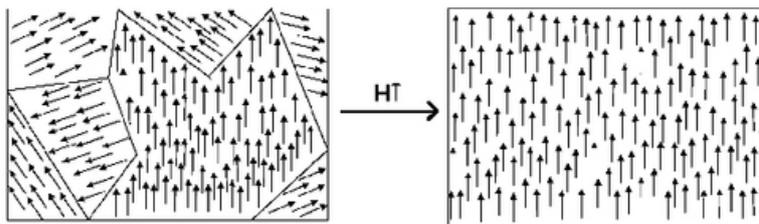


Abbildung 13 Weiss-Bezirke

5. Klassierung

Die ins Auge gefasste Strategie einer Abtrennung der Magnete nach Entmagnetisierung durch eine Siebung erfordert die Klärung der Partikelgrößen-Verteilung des Zielstoffs. Dazu wurden die Sortierfraktionen aus Kapitel 1.3 nach dem im folgenden Diagramm dargestellten Schema mittels eines Siebturms in Korngrößenklassen aufgetrennt. Der Inhalt an Seltenen Erden in den markierten Siebfraktionen wurde nasschemisch mit ICP-OES bestimmt. Die Mahlung im dritten Schritt soll im Überkorn noch vorhandene grobe Magnetbruchstücke erfassen. Alternativ wurden Grobfraktionen teilweise auch manuell mit einer Lupe nachsortiert. Ausgelesene Magnetbruchstücke wurden mittels Röntgenfluoreszenz verifiziert und der SE-Inhalt ebenfalls mit ICP bestimmt.

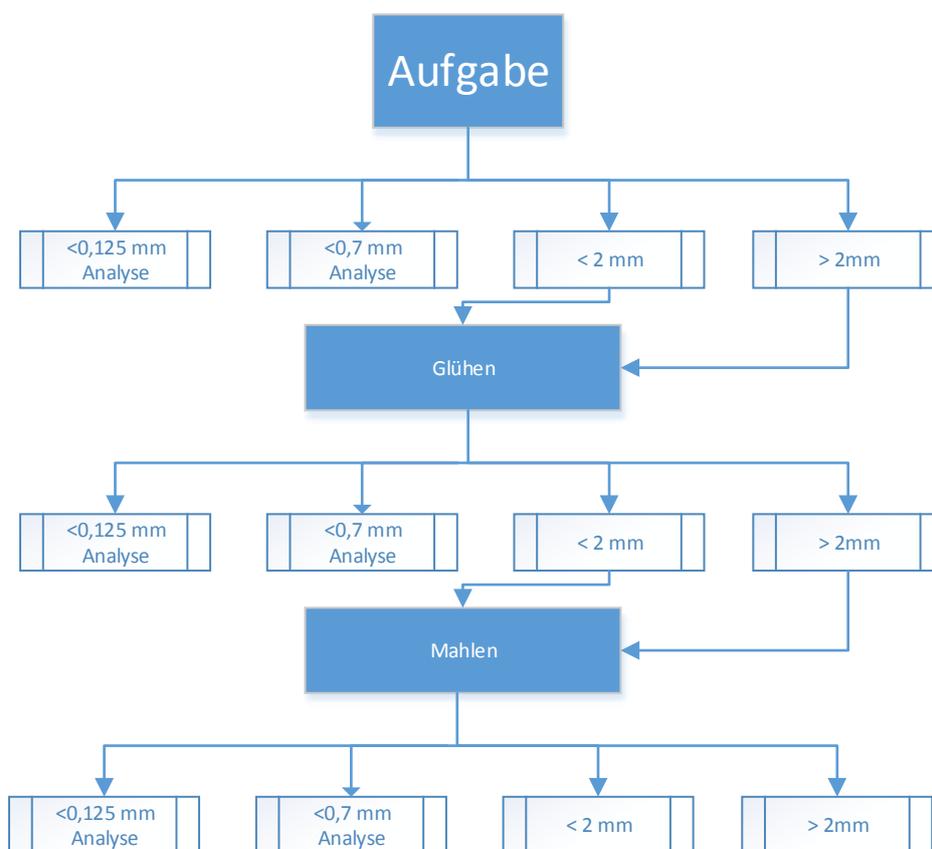


Abbildung 14 Sortierschema

Aus Fraktionsmasse und SE-Konzentrationen wurde jeweils die Masse der SE in den einzelnen Fraktionen berechnet. Der Übersichtlichkeit halber wurden die Fraktionen < 0,125 und < 0,7 mm zusammengefasst. Summiert über alle Sortierfraktionen aus Kapitel 1.3 ergibt sich die aus den Untersuchungen die in Abbildung 15 dargestellte Verteilung der Seltenen Erden.

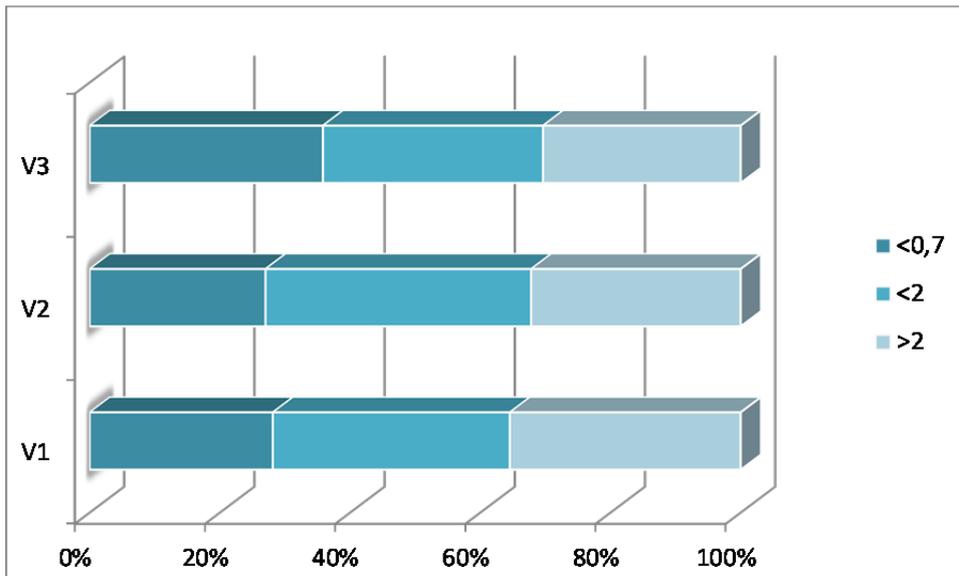


Abbildung 15 Verteilung von Neodym nach Partikelgröße

Um bei einer Magnet Abtrennung durch Absieben einer Feinfraktion größtmöglicher Ausbeute zu erzielen ist es im Lichte dieses Befundes erforderlich, die in der ursprüngliche Magnetfraktion aus dem Schredder noch enthaltenen größeren Magnetbruchstücke durch weitere mechanische Beanspruchung zu zerkleinern.

Abbildung 16 zeigt beispielhaft aus der Grobfraktion > 2mm ausgelesene Fragmente von Sinter-Magnete. Sie sind gut anhand der durch die Wärmebehandlung zum Teil abgelösten Vernickelung erkennbar.



Abbildung 16 geglühte Sintermagnete

6. Konzentrat-Qualität

Seltene Erden

Neben einer maximalen Ausbeute ist für die wirtschaftliche Rückgewinnung der Seltenen Erden auch die Qualität des abgetrennten Konzentrats relevant. Proportional zu einer größeren Anreicherung der Zielstoffe im Konzentrat verringern sich die hydrometallurgischen aufzubereitende Menge, der Verbrauch von Chemikalien und der Aufwand für Abtrennung / Verwertung / Entsorgung von Begleitstoffen. Im diesem Sinne wurden für die thermische Entmagnetisierung Versuche zur Optimierung der Konzentrat-Qualität i.e. der Erhöhung der SE-Konzentration unternommen und damit die bisherige Orientierung von einer möglichst vollständigen Abtrennung der Magnet-Inhalte zu einem möglichst hoch angereicherten Konzentrat verschoben.

Ein Ansatzpunkt ergibt sich aus den Analysen der Sortierfraktionen nach Abbildung 14. Es fiel auf, dass bei allen Versuchen aus dem nicht entmagnetisierten Rohmaterial Feinfraktionen < 0,7 mm mit Neodym-Konzentrationen deutlich unter 1 % abgetrennt wurden. In dieser Fraktion konzentrieren sich vermutlich vor allem Anschmutzungen aus den unbehandelten HDD sowie bei der Zerkleinerung entstandene Feinteile. Da dieses Material im Ergebnis verdünnend wirkt und andererseits die RE-Verluste bei seiner Abtrennung moderat sind, wurden in Tabelle 2 sowohl für die Magnetfraktion als Ganzes als auch für händisch aussortierte Agglomerate der Effekt einer Vorabsiebung auf ein Konzentrat dargestellt. Zum Vergleich ist außerdem das Konzentrat aus einer händisch ausgelesenen Stahlfraktion dargestellt, in der aufgrund der Geometrie der Blechfragmente magnetische Anhaftungen natürlicherweise bevorzugt sind. Alle Angaben sind Mittelwerte aus drei unabhängigen Versuchen. Wie ersichtlich kann durch eine einfache Vorsiebung roher Magnetfraktion die Konzentrat-Qualität verbessert werden.

n = 3	[%]	Nd	Dy	Pr	Sm	Tb
Konzentrat < 2 mm Magnetfraktion gesamt		7,4	0,2	0,9	0,017	0,052
dito nach Vorsieben		10,7	0,4	1,3	0,028	0,076
Konzentrat < 2mm aus Agglomeraten		11,8	0,4	1,5	0,026	0,082
dito nach Vorsieben		12,6	0,5	1,7	0,031	0,088
Konzentrat < 2mm aus Stahlfraktion		12,5	0,4	1,3	0,035	0,092
		Nd ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Tb ₂ O ₃
Konzentrat < 2 mm Magnetfraktion gesamt		8,6	0,3	1,0	0,020	0,060
dito nach Vorsieben		12,4	0,4	1,5	0,032	0,088
Konzentrat < 2mm aus Agglomeraten		13,8	0,5	1,7	0,031	0,095
dito nach Vorsieben		14,7	0,5	2,0	0,036	0,101
Konzentrat < 2mm aus Stahlfraktion		14,6	0,4	1,5	0,040	0,106

Tabelle 2 Konzentrat-Optimierung

Schließlich wurde eine umfassende chemische Analyse des Konzentrats im Hinblick auf andere Wertmetalle und für die Weiterverarbeitung eventuell als Störsubstanzen relevante Begleiter durchgeführt. Für die Versuche wurden händisch ausgelesene Agglomerate verwendet. Vor der Entmagnetisierung wurde schonend 0,8 % Feinfraktion < 0,125 mm abgetrennt, die nur geringe SE-Konzentrationen (0,4-0,5 % Nd) enthält. Anschließend wurde das Material wie üblich gegläht, gemahlen und auf <0,125, < 0,710 und < 2 mm ab gesiebt. Die Vollständigkeit der Abtrennung wurde wiederum durch Inspektion des Überkorns gewährleistet.

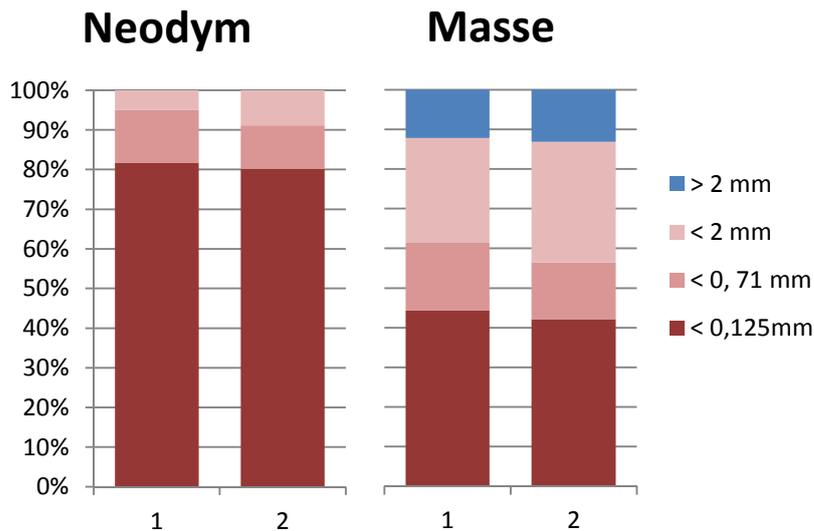


Abbildung 17 Bilanz der Agglomerat Aufbereitung

Abbildung 17 gibt die Massenbilanz für die aufbereiteten Agglomerate und die Neodym Verteilung in den drei ab gesiebten Konzentrat-Fractionen wieder.

Die chemischen Analysen der Fraktionen zeigt Tabelle 3. Zusätzlich zu den gemessenen Metallkonzentrationen sind die in Königswasser unlöslichen, zurückgewogenen Materialanteile angegeben und die in relevanten Konzentrationen vorhandenen Metalle in Oxide umgerechnet. Beim Vergleich der Gesamtsumme aller gemessenen Bestandteile fällt auf, dass sich für die Oxide durchgängig Summen deutlich über 100 % ergeben. Dies lässt darauf schließen, dass die gefundenen Elemente trotz der Wärmebehandlung überwiegend in metallischer Form vorliegen.

n=2 [%]	< 0,125mm		< 0,71 mm		< 2mm			< 0,125mm	< 0,71 mm	< 2mm
	Mittel	Min/Max	Mittel	Min/Max	Mittel	Min/Max		Mittel	Mittel	Mittel
Nd	16,5	15,6/17,4	6,8	6,7/7,0	2,1	0,4/2,6	Nd ₂ O ₃	19,2	7,96	2,5
Dy	0,5	0,4/0,5	0,2	0,13/0,19	0,1	0,02/0,12	Dy ₂ O ₃	0,6	0,25	0,1
Pr	1,7	1,6/1,8	0,7	0,29/0,78	0,3	0,04/0,46	Pr ₂ O ₃	2,0	0,81	0,4
Sm	0,03	0,03/0,03	0,03	0,01/0,03	0,03	0,03/0,03	Sm ₂ O ₃	0,04	0,03	0,04
Tb	0,13	0,08/0,17	0,06	0,01/0,08	0,03	0,03/0,04	Tb ₂ O ₃	0,15	0,07	0,03
Co	1,4	1,4/1,5	1,5	1,5/1,8	0,2	0,17/0,23	Co ₂ O ₃	2,0	2,1	0,3
Fe	58,5	58,2/58,7	71,7	71,6/90,8	78,2	78,0/78,5	Fe ₂ O ₃	83,6	102,5	111,8
Cr	0,4	0,3/0,4	3,4	3,2/4,0	4,1	3,7/4,5	Cr ₂ O ₃	0,5	5,0	6,0
Ni	3,0	2,8/3,3	6,2	5,9/11,7	2,3	2,1/2,5	NiO	3,8	8,0	2,9
Ag	0,04	0,04/0,04	0,02	0,02/0,02	<0,001					
Al	0,5	0,5/0,5	0,6	0,6/0,7	0,2		Al ₂ O ₃	1,0	1,1	0,3
As	0,01		<0,001		<0,001					
Au	0,011	0,008/0,014	0,004	0,003/0,005	<0,001					
B	0,7	0,7/0,7	0,3	0,1/0,3	0,1	0,02/0,14	B ₂ O ₃	2,3	1,0	0,4
Ba	0,4	0,3/0,4	0,20	0,1/0,2	0,03	0,02/0,04	BaO	0,3	0,2	0,03
Ca	0,2	0,2/0,2	0,18	0,06/0,25	0,02		CaO	0,2	0,3	0,03
Cd	0,011		0,005		<0,001					
Ce	0,06		0,02		0,003					
Cu	0,6	0,6/0,6	1,0	0,9/1,4	0,2	0,2/0,3	CuO	0,8	1,2	0,3
Ga	0,02		0,01		0,02					
Mg	0,05		0,03		0,01					
Mn	0,5	0,5/0,6	0,5	0,5/0,5	0,3	0,3/0,3	MnO	0,7	0,6	0,4
Mo	0,03		0,03		0,04					
Pb	0,1	0,12/0,12	0,06	0,04/0,06	0,02		PbO	0,1	0,06	0,02
Sb	0,01	0,004/0,006	0,01		0,05					
Si	0,07	0,05/0,09	0,3	0,2/0,3	0,2		SiO ₂	0,2	0,6	0,5
Sn	0,2	0,14/0,18	0,1	0,06/0,10	0,005		SnO ₂	0,2	0,1	0,01
Sr	0,05	0,02/0,08	0,03	0,01/0,05	0,005					
Ti	0,09	0,07/0,10	0,06	0,05/0,07	0,01		TiO ₂	0,1	0,1	0,02
V	0,03	0,03/0,03	0,03	0,03/0,03	0,03					
W	0,02	0,02/0,02	0,01	0,01/0,02	0,005					
Zn	0,7	0,7/0,8	0,5	0,5/0,7	0,1	0,1/0,1	ZnO	0,9	0,6	0,1
P	0,1	0,05/0,23	0,09	0,08/0,13	0,04					
Ungelöst	2,8		0,3		5,3			2,8	0,3	5,3
Summe	89,4		95,0		94,0			121,5	132,9	131,3

Tabelle 3 chemische Zusammensetzung des Konzentrates

Anmerkungen zu Gold

Die gefundenen Goldspuren korrespondieren mit den im Input häufiger zu findenden Fragmenten von Speicherbausteinen aus HDD-Controllern. Sie sind, wie auch bestimmte Leiterplatten, selbst schwach ferromagnetisch oder werden mechanisch mitgerissen, was auch andernorts bereits bemerkt wurde [23, 24]. Unklar ist gegenwärtig welcher Anteil des so verzettelten Goldes in die Feinfraktion gelangt. Abbildung 18 zeigt einen Speicherbaustein, bei dem die schützende polymere Verguss-Masse durch Glühen entfernt wurde. Gold haftet einerseits als Rest von Bondverbindungen auf dem Silizium-Chip und den Beinchen der äußeren Kontakte. In beiden Fällen verbleibt das enthaltene Gold bei der Abtrennung eines RE-Konzentrates mit einiger Wahrscheinlichkeit im Überkorn > 2 mm. Die dünnen Bonddrähte selbst werden fragmentiert (○) und gelangen vermutlich in die Feinfraktionen. Der tatsächliche Verlust von Edelmetall aus den Controllern in die primäre Magnetfraktion ist darum vermutlich höher, als die vorliegende Analyse ausweist. In [25] werden Goldgehalte von HDD-Controllern um 1000 mg/kg berichtet, die sich in eigenen unveröffentlichten Untersuchungen der Größenordnung nach bestätigten. Die Controller stellen ihrerseits 10 bis 20 % der Gesamtmasse eines Festplattenlaufwerks, bezogen auf das ganze Bauteil kann sich folglich ein Goldgehalt von 0,01 – 0,02 % abgeschätzt werden. Der nach Massenanteilen gewichtete Mittelwert der Goldgehalte in Tabelle 3 liegt mit 0,008% in der gleichen Größenordnung. Demnach kann für die Festplattenaufbereitung grob von einer der abgetrennten Magnetfraktion proportionalen Verzettelung der ursprünglichen Edelmetallinhalte ausgegangen werden.

Praktisch bedeutet dies nicht zuletzt, dass bei einer zukünftigen hydrochemische Aufbereitung von RE-Konzentraten aus WEEE-Materialien allfällige Löserückstände hinsichtlich der Rückgewinnung von Edelmetallen geprüft werden sollten.

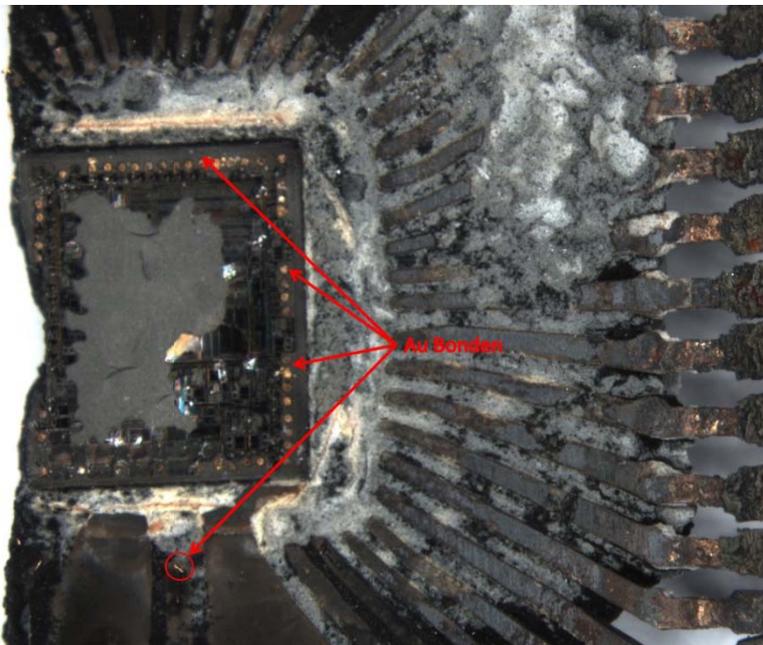


Abbildung 18 geätzter Speicherchip

7. Bilanzierung

Folgend werden die Erwartungswerte der Magnet- bzw. SE-Inhalte von HDD aus der manuellen Demontage mit den tatsächlich aus der hier untersuchten Probe abgetrennten Zielstoffen verglichen. Das Probenmaterial war eine Mischprobe von ca. 45 kg aus der realen Magnetfraktion eines Probelaufs der in Kapitel 1 dargestellten, neuen Anlage mit ca. 1 t Festplatten.

Die Bilanz beruht auf den analytisch ermittelten SE-Mengen in nach Glühen bei 400° und Nachzerkleinerung in einer Kugelmühle ab gesiebten Konzentraten und in Einzelfällen bei der Sortieranalyse direkt ausgelesenen massiven Bruchstücken von Sintermagneten. Aller Sortier-Reste wurden sorgfältig auf nicht abgetrenntes Magnetmaterial geprüft.

	Nd+Pr	Dy
	[%]	[%]
Lesekopf	27 - 29	0,1 - 1,7
Motor	23 - 24	< 0,1
Mittel_gewichtet	27,4	0,8

Tabelle 4 Erwartungswerte SE-Konzentration

Im ersten Schritt wurde aus den Analysen isolierter Magnete (Tabelle 1) mit den in Kapitel 1.1 angegebenen Anteilen von Sintermagneten und Polymer-gebundenen Magneten ein gewichteter Mittelwert berechnet. Physisch wird bei der Magnetherstellung aus Kostengründen häufig kein reines Neodym sondern ein Gemisch aus Neodym und Praseodym verwendet, das historisch als Didymium bezeichnet wurde. Von den gewünschten Eigenschaften der Magnete her betrachtet existiert ein optimaler Neodymgehalt, der in gewissen Grenzen durch Praseodym substituiert werden kann. Wenn anstatt der Konzentrationen der Einzelelemente in Tabelle 1 die Didymium-Konzentration verwendet wird, vermindern sich die Schwankungsbreiten zwischen den Einzelanalysen in Tabelle 1 deutlich, was vor dem geschilderten technischen Hintergrund verständlich ist. Für die Bilanzbetrachtung wurde darum ein aus der Didym-Konzentration berechneter Erwartungswert verwendet, der mit geringerer Unsicherheit behaftet ist, als ein aus dem Neodymgehalt abgeleiteter (Tabelle 4).

Außerdem ist für eine Abschätzung der in der Magnetfraktion aus der Aufbereitung erwartbaren RE-Gehalte die Anreicherung ein zu beziehen, die bereits durch die bloße Abtrennung des ferromagnetischen Materials stattfindet. Um dies zu berücksichtigen wurde aus Daten einer tiefgehenden manuellen Zerlegung mehrerer HDD im Vorfeld dieser Untersuchungen der Anteil des ferromagnetischen Materials am Gesamtgewicht errechnet. Unter der Voraussetzung, dass die SE-Magnete des Inputs vollständig in die primäre Magnet-Fraktion übergehen, kann damit ein Erwartungswert für Seltene Erden in der Magnetfraktion abgeschätzt werden.

	[%]	
Massenanteil Magnete aus Zerlegung (Kap. 1.1)	2,7	
	Min	Max
Massenanteil Ferromagnete aus Zerlegung FEM	31	34
Erwartungswert SE-Magnete in Magnetfraktion	7,9	8,7
Erwartungswert Nd+Pr in Magnetfraktion	2,2	2,4

Tabelle 5 Erwartungswerte SE in der Magnetfraktion

In Tabelle 6 wurde aus den analytisch ermittelten SE-Gehalten der abgetrennten Konzentrate auf die jeweils im Versuch eingesetzten Teilmengen der Ausgangsmaterials zurück gerechnet. Die Minderbefunde im Vergleich zum Erwartungswert sind augenfällig. Das ein so großer Teil der Magnetinhalte nicht abgetrennt wurde, ist aufgrund der sehr gründlichen Inspektion der Reste mit einer Lupe auszuschließen.

	[%]	Nd+Pr
V1		0,37
V2		0,42
V3		0,36
M		0,38

Tabelle 6 Wiederfindung

Bei einer Inspektion der Aufbereitungs-Anlage wurden am Auswurf der Rotorschere und an Abdeckungen von Übergabebändern mehrfach Anhaftungen gefunden, deren Erscheinungsbild den im untersuchten Material gefundenen Agglomeraten ähnelt. Die festgestellten Diskrepanzen gehen also wahrscheinlich auf Verluste durch Anhaftungen in der Aufbereitungsanlage zurück. Eine quantitative Ermittlung der Rückhalte in der Anlage in einem zweiten Versuch konnte aus innerbetrieblichen Gründen nicht durchgeführt werden. Es ist aber anzunehmen, dass Verluste in diesem Ausmaß untypisch und vor dem Hintergrund zu sehen sind, dass die untersuchte Magnetfraktion in einem Batch-Versuch mit einer praktisch neuen Anlage gewonnen wurde. Bei kontinuierlichem Betrieb sind derartig ausgeprägten Rückhalte weniger wahrscheinlich, weil sich bildende Magnet-Anhäufungen ab einer kritischen Größe durch den Gut-Strom wieder mitgerissen werden.

8. Fazit

Verfahrenstechnik

Das dargestellte Konzept zur Erzeugung eines Magnetkonzentrats aus der primären Magnetfraktion einer mechanischen Aufbereitung durch thermische Entmagnetisierung bietet zunächst den Vorteil, dass mit einer Ausnahme auf vorhandene Standardaggregate und -trennoperationen aufgesetzt werden kann. Als zusätzliche Einrichtung ist nur einer Kammer für eine Wärmebehandlung erforderlich. Das notwendige Temperaturniveau begünstigt die Nutzung von Abwärme, wodurch geringe Aufwendungen für die Wärme-Lieferung anfallen können.

Hinsichtlich der Übertragbarkeit der Untersuchungsergebnisse auf die Aufbereitung anderer Inputmaterialien mit geringeren Magnetinhalten, etwa aus Lautsprechern oder Stellmotoren, besteht eine günstige Ausgangslage, da, einen hinreichenden Aufschluss vorausgesetzt, aufgrund der starken Magnetkräfte in der Stahlfraction eine wirksame, selbsttätige Voranreicherung erfolgt.

Optimierungspotential wird hinsichtlich des Zerkleinerungs-Apparates gesehen. Anzustreben wäre ein modifizierter Schreddervorgang mit dem die Magnete durch stärkere Druckbeanspruchung bereits in einer frühen Prozessstufe soweit zerkleinert werden, dass die Nachmahlung entfallen kann. Offen bleibt, ob und mit welchem Aufwand dies mit einer Rotorschere über einen höheren Aufschlussgrad zu bewerkstelligen ist, und ob die Beanspruchungscharakteristik einer Hammermühle diesbezüglich vorteilhafter ist.

Inwieweit die in einer aktuellen Veröffentlichung [26] vorgeschlagenen Magnet-Abtrennung mit Hilfe eines Wirbelstrom-Separators nach thermischer Entmagnetisierung eine Alternative darstellt, kann auf der Grundlage der bisher veröffentlichten Daten noch nicht eingeschätzt werden. Wegen der mit der Korngröße in der Regel abnehmenden Trennwirkung dieser Aggregate wäre im Lichte von Abbildung 17 bei einer praktische Überprüfung des Ansatzes daher besondere Aufmerksamkeit auf die Ausbeute feinteiliger Magnete zu richten.

Wirtschaftliche Gesichtspunkte und Weiterverwertung

Der REO Gehalt des Konzentrates liegt insbesondere hinsichtlich des stark nachgefragten Neodyms über den derzeit wichtigsten Primärerzen [7,27]. Zusätzlich enthält das Konzentrat Dysprosium, das in den Erzen der Mine Bayan Obo nur in Spuren vorkommt. Dysprosium wird nach neuesten Untersuchungen als wesentlich versorgungskritischer eingestuft als Neodym [28]. Berücksichtigt man den verfahrenstechnisch schwierigen und aufwändigen Trennprozesses zur Gewinnung von Einzelelementen, bietet das Konzentrat als weiteren Vorteil eine wesentlich einfacheren SE-Komposition. Während in der Primärproduktion bis zu 14 Seltene Erden Elemente voneinander und von einer Matrix mit problematische Begleitern wie Thorium oder Fluorid getrennt werden müssen, besteht die Trenn-Aufgabe bei den Recycling-Konzentraten im Wesentlichen aus einer hydrochemische Vortrennung [29, 30, 31] und anschließenden HRE/LRE-Trennung durch Solvent-Extraktion [32,33,34]. Ohne dieses Unterfangen ungebührlich zu trivialisieren, kann man unterstellen, dass es mit einiger Wahrscheinlichkeit mit geringerem Aufwand

realisiert werden kann als die Primärerzeugung und somit zu konkurrenzfähigen Neodym/Praseodymmischoxid bzw. Dysprosiumoxid führt. Zu Marktpreisen für RE-Oxide Mitte 2014 berechnet liegt das Wertschöpfungspotential des Recyclingkonzentrates beim Vierfachen der Primärerze aus Bayan Obo.

Inzwischen liegen auch Ergebnisse einer Wirtschaftlichkeitsuntersuchung des Projekts zum Motor-Recycling More für eine zweistufige Rückgewinnung aus Demontage von RE-Magneten und hydrometallurgischer Auftrennung in Einzelelemente vor, die zeigen, dass ein derartiges Unterfangen wirtschaftlich aus den Erlösen für die erzeugten Selten-Erd-Oxide betrieben werden kann [16, S. 93 f]. Die Rahmenbedingungen dieser Analyse sind hinsichtlich einer abweichenden Zusammensetzung der Magnete (höher Dysprosiumgehalt), einer teilweisen manuellen Zerlegung und bezüglich der angenommenen Transportkosten nicht direkt mit dem vom vorliegenden Fall vergleichbar. Es ist aber aus der Kostenstruktur ableitbar, dass bei verringertem Personalaufwand in einer mechanischen Aufbereitung und optimierten Transportkosten durchaus eine Chance besteht auch den hier vorgeschlagenen Ansatz kostendeckend zu betreiben.

Der Schlüsselfaktor für die Etablierung einer wirtschaftlich tragfähigen Verwertungskaskade liegt in der Mobilisierung einer ausreichenden Menge von Seltene Erden Konzentraten, um die skizzierte hydrochemischen Weiterverarbeitung wirtschaftlich betreiben zu können. Dafür kann aufgrund von Kostenschätzungen ein Schwellwert in der Größenordnung von 100 t/a Konzentrat angenommen werden.

Mit dem in Festplatten enthaltenen Mengenpotential allein entspricht dies unter Zugrundelegung der Zusammensetzung des vorliegenden Konzentrates dem Inhalt von etwa 2,7 Millionen Festplatten bzw. ca. 1400 t dieser Monofraktion. Die erforderliche Anzahl übersteigt den aktuellen (rückläufigen) Absatz von PCs in der BRD [35] und obwohl die HDD-Produktion aufgrund des (wachsenden) Bedarfs in Serverfarmen, externen Festplatten und Videogeräten etwa der doppelten PC-Produktion entspricht [36], erscheint es angesichts der dürftigen Erfassungsquoten der WEEE-Verwertung dennoch unwahrscheinlich, eine ausreichende Menge RE-Konzentrat aus der Elektronikschrotterwertung allein zu mobilisieren.

Es ist darum wünschenswert, weitere mechanische Aufbereitungsverfahren hinsichtlich der mobilisierbaren Mengenpotentiale untersuchen. Alt-Automobile sind als derzeit aussichtsreichster wichtigster Massenstrom anzusehen. Nach Schätzungen enthält ein aktuelles Hybridfahrzeug im Antriebsstrang bis zu einem Kilogramm Neodym. Dazu kommen die Inhalte diverser elektrischer Kleinmotoren (Fensterheber etc.), die auch in konventionellen Fahrzeugen verbaut werden. Vorausgesetzt, dass bei der Verwertung ausgedienter Hybridfahrzeuge ein in der Zusammensetzung dem vorliegenden Fall vergleichbares Konzentrat hergestellt werden kann, entspricht der genannte Schwellenwert dem Anfall aus knapp 10 000 Hybridfahrzeugen. Eine stärkere Marktdurchdringung von Hybrid- und Elektrofahrzeugen wird demzufolge die Rückgewinnung von Seltenen Erden aus Magnetmaterial mittelfristig begünstigen.

Dissemination

Publikationen

M. Völker, A. Weckerle, Abtrennung von Neodym-Magneten aus ferromagnetischem Schrott, zur Erzmetall World of Metallurgy, Jahrgang 68 Heft 1, S. 5-10 (2015)

Pressemitteilung: EUWID: Text-Nr.: 057, Ausgabe RE12/2015 Ersch.-Dat.: 17.03.2015

Projektzusammenfassung: <http://www.fem-online.de/de/content/analytik>

Präsentationen

Forschungskolloquium des Vereins für das FEM, Schwäbisch Gmünd 27.11.2013

Forschungskolloquium des Vereins für das FEM, Schwäbisch Gmünd 20.11.2014

Sonstiges

Persönliche Übermittlung der Ergebnisse an einschlägige Akteure und Betreiber von mechanischen Aufbereitungsanlagen: Electrocyling, Goslar; SIMS, Bergkamen; Technalia, Barcelona (Konsortialführer REEcover Initiative, EU-Förderprojekt <http://www.reecover.eu/>)

Nach inhaltlicher Abstimmung mit den Projektpartnern IGE Hennemann GmbH, Espelkamp und Treibacher Industrie AG, Althofen, Österreich

Dr. M. Völker

Schwäbisch Gmünd Januar 2015

Literatur

- 1 Angerer, G., et al: Rohstoffe für Zukunftstechnologien, Fraunhofer Institut für System- und Innovationsforschung ISI, Karlsruhe in cooperation with Institut für Zukunftsstudien und Technologiebewertung IZT gGmbH, Stuttgart (2010)
- 2 Elsner, H; Melcher, F; Schwarz-Schampera, U., Buchholz, P.; Elektronikmetalle - zukünftig steigender Bedarf bei unzureichender Versorgungslage?; Commodity Top News Nr. 33; BGR Bundesanstalt für Geowissenschaft und Rohstoffe; Hannover (2010)
- 3 Moss, R.L., Tzimas, E., Kara, H.; Willis, P.; Kooroshy, J.; JRC 65592: Critical Metals in Strategic Energy Technologies; European Commission, Joint Research Centre, Institute for Energy and Transport; Luxembourg (2011)
- 4 Kroop, S. Faulstich, M., Kranert, M. et al. Analyse kritischer Rohstoffe für die Landstrategie Baden-Württemberg (Dezember 2014)
- 5 Bouorakima, A; Production of rare earth oxides, Dissertation London (2011)
- 6 Kara, H.; Chapman, A.; Crichton, T.; Willis, P.; Morley, N.; Oakdene Hollins Research & Consulting: Lanthanide Resources and Alternatives, A report for Department for Transport and Department for Business, Innovation and Skills. Aylesbury Bucks, UK (2010)
- 7 Schüler, D.; Buchert M, Liu. R; Dittrich, S.; Merz, C.; Öko-Institut; Study on Rare Earths and Their Recycling, Final Report for The Greens/EFA Group in the European Parliament; Darmstadt 2011
und Buchert, M.; Manhart, A.; Sutter, J.; Untersuchung zu Seltenen Erden: Permanentmagnete im industriellen Einsatz in Baden-Württemberg, Förderkennzeichen: ZO3R 12002, Ministerium für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft, Freiburg 2014
- 8 MCS (Mineral Comoditiy Summaries) 2008 und 2011, United States Geological Survey, Reston, VA, USA (2008)
- 9 Kingsnorth, D., IMCOA: "Rare Earths: Facing New Challenges in the New Decade" presented by Clinton Cox SME Annual Meeting 2010, 28 Feb – 03 March 2010, Phoenix, Arizona
- 10 Achzet, B., Institut für Materials Resource Management , Universität Augsburg, persönliche Mitteilung
- 11 Goonan, T.G.; Rare Earth Elements—End Use and Recyclability; Scientific Investigations Report 2011–5094; U.S. Department of the Interior; U.S. Geological Survey (2011)
- 12 Zhang, F.; Chien, R.; IHS iSupply SSD & HDD Market Tracker 2012; http://www.isuppli.com/Abstract/P23629_20121218132354.pdf, Download 29.01.2013
- 13 Faulstich, M et al.; TU München; r³ – Innovative Technologien für Ressourceneffizienz...; im Auftrag des BMBF, Straubing (2010)
- 14 Zakotnik, M.; Harris, I.R.;Williams, A.J.; Journal of Alloys and Compounds 469, 314 (2009)
- 15 <http://www.hitachi.com/New/cnews/101206.html>; Download 05.97.2012
- 16 Bast, U, Blank, R., Buchert, M., Elwert, T., et al., Abschlussbericht zum Verbundvorhaben: Recycling von Komponenten und strategischen Metallen aus elektrischen Fahrtriebwerken (MORE), BMBF FKZ: 03X4622 Projektträger: PTJ, Jülich (2014)
- 17 Patent: WO2012072989 (A1), 2012-06-07 (2012)
- 18 Buschkow, K.H.J, Hydrogen absorption in intermetallic compounds, in: Gschneidner, K.A.; Eyring, L.; Handbook on the physics and chemistry of Rare Earths Vol 6, S. 1 – 112, Amsterdam, New York (1984)
- 19 Burns, V.S.J; Williams, A.J.; Hanis, I.R.; Proceedings of the Sixteenth International Workshop on Rare-Earth Magnets and Their Applications Edited by H . Kaneko, M. Homma, M. Okada, The Japan Institute of Metals, 355 (2000)
- 20 Rivoriard, S. et al., Proceedings of the Sixteenth International Workshop on Rare-Earth Magnets and Their Applications Edited by H . Kaneko, M. Homma, M. Okada, The Japan Institute of Metals, 347 (2000)
- 21 Sagawa, M.; J. appl. Phys. 55(6), 2083 – 2087 (1984)
- 22 Kawasaki, T.; Itoh, M.; Machida, K.; Materials Transactions, Vol. 44(9), 1682 (2003)
- 23 Chancerel, P., Dissertation, Berlin (2010)
- 24 Chancerel, P., Hagelücken, C, Journal of Industrial Ecology 13(5), 791-810 (2009)

-
- 25 Stuhlpfarrer, P. Luidold, S.; Antrekowitsch, H., *Erzmetall* 67(1), S 28-37 (2014)
- 26 Spiecker, T.; Baberg, L.; Holzhauer, R.; *Müll und Abfall* 10/14, 565-571 (2014)
- 27 Kingsnorth, D., IMCOA: "Rare Earths: Facing New Challenges in the New Decade" presented by Clinton Cox SME Annual Meeting 2010, 28 Feb – 03 March 2010, Phoenix, Arizona
- 28 Anonym, Aktuelle BGR-Recherche: Anteil Chinas an weltweiter Seltene Erden-Produktion sinkt nur langsam, BGR Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, http://www.bgr.bund.de/DE/Gemeinsames/Oeffentlichkeitsarbeit/Pressemitteilungen/BGR/bgr-140312_Seltene%20Erden.html, Hannover 12.03.2014
- 29 Zakotnik, M. et al., *J. of Alloys and Compounds*, 469, S. 314-321 (2009)
- 30 Kaindl, M., Poscher, A., Luidold, S., Antrekowitsch, H., *Proc. Eur. Metall.Conf.2013*, Ed. GDMB, 1151-1165 June23-26, Weimar, Germany (2013)
- 31 Elwert, T. Goldmann, D., Schmidt, F., Stollmaier, R., *Erzmetall* 66(4), 209 – 219 (2013)
- 32 Patent: US5030424A, 1991-07-09 (1991)
- 33 Elwert, T; Goldmann, D.; Römer, F.; *Erzmetall* 67(5), 287 – 296 (2014)
- 34 Voßenkaul, D., Kruse, s., Friedrich, B., *Proc. Eur. Metall.Conf.2013*, Ed. GDMB, 1263-1269, June23-26, Weimar, Germany (2013)
- 35 Gartner inc. zitiert nach <http://www.treiber-world.de/news-PC-Absatz-in-Europa-sinkt-rapide-1574.htm>, Abruf 15.10.2014
- 36 IDC Corporate, USA: <http://www.idc.com/getdoc.jsp?containerId=251901> Abruf 15.10.14