

# Recycling von Neodym aus NdFeB-Magneten in Elektroaltgeräten

Potential und mögliche Recyclingverfahren

Bachelorarbeit von Franziska Meyer



16. April 2012

Betreuerin: Dipl. Ing. Luise Westphal

Erstgutachterin: Prof. Dr. Carolin Floeter

Zweitgutachterin: Prof. Dr. Ing. Kerstin Kuchta

Ich versichere hiermit, dass ich die vorliegende Typ Abschlussarbeit mit dem im Ausgabeantrag formulierten Thema ohne fremde Hilfe selbständig verfasst und nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe. Wörtlich oder dem Sinn nach aus anderen Werken entnommene Stellen sind unter Angabe der Quellen kenntlich gemacht.

# Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	6
Tabellenverzeichnis	7
Abkürzungsverzeichnis	8
Zusammenfassung	11
<b>1 Einleitung</b>	<b>18</b>
1.1 Zielsetzung	20
<b>2 Material und Methoden</b>	<b>21</b>
2.1 Literaturrecherche zur Potentialanalyse	21
2.2 Eigene Analysen	21
2.2.1 Probennahme . . . . .	22
2.2.1.1 Computer und Laptops . . . . .	22
2.2.1.2 Mobiltelefone . . . . .	26
2.2.2 Probenvorbereitung und Messung . . . . .	27
2.2.2.1 Aufschluss . . . . .	28
2.2.2.2 Messung mit AAS . . . . .	28
2.3 Literaturrecherche zu Recyclingverfahren	29
<b>3 Ergebnisse der Potentialanalyse</b>	<b>30</b>
3.1 Ergebnisse der Literaturrecherche	30
3.2 Ergebnisse der eigenen Analysen	33
3.2.1 Neodymgehalt von Computern . . . . .	33
3.2.2 Neodymgehalt von Laptops . . . . .	34
3.2.3 Neodymgehalt von Mobiltelefonen . . . . .	35
3.3 Berechnung des Neodympotentials	36
<b>4 Ergebnisse der Recyclingverfahren</b>	<b>37</b>
4.1 Herstellung von Neodym-Eisen-Bor-Magneten	38
4.1.1 Herstellung gesinterter Neodym-Eisen-Bor-Magnete . . . . .	39
4.1.2 Herstellung nanokristalliner Neodym-Eisen-Bor-Magnete . . . . .	40
4.1.3 Zusatzstoffe der Magnete . . . . .	42
4.2 Reinigungsverfahren für Magnetreste aus der Produktion	43
4.2.1 Elektroslag Refining . . . . .	43
4.2.2 Reinigung nach Saguchi . . . . .	46

<b>4.3</b>	<b>Recycling durch Herstellungsprozesse</b>	<b>47</b>
4.3.1	HD- und Entgasungsprozess . . . . .	47
4.3.2	Mehrfachrecycling durch HD- und Entgasungsprozess . . . . .	49
4.3.3	Recycling durch „melt spinning“ - Rascherstarrung . . . . .	50
<b>4.4</b>	<b>Recyclingverfahren mit Säuren und Basen</b>	<b>52</b>
4.4.1	Recyclingverfahren mit Schwefelsäure . . . . .	52
4.4.2	Hydrothermale Behandlung . . . . .	54
<b>4.5</b>	<b>Extraktion</b>	<b>55</b>
4.5.1	Extraktion durch flüssige Metalle . . . . .	55
4.5.1.1	Extraktion mit Magnesium . . . . .	55
4.5.1.2	Neodymextraktion durch geschmolzenes Silber . . . . .	56
4.5.2	Selektive Chlorierung von Seltenen Erden durch Extraktion . . . . .	57
4.5.2.1	Extraktion mit $\text{NH}_4\text{Cl}$ . . . . .	57
4.5.2.2	Extraktion mit $\text{FeCl}_2$ . . . . .	57
4.5.2.3	Extraktion mit $\text{MgCl}_2$ . . . . .	58
4.5.2.4	Prozesse zur Rückgewinnung von Nd aus $\text{NdCl}_3$ . . . . .	59
4.5.3	Glass slag Verfahren . . . . .	60
<b>4.6</b>	<b>Weitere Verfahren</b>	<b>60</b>
4.6.1	Neodym-Biosorption aus sauren Lösungen . . . . .	60
4.6.2	Verfahren mit chemischem Dampftransport . . . . .	62
<b>4.7</b>	<b>Tatsächlich angewandte Recyclingverfahren</b>	<b>64</b>
4.7.1	Shin Etsu - Mischen von Spänen und neuem Magnetmaterial . . . . .	64
4.7.2	Showa Denko - Mischen von Spänen und neuem Magnetmaterial . . . . .	65
4.7.3	Pure Etch Company - Recycling mit Säuren und Basen ohne Abfälle . . . . .	65
4.7.4	Santoku Metal Industry - Kombiniertes HD/Säure Prozess . . . . .	68
4.7.5	Panasonic - Recycling kunststoffgebundener Magnete . . . . .	69
4.7.6	Hitachi - „post consumer recycling“ . . . . .	71
<b>5</b>	<b>Diskussion und Fazit</b>	<b>74</b>
<b>5.1</b>	<b>Diskussion des ermittelten Potentials</b>	<b>74</b>
5.1.1	Vergleich der Werte aus Literaturrecherche und eigenen Analysen . . . . .	74
5.1.2	Bewertung der eigenen Werte . . . . .	76
5.1.2.1	Bewertung der Genauigkeit . . . . .	76
5.1.2.2	Bewertung der Vergleichbarkeit der ermittelten Werte . . . . .	76
5.1.3	Bewertung der Ergebnisse . . . . .	78
<b>5.2</b>	<b>Diskussion der beschriebenen Recyclingverfahren</b>	<b>79</b>
5.2.1	Reinigungsverfahren für Magnetreste . . . . .	79
5.2.2	Recyclingverfahren durch Herstellungsverfahren . . . . .	80
5.2.3	Recyclingverfahren mit Säuren und Basen . . . . .	81
5.2.4	Extraktionsverfahren . . . . .	81
5.2.5	Weitere Verfahren . . . . .	82
5.2.6	Tatsächlich angewandte Verfahren . . . . .	83
5.2.7	Zusammenfassung . . . . .	84
<b>5.3</b>	<b>Weitere Einflussfaktoren für Nd-Recycling</b>	<b>87</b>

<b>5.4 Gesamtazit und Ausblick</b>	<b>88</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>89</b>
<b>Anhang</b>	<b>I</b>

## Abbildungsverzeichnis

2.2.1	Ein zerlegtes Diskettenlaufwerk . . . . .	23
2.2.2	Motor zum Drehen einer Diskette in Laptops . . . . .	23
2.2.3	Die Motoren eines CDROM-Laufwerkes . . . . .	24
2.2.4	Motoren eines CDROM-Laufwerkes . . . . .	24
2.2.5	Schritte des Zerlegens einer Festplatte in Magnete und Motor . . . . .	25
2.2.6	Einsatz von Lüftern in Computern . . . . .	25
2.2.7	Einzelschritte beim Auseinanderbau eines CPU-Lüfters . . . . .	26
2.2.8	Computerlautsprecher . . . . .	26
2.2.9	Schritte des Zerlegens eines Mobiltelefones in Lautsprecher und Vibrationsmotor	27
2.2.1	Schematischer Aufbau der Flammen AAS . . . . .	29
4.1.1	Erste Schritt bei der Herstellung von NdFeB-Magneten . . . . .	39
4.1.2	Schematischer Ablauf des HD-Prozesses . . . . .	39
4.1.3	Innere Struktur der Magnete . . . . .	40
4.1.4	Schematischer Ablauf der HDDR . . . . .	42
4.2.1	Versuchsaufbau für Elektroslag Refining . . . . .	45
4.2.2	Ablauf des Reinungsverfahrens nach Saguchi . . . . .	46
4.2.3	Mögliche Reaktionen mit dem „slag“ . . . . .	47
4.3.1	Vergleich der magnetischen Eigenschaften . . . . .	48
4.3.2	Dichte des Magneten in Abhängigkeit von der Sinterzeit . . . . .	49
4.3.3	Entmagnetisierungskurven durch Mehrfachrecycling . . . . .	50
4.3.4	Abhängigkeit der magnetischen Eigenschaften von der Trommelgeschwindigkeit	51
4.3.5	Hysteresekurven des recycelten Materials im Vergleich zu einem kommerziellen	51
4.4.1	Prozessschema des Recyclingverfahrens mit $H_2SO_4$ . . . . .	53
4.4.2	Schritte des Recyclingverfahrens mit Schwefelsäure . . . . .	54
4.5.1	Extraktion mit Magnesium . . . . .	56
4.5.2	Neodym-Extraktion mit flüssigem Silber . . . . .	56
4.5.3	Versuchsanlage $FeCl_2$ -Extraktion . . . . .	58
4.5.4	$MgCl_2$ - Extraktion . . . . .	59
4.6.1	Biosorption verschiedener Organismen in Abhängigkeit vom Nd-Gehalt der Lösung	61
4.6.2	CVT-Verfahren, Versuchsapparatur . . . . .	62
4.6.3	CVT-Verfahren, Temperaturverlauf in Ofen B . . . . .	62
4.6.4	Reaktionsgleichungen des CVT-Verfahrens . . . . .	63
4.6.5	Verteilung der Seltenen Erdchloride auf die Fraktionen . . . . .	64
4.7.1	Aufbau des Elektrolyse-Apparates . . . . .	67
4.7.2	Hitachis Maschinen zur Behandlung der Festplatten . . . . .	72
4.7.3	Maschine zur Isolierung von Rotormagneten aus Kompressoren . . . . .	73

## Tabellenverzeichnis

0.0.1	Elektrische Geräte, die Neodym enthalten . . . . .	12
0.0.2	Übersicht aller Daten der Literaturrecherche . . . . .	12
0.0.3	Neodympotential aus Computern, Laptops und Mobiltelefonen . . . . .	13
0.0.4	In 2012 anfallendes Nd-Potential aus Computern, Laptops und Mobiltelefonen .	13
0.0.5	Vor- und Nachteile der beschriebenen Verfahren . . . . .	15
2.2.1	Zerkleinerungsmethoden sortiert nach Probenart . . . . .	28
3.1.1	Elektrische Geräte, die Neodym enthalten . . . . .	30
3.1.2	Nutzung von NdFeB-Magneten nach Anwendungsart in entwickelten Ländern .	31
3.1.3	Weltweites Neodympotential aus NdFeB-Magneten pro Anwendung . . . . .	31
3.1.4	Übersicht aller Daten der Literaturrecherche . . . . .	32
3.2.1	Durchschnittlicher Neodymgehalt und -anteil der Bauteile eines Computers . .	33
3.2.2	Durchschnittlicher Neodymgehalt und -anteil der Laufwerke eines Computers .	34
3.2.3	Neodymgehalt und -anteil der Bauteile eines Laptops . . . . .	34
3.2.4	Durchschnittlicher Neodymgehalt und Neodymanteil der Laufwerke eines Laptops	35
3.2.5	Neodymgehalt und -anteil von Mobiltelefonen mit und ohne Vibrationsmotor .	35
3.3.1	Neodympotential aus Computern, Laptops und Mobiltelefonen . . . . .	36
4.1.1	Verschiedene Beschichtungen für Neodymmagnete . . . . .	43
4.2.1	Versuchsergebnisse des Electroslag Refining . . . . .	45
4.2.2	Verbleibende Verunreinigung nach Electroslag Refining . . . . .	46
4.3.1	Zusammensetzung der Magnetpulver und Magneten . . . . .	52
4.5.1	SE-Rückgewinnungsrate bei verschiedenen Versuchsbedingungen . . . . .	57
4.5.2	Zusammensetzung der Magnetlegierung und des Bortrioxides . . . . .	60
4.6.1	Neodymaufnahme der Mikroalgen . . . . .	62
4.7.1	Qualität der recycelten Magnete . . . . .	65
4.7.2	SE-Gewinnungsraten durch verschiedene Oxidations- und HD-Temperaturen . .	69
4.7.3	SE-Rückgewinnungsraten . . . . .	69
4.7.4	Magnetstärke in Abhängigkeit der Partikelgröße . . . . .	70
4.7.5	Magnetstärke durch Klassifizierungen der/des Ausgangspulvers . . . . .	70
4.7.6	Magnetstärke in Abhängigkeit des Mischungsverhältnisses . . . . .	70
4.7.7	Einfluss des Kunststoffanteils auf die Dichte und Stärke der recycelten Magnete	71
5.1.1	Ermitteltes Neodympotential von Computern . . . . .	74
5.1.2	Neodympotential aus Computern, Laptops und Mobiltelefonen . . . . .	78
5.1.3	In 2012 anfallendes Nd-Potential aus Computern, Laptops und Mobiltelefonen .	78
5.2.1	Verbleibende Verunreinigung nach Electroslag Refining . . . . .	80
5.2.2	Vor- und Nachteile der beschriebenen Verfahren . . . . .	85
6.0.4	Gewichte der untersuchten Computer und Laptops . . . . .	I
6.0.5	Messergebnisse der Proben aus Computern . . . . .	II
6.0.6	Durchschnittlicher Nd-Gehalt der Laufwerke eines PCs . . . . .	V
6.0.7	Durchschnittlicher Nd-Gehalt der Laufwerke eines Laptops . . . . .	V
6.0.8	Messergebnisse der Proben aus Laptops . . . . .	VI
6.0.9	Messwerte der Proben aus Mobiltelefonen . . . . .	VII

## Abkürzungen

(g)	gasförmig	stat.	statistisch
(l)	flüssig (liquid)	Stk	Stück
(s)	fest (solid)	temp.	Temperatur
1st	erste (first)	TUHH	Technische Universität Hamburg Harburg
2nd	zweite (second)	tw.	teilweise
AAS	Atom-Absorptions-Spektrometrie	u. a.	unter anderem
bzw.	beziehungsweise	UBA	Umweltbundesamt
chem.	chemische	UNEP	united nations environment programme
CVT	Chemical Vapour Transportation	z. B.	zum Beispiel
DENA	Deutsche Energie-Agentur		
DERA	Deutsche Rohstoffagentur		
EG	Europäische Gemeinschaft		
EH	Epoxidharz		
ElektroG	Gesetz über das Inverkehrbringen, die Rücknahme und die umweltverträgliche Entsorgung von Elektro- und Elektronikgeräten		
engl.	englisch		
EU	Europäische Union		
HD	Hydrogen Decrepitation		
HDD	Hard Disk Drive		
HDDR	Hydrogenation, Disproportionation, Desorption, Recombination		
Hsrg	Herausgeber		
IEC	International Electrotechnical Comission		
IUE	Institut für Umwelttechnik und Energiewirtschaft		
Mio.	Millionen		
o. J.	ohne Jahr		
PC	Personal Computer		
SE	Seltene Erden		
SEF	Seltene Erdfluoride		
sp.	Spezies, Art		
SSD	Solid State Drive		

## Chemische Symbole

Zn Zink

Al	Aluminium
B	Bor
Ba	Barium
C	Kohlenstoff
Ca	Calcium
Cl	Chlor
Co	Kobalt
Cu	Kupfer
Dy	Dysprosium
F	Fluor
Fe	Eisen
Ga	Gallium
H	Wasserstoff
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Schwefelsäure
HCl	Salzsäure
HF	Flusssäure
HF	Salpetersäure
Li	Lithium
Mg	Magnesium
N	Stickstoff
Na	Natrium
Nb	Niob
Nd	Neodym
Ni	Nickel
O	Sauerstoff
Pr	Praseodym
S	Schwefel
Si	Silizium
Sm	Samarium
Tb	Terbium
V	Vanadium

## Einheiten

A	Ampère
at%	Atomprozent
g	Gramm
h	Stunde
J	Joule
K	Kelvin
kg	Kilogramm
KW	Kilowatt
l	Liter
m	Meter
m <sup>3</sup>	Kubikmeter
Mg	Megagramm
mg	Milligramm
Min	Minute
ml	Milliliter
mol%	Molprozent
nm	Nanometer
Pa	Pascal
s	Sekunde
T	Tesla
V	Volt
wt%	Gewichtsprozent
°C	Grad Celsius
μm	Mikrometer

## Größen

B	magnetische Flussdichte
BH <sub>max</sub>	maximales magnetisches Energieprodukt
H	magnetische Feldstärke
p	Druck
T	Temperatur
v	Geschwindigkeit

# Zusammenfassung

Die Zielsetzung dieser Arbeit ist die Bestimmung des Neodympotentials aus Neodym-Eisen-Bor-Magneten in Elektroaltgeräten. Dazu wurden eine Literaturrecherche und eigene Analysen von Computern, Laptops und Mobiltelefonen durchgeführt. Ferner gibt diese Arbeit eine Übersicht über mögliche Recyclingverfahren aus einer weiteren Literaturrecherche.

Neodym (Nd) ist ein Element der Seltenen Erden (SE), die im Periodensystem die Ordnungszahlen 58 bis 71 besetzen. Sie kommen in der Erdkruste in verschiedenen Mineralien vor (Dittmeyer et al., 2006). Für den gemeinsamen Abbau der SE und die anschließende Trennung nach Elementen sind große Mengen Energie, Wasser und teilweise giftige Chemikalien nötig (Ökoinstitut, 2011). Es entstehen hohe Belastungen für die Umwelt.

Nd wird in Lasern, Katalysatoren, Batterien und vielem mehr eingesetzt (Ökoinstitut, 2011a; Fraunhofer, 2009). Die größte Anwendung ist die Produktion von NdFeB-Magneten, den bislang stärksten bekannten Magneten (Lyman et al., 1993). Sie werden u. a. in Zukunftstechnologien wie energiesparenden Elektro-Motoren, Smartphones, Windkraftanlagen und Hybridfahrzeugen benötigt (Ökoinstitut, 2011a). Die Nachfrage nach SE steigt somit stetig an. Der Neodymbedarf wird die weltweite Produktion im Jahr 2030 schätzungsweise 3,8 mal übersteigen (Fraunhofer, 2009).

SE gehören zu den 14 kritischen Rohstoffen, die von der EU identifiziert wurden. Das Versorgungsrisiko steigt auf Grund einer Exportbegrenzung Chinas, wo 97 % der SE abgebaut werden (Ökoinstitut, 2011) weiter an. Damit nimmt auch der Preis für Nd stetig zu. Innerhalb des letzten Jahres stieg er von 50 €/kg auf 170 €/kg (Kuchta, 2012). Die SE weisen damit das größte Versorgungsrisiko aller betrachteten Rohstoffe auf (European Commission, 2010).

Insgesamt ist die wirtschaftliche und ökologische Motivation andere Quellen für Nd, wie beispielsweise Recycling, zu erschließen somit groß.

Bisher wird weniger als 1 % des weltweit eingesetzten Nd recycelt (UNEP, 2011). Dabei handelt es sich um produktionsinterne Verfahren. Ein „post-consumer“-Recycling aus Elektroaltgeräten wird bisher nicht betrieben (Ökoinstitut, 2011b). Um ein solches Recycling zu beginnen, sind zwei Faktoren von Interesse: Das Neodympotential des Elektroaltgeräten und mögliche Recyclingverfahren.

Um das Neodympotential weltweit und vor allem in Deutschland abzuschätzen, wurde zunächst eine Literaturrecherche durchgeführt. Dabei wurden verschiedene Geräte identifiziert, die Nd enthalten (siehe Tabelle 0.0.1). Mengenangaben zum Nd-Gehalt pro Gerät standen jedoch nicht zur Verfügung.

**Tabelle 0.0.1:** Elektrische Geräte, die Neodym enthalten

Geräte mit längerer Neodymverwendung	Geräte mit neuer Neodymverwendung
Computer	Waschmaschine
Bithalter für Schraubendreher	kabellose Staubsauger
Heizungspumpen	Bohrmaschinen
Lautsprecher	Fleischwolf
Kompressoren	Kühlgeräte
	Rasenmäher

Bei Elektroaltgeräten machen Computer einen großen Anteil aus. Eine selbst durchgeführte Zählung auf dem Recyclinghof „Am Aschenland“ in Hamburg-Neugraben ergab, dass Computer nach Röhrenfernseher am häufigsten entsorgt werden. Weiterhin gaben Du et al. (2011) an, dass Computer das größte Nd-Potential beinhalten. Deshalb wurden Computer, Laptops und Mobiltelefone in der Recherche besonders betrachtet. Angaben zum Nd-Gehalt und Potential konnten jedoch nur für Computer gefunden werden. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 0.0.2. Die fett gedruckten Werte sind der genannten Quelle entnommen, die anderen daraus berechnet. Durch die Vermischung verschiedener Quellen weichen die gefunden Werte stark von einander ab. Folglich ergab die Literaturrecherche nur unzureichende Ergebnisse.

**Tabelle 0.0.2:** Übersicht aller Daten der Literaturrecherche  
D = in Deutschland W = weltweit

Gerät	Nd-Gehalt [g/Gerät]	Anzahl D [Mio.]	Anzahl W [Mio.]	Potential D [Mg]	Potential W [Gg]
Computer	<b>2,0</b> <sup>1</sup>	<b>31,3</b> <sup>2</sup>	<b>1000</b> <sup>3</sup>	62,6	2,0
Computer	21,2	<b>31,3</b> <sup>2</sup>	<b>1000</b> <sup>3</sup>	663,6	<b>21,2</b> <sup>4</sup>
Laptop	-	<b>16,2</b> <sup>2</sup>	-	-	-
Mobiltelefon	-	<b>60,1</b> <sup>2</sup>	<b>5100</b> <sup>5</sup>	-	-
Mobiltelefon	-	<b>83,0</b> <sup>6</sup>	<b>5100</b> <sup>5</sup>	-	-

Um die Datenlücken zu schließen und die genannten Werte zu überprüfen wurden eigene Analysen mit Computern, Laptops und Mobiltelefonen durchgeführt. Dazu wurden die Geräte zerlegt, die Permanentmagnete entnommen, mit Königswasser aufgeschlossen und der Nd-Gehalt mittels AAS im IUE (TUHH) gemessen. Die Neodymgehalte wurden für jedes Bauteil der Geräte getrennt ausgewertet. Daraus wurde der durchschnittliche Nd-Gehalt der Geräte und schließlich das Potential in Deutschland und weltweit berechnet. Tabelle 0.0.3 zeigt die ermittelten Potentiale. Die drei betrachteten Gerätegruppen ergaben ein Gesamtpotential von 432,95 Mg, was einem Marktwert von ca. 73,6 Mio. € entspricht (vgl. Kuchta, 2012).

<sup>1</sup>Hessling, 2011<sup>2</sup>Stat. Bundesamt, 2008<sup>3</sup>Gartner, 2008<sup>4</sup>Du et al., 2011<sup>5</sup>BITKOM, 2010 c<sup>6</sup>BITKOM, 2012

**Tabelle 0.0.3:** Neodympotential aus Computern, Laptops und Mobiltelefonen

Gerät	Neodymgehalt	Anzahl		Potential	
		in D	weltweit	in D	weltweit
	[mg/Stk]	[Mio.]	[Mio.]	[Mg]	[Mg]
Computer	5031,67	31,3 <sup>7</sup>	1000 <sup>8</sup>	157,49	5031,67
Laptop	4446,94	61,2 <sup>34</sup>	-	272,15	-
Mobiltelefone	46,24	71,55 <sup>9</sup>	5100 <sup>10</sup>	3,31 <sup>11</sup>	235,82
<b>Gesamt</b>				<b>432,95</b>	<b>5267,49</b>

Die erhaltenen Werte wurden für genau und repräsentativ befunden. Durch die Umstellung der Festplatten-Technologie auf SSD ist mit einer starken Abnahme des Nd-Gehaltes von PCs zu rechnen.

Ausgehend von den Verkaufszahlen in 2010 und einer Nutzungsdauer von zwei bis drei Jahren (Kuehr, 2003) wurde zusätzlich das anfallende Nd-Potential für dieses Jahr berechnet. Die Werte sind in Tabelle 0.0.4 zusammengefasst.

**Tabelle 0.0.4:** In 2012 anfallendes Nd-Potential aus Computern, Laptops und Mobiltelefonen in Deutschland

Gerät	Nd-Gehalt	Verkaufszahlen	Nd-Potential
			[Mg]
	[mg/Stk]	[Mio.]	
Computer	5031,67	4,1 <sup>12</sup>	20,63
Laptop	4446,94	9,2 <sup>28</sup>	40,91
Mobiltelefone	46,24 <sup>13</sup>	11,8	0,55
<b>Gesamt</b>	-	-	<b>62,09</b>

Die Vacuumschmelze Hannau, der größte SE-Importeur Deutschlands führt jährlich ca. 450 Mg Nd ein (Jung et al., 2009). Mit den Zahlen aus Tabelle 0.0.4 wird deutlich, dass dieses Jahr 13,80 % des Importes durch Recycling gespart werden könnten. Dieser Vergleich zeigt, dass ein Recycling von Nd aus Elektroaltgeräten einen signifikanten Beitrag zur Rohstoffsicherung Deutschlands beitragen könnte.

Entsprechende Recyclingverfahren sind in dieser Arbeit beschrieben. So ist es z. B. möglich Nd durch Säuren und Basen aus den Magneten heraus zu lösen (vgl. Lyman et al., 1994). Diese Verfahren erzeugen jedoch große Mengen Abwässer, sodass Extraktionsprozesse als umweltschonendere Alternative untersucht wurden. Flüssige Metalle und Metallsalze erwiesen sich als sehr geeignet für die Extraktion von Nd (vgl. Uda et al., 2007; Takeda et al., 2005). Auch unkonventionelle Verfahren wie z. B. Biosorption wurden betrachtet und stellten sich als prinzipiell

<sup>34</sup>Stat. Bundesamt, 2008

<sup>35</sup>Gartner, 2008

<sup>36</sup>Durchschnittswert aus 83 Mio. (BITKOM, 2012) und 61,2 Mio. (stat. Bundesamt, 2008)

<sup>37</sup>BITKOM, 2010 c

<sup>38</sup>Durchschnittswert aus 3,84 Mg und 2,78 Mg

<sup>28</sup>BITKOM, 2010 a

<sup>29</sup>BITKOM, 2010 b

geeignet heraus (vgl. Palmieri et al., 2000).

Bisher existiert jedoch kein Recycling von Nd aus NdFeB-Magneten in Elektroaltgeräten. Die meisten Verfahren richten sich an das Recycling der Produktionsabfälle bei der Herstellung von Magneten. Einige Verfahren zielen deshalb nicht auf die Gewinnung des Nd ab, sondern produzieren nutzbare Magnetlegierungen, die direkt weiter verwendet werden können.

Ein tatsächlich angewandtes Recycling findet heute nur durch Hersteller statt. Entsprechende Patente sind in dieser Arbeit beschrieben. Sie verwerten die Produktionsabfälle und greifen dabei tw. auf Maschinen und Geräte der Herstellungskette zurück (vgl. Itoh et al., 2004). Gängig ist bei diesen Verfahren der Einsatz von Säuren und Basen, da diese bereits zur Gewinnung der SE auf ihren Erzen verwendet werden (Takeda et al., 2005). Ein Recyclingprozess sollte jedoch so wenig Abfälle wie möglich erzeugen. Gerade im Fall von SE ist dieses wichtig, um die umweltbelastende Gewinnung zu kompensieren.

Hitachi ist das einzige Unternehmen, das konkrete Pläne für ein „post-consumer-Recycling“ mit Beginn im Jahr 2013 von Nd veröffentlichte. Sie nutzen einen Extraktionsprozess, was das große Potential dieser Verfahren verdeutlicht, auch eine wirtschaftliche Umsetzung scheint möglich. Tabelle 0.0.5 fasst die Vor- und Nachteile der betrachteten Verfahren zusammen.

**Tabelle 0.0.5:** Vor- und Nachteile der beschriebenen Verfahren

Prozessname	Anwendung	Vorteile	Nachteile
Elektroslag Refining	Produktionsabfälle	+ fertige Magnetlegierung wird gewonnen + O <sub>2</sub> -Gehalt: 0,1 wt%	- nur für Hersteller sinnvoll
Reinigung nach Saguchi	Produktionsabfälle	+ C-Gehalt: 0,001 wt% + O <sub>2</sub> -Gehalt: 0,1 wt%	- nur für Hersteller sinnvoll
HD- und Entgasungsprozess	Magnete	+ kein Eintrag von O <sub>2</sub>	
Mehrfachrechling durch HD	Magnete	+ einfaches Recycling + Gewinnung der Magnete aus Bauteilen	- technische Umsetzbarkeit unklar - zusätzliches Nd nötig
Recycling durch Rascherstarrung	Magnete	+ Beschichtung muss nicht entfernt werden	- Herstellungsverfahren benötigt
Recycling mit Schwefelsäure	Magnetsplitter	+ gut umsetzbar - viele Schritte	- Abwässer entstehen
Hydrothermale Behandlung	Magnetsplitter	+ 99 % Nd Gewinnung	- Abwässer entstehen - kein B-Recycling
Ext. durch flüssige Metalle	Magnete	+ 99 % Nsd-Gewinnung mit Mg + wenig Abfälle	- teuer - gefährlich
Ext. durch selektive Chlorierung	Magnete	+ 97 % Nd durch FeCl <sub>2</sub>	
Glass slag	Magnetlegierungen		- eigene Legierung verwendet - keine ökonomische Trennung von BO <sub>3</sub> und Nd
Biosorption	Nd-Lösungen	+ keine Abfallproduktion + tote Biomasse wird verwendet + hohe Biosorptionsrate	- Nd-Gewinnung unklar - keine Nutzung von Brauereiabfällen möglich - keine Magnete verwendet
CVT	Magnetschlamm	+ realer Magnetabfall verwendet	- unnütze Chloride entstehen

<b>Prozessname</b>	<b>Anwendung</b>	<b>Vorteile</b>	<b>Nachteile</b>
Pure Etch	Magnetsplitter Magnetschlamm	+95 % Nd Gewinnung + wenig Abfall	- Dy und Nd werden zusammen zurück gewonnen - nur im Labormaßstab sinnvoll
Shin-Etsu	Magnetschlamm	+ direkte Herstellung einer Magnetlegierung	- Recyclinganteil unklar - zusätzliches NdF <sub>3</sub> nötig
Showa Denko	Magnetsplitter	+ direkte Herstellung einer Magnetlegierung	- nicht alles schmelzbar - O <sub>2</sub> -Gehalt: 0,018 wt%
Panasonic	kunststoffgebundene Magnete	+ einiges Verfahren für diese Magnetform + für alle Magnete anwendbar	- Recyclinganteil unklar
Santoku	Magnetsplitter	+ verschiedenen Endprodukte + 95 % Nd Gewinnung + großtechnische Test	- Abfälle entstehen
Hitachi	HDD-Magnete Kompressormagnete	+ post-consumer-Recycling + wenig Abfall + Verfahren für Gewinnung von Magneten	- tw. Widersprüche in Verfahrensbeschreibung

Die beschriebenen Verfahren bezogen sich stets auf ein stoffliches Recycling von Nd aus den Magneten. Die Trennung der Magnete aus ihren Bauteilen und Geräten stellt jedoch einen entscheidenden Faktor für das Recycling dar. Bisher entwickelte nur Hitachi ein Verfahren für Kompressoren und Festplatten. Beim Recycling der Geräte muss darauf geachtet werden, dass jeder Schritt nicht das Recycling eines anderen Stoffes unmöglich macht. Dazu sind auch Umstellungen der bisherigen Recyclingverfahren nötig.

Insgesamt zeigt die Übersicht der Prozesse, dass ein Recycling von Nd möglich ist. Die magnetischen Eigenschaften der recycelten Magnete wichen minimal von denen neu produzierter Magnete ab. Das Edelmetallinstitut (2012) gibt für  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  eine handelsübliche Reinheit von 99 % an, die folglich auch durch Recyclingprozesse erreicht werden müsste. Besonders sinnvoll scheint ein Mischen von recycelten und neuem Magnetmaterial, da dies in den tatsächlich angewandten Verfahren verwendet wird.

Eine abschließende Bewertung der beschriebenen Verfahren ist nicht möglich, da keine Angaben zur Wirtschaftlichkeit und zur Umweltbelastung der Verfahren vorliegen. Um die Verfahren vergleichbarer zu machen, sollten Ökobilanzen und Wirtschaftlichkeitsberechnungen durchgeführt werden.

Abschließend lässt sich zusammenfassen, dass ein Recycling von Nd aus Elektroaltgeräten ökonomisch und ökologisch notwendig und sinnvoll ist. Das Potential stellt eine wirtschaftlich interessante Menge dar und Nd liegt in den Magneten konzentrierter vor als in Erzen. Die Analysen ergaben, dass 13,80 % des deutschen Nd-Importes durch Recycling von PCs, Laptops und Mobiltelefonen gedeckt werden kann. Für Computer sollte durch die Umstellung auf SSD jedoch sofort mit dem Recycling begonnen werden.

Durch Recycling kann eine wirtschaftlich und politisch unabhängigere Situation geschaffen werden. Eine komplette Deckung der erwarteten Bedarfssteigerung durch Recycling in Deutschland ist jedoch nicht möglich. Trotzdem kann durch Recycling ein Beitrag zur Rohstoffversorgung geleistet werden und natürliche Ressourcen geschont werden.

# Teil 1

## Einleitung

Neodym (Nd) ist ein Element der Seltenen Erden (SE), die im Periodensystem die Ordnungszahlen 58 bis 71 besetzen. Sie kommen in der Erdkruste in verschiedenen Mineralien vor. Die häufigsten sind Bastnäsit (ein SE-Fluorocarbonat) und Monazit (ein SE-Phosphat) (Dittmeyer et al., 2006). Der Name „Seltene Erden“ ist historisch begründet, da SE-Mineralien bei ihrer Entdeckung als rar und schwer zu finden galten (Lyman et al., 1993). Heutzutage ist bekannt, dass SE nicht zu den seltensten Elementen zählen, und die SE Cer z. B. häufiger ist als Blei (Cassing et al., 2007). Insgesamt gibt es schätzungsweise 88 Mio. Mg SE-Metalle weltweit (Dittmeyer et al., 2006).

SE kommen stets gemeinsam vor und werden somit gemeinsam abgebaut (Dittmeyer et al., 2006). Dazu sind große Mengen Energie, Wasser und teilweise giftige Chemikalien nötig. Es entstehen hohe Belastungen für die Umwelt: Begrünung und Boden müssen für den Abbau abgetragen werden, radioaktive Bestandteile der Mineralien können frei gesetzt werden und verseuchte Abwässer werden in offenen Seen gestaut (Ökoinstitut, 2011). Das Ökoinstitut führte 2011 eine Bewertung der Umweltrisiken durch den Abbau von SE durch. Als zentrale Risiken nannten sie die Vergiftung des Grundwassers, Bodens und der Luft. Durch die Verwendung von Chemikalien könnten Boden und Grundwasser mit Fluoriden, Sulfiden, Schwermetallen, Uran oder Thorium verseucht werden. Durch Staub ist auch eine Belastung der Luft mit diesen Stoffen möglich. Panorama (ARD) berichtete 2011 von chinesischen Dörfern, in denen durch den Abbau von SE kein Brunnen mehr nutzbar ist und Arbeiter durch die radioaktive Strahlung öfter an Krebs erkranken. Das Ökoinstitut (2011) machte vor allem auf die Gefahr durch Einbrüche oder Leckagen der Dämme und Minen aufmerksam. In solchen Fällen würden sich die Umweltgifte unkontrolliert über weite Landstriche ausbreiten.

Nach dem Abbau müssen die SE voneinander getrennt werden. Durch ihre ähnlichen chemischen Eigenschaften ist dies sehr aufwendig und erfordert den Einsatz weiterer Chemikalien und Energie (Dittmeyer et al., 2006; Ökoinstitut, 2011). Auch die Trennung der SE findet meist in China und damit unter den dortigen Umweltschutzvorschriften statt (Ökoinstitut, 2011).

Nd hat ein breites Anwendungsgebiet z. B. in Lasern, Katalysatoren und Batterien (Ökoinstitut, 2011a; Fraunhofer, 2009). Die größte Anwendung von Nd ist die Produktion von NdFeB-Magneten, den bislang stärksten bekannten Magneten (Lyman et al., 1993). Dazu wird rund ein Drittel des abgebauten Nd verwendet (Fraunhofer, 2009). Diese Magnete werden u. a. in Zukunftstechnologien wie energiesparenden Elektromotoren, Smartphones, Windkraftanlagen und Hybridfahrzeugen benötigt (Ökoinstitut, 2011 a). Die Nachfrage nach SE steigt somit stetig an. Sie gehören zu den 14 kritischen Rohstoffen, die von der EU identifiziert wurden. Laut dieser Bewertung weisen die SE das größte Versorgungsrisiko auf (European Commission, 2010). Der Nd-Bedarf wird die weltweite Produktion im Jahr 2030 schätzungsweise 3,8 mal übersteigen (Fraunhofer, 2009).

Durch diese zunehmende Nachfrage stieg auch der Preis für Nd von ca. 10 €/kg (Ökoinstitut, 2011) im Jahr 2001 auf 50 €/kg im November 2010 und im letzten Jahr weiter auf 170 €/kg im November 2011 (Kuchta, 2012). Ein weiterer Grund für diese Preisentwicklung ist eine künstliche Verknappung der SE durch eine Exportbegrenzung Chinas, wo 97% der SE abgebaut werden (Ökoinstitut, 2011).

Insgesamt gibt es somit eine ökonomische und ökologische Motivation nach Ersatzmöglichkeiten oder anderen Quellen für SE zu suchen.

Das Ökoinstitut untersuchte 2011 die Ersatzmöglichkeiten von SE. Sie stellten fest, dass eine stoffliche Substitution von Nd nicht möglich ist, sondern das Design der neodymhaltigen Geräte geändert werden müsste (Ökoinstitut, 2011):

- Durch die Nutzung eines Asynchronmotors oder elektrisch erregten Synchronmotors wäre der Einsatz von Permanentmagneten nicht mehr nötig. Die Effizienz des Motors wäre jedoch geringer und das Gewicht, sowie das Volumen größer.
- Durch den Einsatz von SmCo-Magneten könnte der Bedarf an NdFeB-Magneten sinken. Ihre magnetischen Eigenschaften sind zwar schwächer, dafür könnten sie bei höheren Temperaturen eingesetzt werden. Die Belastung für die Umwelt würde jedoch nicht verringert werden, da auch Sm zu den SE zählt.
- Die Nutzung herkömmlicher Eisenmagnete würde ebenfalls die Effizienz der Motoren senken und ist damit nicht von Interesse.

Insgesamt schätzt das Ökoinstitut die Ersatzmöglichkeiten als gering ein. Lediglich bei Festplatten von Computern wird ein langfristiger Ersatz durch die SSD-Technologie<sup>14</sup> erwartet.

Um den weltweiten Bedarf an SE zu decken und die wirtschaftliche Abhängigkeit von China zu verringern, haben auch andere Länder den Abbau von SE (wieder) aufgenommen oder führen Untersuchungen dazu durch. Bisher werden in China, Indien, Malaysia, Brasilien und Russland nennenswerte Mengen SE gefördert. In vielen Staaten (Kanada, Grönland, Australien, Indien, u. a.) ist ein Abbau von SE angedacht. Die Planung befindet sich in verschiedenen Stadien zwischen ersten Überlegungen und weitreichenden Untersuchungen (Ökoinstitut, 2011). Das Ökoinstitut schätzt, dass ein Beginn der Förderung frühestens nach fünf Jahren Untersuchungen möglich ist. Außerdem weisen sie darauf hin, dass außerhalb Chinas wenig Fachkenntnisse über den Abbau von SE und die Weiterverarbeitung vorhanden sind. Auf dem europäischen Festland gibt es in Norra Kärr in Schweden ein SE-Vorkommen, dass zur Zeit noch untersucht wird, laut der kanadischen Betreiberfirma jedoch als vielversprechend gilt (Saxon, 2011). In Deutschland wurden SE-Vorkommen in Delitz in Sachsen festgestellt, Probebohrungen sind geplant (Koch, 2012).

Das Ökoinstitut (2011) macht des Weiteren darauf aufmerksam, dass auch durch eine Umstellung der Herstellungsprozesse von NdFeB-Magneten eine Senkung des Bedarfs möglich ist. In China werden bisher Blöcke produziert, die anschließend in die gewünschte Form gesägt und gefeilt werden. So entstehen große Mengen Abfall. Durch ein „press to shape“-Verfahren, also direktes Herstellen der gewünschten Form, ließen sich Abfälle vermeiden (Ökoinstitut, 2011).

Eine weitere Möglichkeit zur Gewinnung von SE ist das Recycling der bereits vorhandenen Produkte. NdFeB-Magnete sind z. B. in Elektroaltgeräten enthalten, die bereits auf Recyclinghöfen gesammelt werden. In der EU gilt eine Sammelzielquote von vier Kilogramm Elektroaltgeräte pro Einwohner. 2016 sollen 45% der drei Jahre zuvor produzierten Geräte gesammelt werden, 2019 sollen es 65 % sein (EU-Parlament, 2012). Das Recycling der gesammelten Geräte soll als Rohstoffquelle für Europa dienen, um Engpässe zu vermeiden und wirtschaftliche Unabhängigkeit zu stärken.

---

<sup>14</sup>Solid State Drive: Datenspeicherung durch Halbleitertechnologie, kein Nd enthalten

In Deutschland werden bereits 7,8 kg Elektroaltgeräte pro Einwohner gesammelt (Kafsack, 2012). Die tatsächlich anfallende Menge Elektroaltgeräte und damit auch die enthaltene Rohstoffmenge sind jedoch wesentlich höher, da viele Altgeräte nicht auf den Recyclinghöfen abgegeben werden (GIB, 2009).

Für Nd wären NdFeB-Magnete in Elektrogeräten eine mögliche Rohstoffquelle. Sie enthalten ca. 27 % Nd (Du et al., 2011). Bastnäsit besteht hingegen nur zu 0,72 - 1,62 % aus  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , Monazit zu 1,35 - 11,47 % (Elsner et al., 2010; eigene Berechnung). Die Nd-Dichte in Magneten ist folglich wesentlich höher und es liegt nicht als Oxid vor.

Laut Deutscher Rohstoffagentur (DERA) werden im Jahr 2015 10 % der SE aus Recycling erwartet (Elsner, 2011). Die Recyclingquoten aller SE liegen heute jedoch bei weniger als 1 %. Auch bei Nd wird weniger als 1 % des weltweiten Verbrauchs recycelt (UNEP, 2011). Es handelt sich dabei um produktionsinternes Recycling, ein Recycling aus Elektroaltgeräten wird bisher nicht betrieben (Ökoinstitut, 2011).

## 1.1 Zielsetzung

Um ein Recycling von Nd aus Elektroaltgeräten zu beginnen, sind zwei Faktoren von Interesse: Das Nd-Potential der Geräte und mögliche Recyclingverfahren. Mit beiden Aspekten beschäftigt sich diese Arbeit.

Für die Potentialabschätzung (weltweit und in Deutschland) wird zunächst eine Literaturrecherche durchgeführt. Anschließend folgen eigene Analysen von Computern, Laptops und Mobiltelefonen.

Des Weiteren gibt diese Arbeit einen Überblick über mögliche Recyclingverfahren durch eine weitere Literaturrecherche. Abschließend werden die Ergebnisse der anderen Teile bewertet und diskutiert.

Da Nd in Elektrogeräten meist als NdFeB-Magnete vorkommt und dies die größte Anwendung von Nd ist, wird diese Arbeit sich auf die Beschreibung von Nd aus NdFeB-Magneten beschränken.

# Teil 2

## Material und Methoden

### 2.1 Literaturrecherche zur Potentialanalyse

Für die Umsetzung eines Recyclings von Neodym aus NdFeB-Magneten ist zunächst das vorhandene Potential von Interesse, da die Afrit und Wirtschaftlichkeit möglicher Verfahren von der Menge des zur Verfügung stehenden Nd abhängen. Zur Potentialbestimmung wurde zunächst eine Literaturrecherche durchgeführt.

Die Einarbeitung in dieses Thema erfolgte durch Fachliteratur zu SE. So konnten grundlegende Kenntnisse zu Nd, dem Abbau und den Anwendungsgebieten erworben werden. Ebenso wurde Fachliteratur der Metallurgie und Computertechnik verwendet, um Hintergrundinformationen zu erhalten.

Für die Bestimmung des Potentials wurde anschließend eine Internetrecherche durchgeführt. Mittels Herstellerangaben konnten neodymhaltige Geräte identifiziert, der genaue Nd-Gehalt aber nicht bestimmt werden. Um diese Datenlücken zu schließen wurden die Hersteller telefonisch kontaktiert. Durch mangelnde Kenntnisse der genauen Zusammensetzung oder durch eine strenge Unternehmenspolitik, konnten sie jedoch keine Angaben machen. Das gleiche Ergebnis erbrachten Telefonate mit Magnetherstellern.

Für statistische Daten wurden das statistische Bundesamt und Gartner als Quelle verwendet. Eine telefonische Anfrage zum Nd-Import bei der Deutschen Rohstoffagentur (DERA) blieb ohne Erfolg, da SE nicht getrennt erfasst werden. Auch der BITKOM lieferte statistische Daten. Ein Widerspruch zwischen Daten des stat. Bundesamtes und BITKOM konnte trotz Telefonaten nicht geklärt werden.

Für politische Hintergründe dienten die Internetportale des Bundesumweltministeriums und des Europäischen Parlaments als Informationsquelle. Auf der Internetseite des Elsevier Verlages wurde eine Studie zum Nd-Gesamtpotential aus Elektroaltgeräten gefunden (Du et al., 2011).

Zur Bewertung der Umweltaspekte wurden vor allem Untersuchungen des Ökoinstituts verwendet. Angaben von Greepeace wurden ebenfalls gefunden, konnten auf Nachfrage aber nicht vollständig belegt werden. In dieser Arbeit sind sie deshalb nur im Vergleich zu weiteren Quellen genannt.

### 2.2 Eigene Analysen

Da in der Literaturrecherche nur unzureichende Angaben zum Neodymgehalt einzelner elektrischer Geräte gefunden wurden, wurden anschließend eigene Analysen zum Neodymgehalt von Computern, Laptops und Mobiltelefonen durchgeführt.

Dazu mussten die Geräte zunächst demontiert und die enthaltenen Neodymmagnete entnommen werden. Eine kurze Beschreibung dazu befindet sich in Abschnitt 2.2.1, eine ausführliche Anleitung ist im Anhang zu finden.

Anschließend erfolgte die Messung des Neodymgehalts mittels Atom-Absorptions-Spektrometrie (AAS), siehe Abschnitt 2.2.2.

Die untersuchten PCs stammen aus privater Nutzung oder Nutzung im Institut für Umwelttechnik und Energiewirtschaft (IUE). Nicht jeder PC enthielt die gleiche Anzahl an Bauteilen. Eine solche Inhomogenität der Computerzusammensetzungen ist auch für gesammelte PCs auf einem Recyclinghof zu erwarten. Die Auswertung erfolgte somit pro Bauteil (z. B. pro Festplattenmotor), anschließend wurde der Neodymgehalt eines durchschnittlichen Computers berechnet.

Die Mobiltelefone und Laptops stammen ebenfalls aus privater Nutzung, es waren stets alle Komponenten enthalten.

### **2.2.1 Probennahme**

Zur Probennahme wurden die Computer, Laptops und Mobiltelefone auseinander gebaut und in ihre Bestandteile zerlegt. Da das Neodympotential aus NdFeB-Magneten bestimmt werden sollte, wurden alle enthaltenen Permanentmagnete als Proben entnommen. Ob die gewonnenen Permanentmagnete Neodym enthielten, ließ sich bei der Probennahme nicht mit Sicherheit erkennen und konnte anschließend durch die Messung bestimmt werden.

#### **2.2.1.1 Computer und Laptops**

Die Computer und Laptops wurden auseinander geschraubt und in die unterschiedlichen Laufwerke und Platinen zerlegt. Bei den Schrauben ist zu beachten, dass es sich um unterschiedliche Größen und Formen handelt. Für Laptops werden u.a. Torx-Schraubendreher der Größe 6 benötigt, die nur im Fachhandel erhältlich sind.

Die Abdeckungen der einzelnen Laufwerke ließen sich meist ebenfalls durch Lösen der Schrauben öffnen. So können die magnethaltigen Bauteile, wie z. B. Motoren, entnommen werden.

Diese Bauteile mussten durch den Einsatz eines Schraubendrehers als Hebel oder eines Schraubstockes geöffnet werden. Dazu waren teilweise sehr große Kräfte nötig. Als Folge zersprangen einige enthaltene Magnete in kleine Splitter, die sich an den Schraubstock hefteten oder mühsam aus den Bauteilen herausgeholt werden mussten.

In den folgenden Abschnitten ist aufgelistet, an welchen Stellen der Laufwerke Permanentmagnete gefunden wurden und welche Funktion sie haben. Die Funktionsbeschreibungen wurden von Messmer et al. (2003) übernommen und durch eigene Erkenntnisse beim Zerlegen der Laufwerke ergänzt. Die Auflistung ist nach Laufwerken sortiert, eine Anleitung zum Zerlegen des jeweiligen Laufwerkes befindet sich im Anhang.

#### **Diskettenlaufwerke**

Eine Diskette besteht aus einer meist viereckigen Kunststoffhülle und einer magnetisierbaren Scheibe im Inneren. Auf dieser Scheibe werden die Daten mit Hilfe eines magnetischen Schreib-Lesekopfes gespeichert oder gelesen. Ein Diskettenlaufwerk besitzt somit eine Vorrichtung zum Einspannen der Diskette und zwei Motoren. Der erste ist ein Schrittmotor der den Lesekopf des Laufwerkes an die richtige Position verschiebt. Der zweite Motor dreht die Scheibe der eingeschobenen Diskette, damit Daten geschrieben oder gelesen werden können.

In beiden Motoren wurden Permanentmagnete gefunden. Im Motor zum Drehen der Diskette befand sich ein ringförmiger Magnet innen und kleine Magnete außen am Rotor, wie Abbildung 2.2.1 zeigt. In allen untersuchten Computer waren diese ringförmigen Magnete kunststoffgebunden, andere Formen sind jedoch auch möglich. Der Motor zum Positionieren des Lesekopfes bestand aus mehreren Spulen, in deren Mitte sich ein Stab mit Permanentmagnetkopf befand. Es ist die gleiche Bauform, die auch in CDROM-Laufwerken verwendet wird, siehe Abbildung 2.2.4, Bauform 2.



**Abb. 2.2.1:** Diskettenlaufwerk (Pfeile kennzeichnen Magnete)  
links: Rotor und Stator von oben; mitte: Rotor und Stator getrennt; rechts: Obere Magnete an Rotor

In den beiden untersuchten Laptops befand sich eine andere Bauweise für den Motor zum Drehen der Diskette. Anstelle eines kunststoffgebundenen Magneten bestand der Rotor aus einer breite Magnetscheibe, siehe Abbildung 2.2.2.



**Abb. 2.2.2:** Motor zum Drehen einer Diskette in Laptops  
links: Draufsicht; Mitte: Rotor und Stator getrennt, rechts: Magnet aus Rotor

### CDROM-Laufwerke

Anders als eine Diskette, ist eine CDROM kein magnetisches, sondern ein optisches Speichermedium. Die Unterseite einer CDROM besteht aus verschiedenen Auskerbungen, so genannten pits. Ein Laser liest die Kerben und Erhöhungen aus und erkennt sie als Einsen und Nullen. Um alle nötigen Funktionen durchzuführen, braucht ein CDROM-Laufwerk drei Motoren, die in Abbildung 2.2.3 markiert sind. Einer ist für das Hinein- und Herausfahren der CDROM zuständig, ein Motor dreht die CDROM an die gewünschte Stelle und der dritte positioniert den Lese- und Schreibkopf. In allen drei Motoren wurden Permanentmagneten gefunden. Der Motor zum Öffnen der Laufwerksschublade enthielt einen kunststoffgebunden Magnetring. Abbildungen 2.2.4 zeigt die zerlegten Motoren und die enthaltenen Magnete.

Zusätzlich befinden sich neben der Linse kleine Magnete für Feinjustierung, siehe Abbildung 2.2.4. So kann die Linse an die exakt richtige Position gebracht werden und sich z. B. auch an unterschiedlich dicke CDs anpassen (www.bcae1.com, 2012).

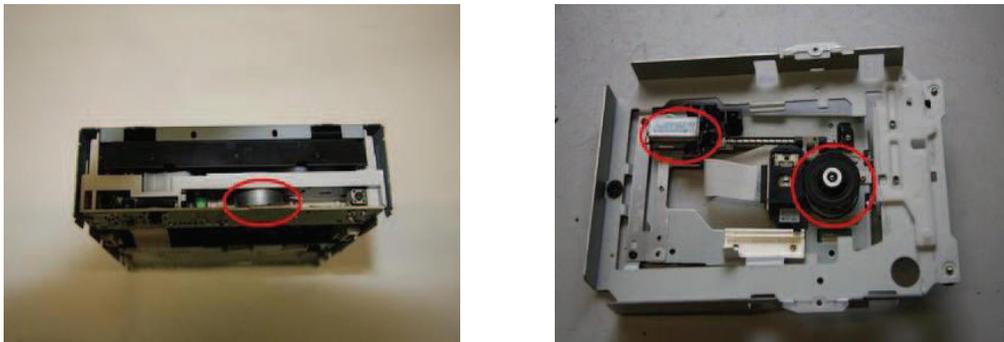


Abb. 2.2.3: Die Motoren eines CDROM-Laufwerkes

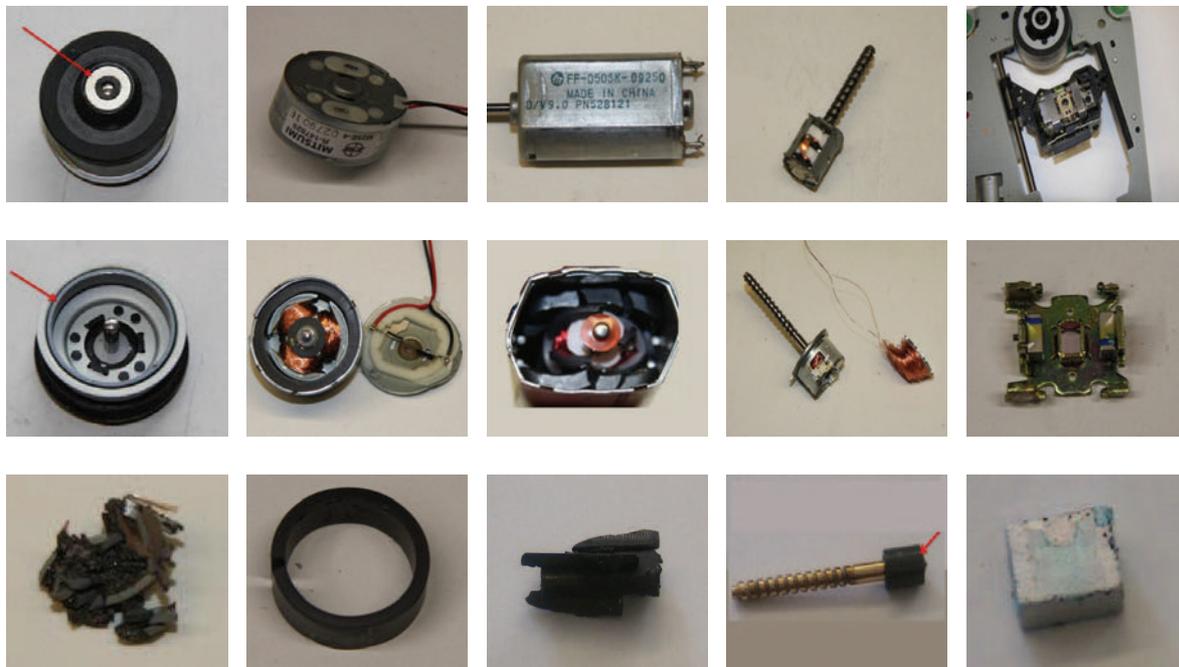


Abb. 2.2.4: Motoren eines CDROM-Laufwerkes (Pfeile markieren Magneten)  
 von oben nach unten: Schritte des Zerlegens einer Komponente  
 von links nach rechts: Motor zum Drehen der CD, Motor zum Öffnen des Laufwerkes, Motor zur Laserpositionierung Bauform 1, Motor zur Laserpositionierung Bauform 2, Magnete der Lasereinheit

## Festplatten

Handelsübliche Festplatten bestehen aus einem Stapel magnetisierbarer Scheiben zum Beschreiben, einem Motor zum drehender Scheiben und einem Lese- und Schreibkopf, der mit Hilfe zweier Permanentmagneten nach dem Schwingspulenprinzip positioniert wird. Abbildung 2.2.5 zeigt eine geschlossene und eine geöffnete Festplatte, in der die Magnete und der Motor markiert sind. Die Magnete sind in der Regel nierenförmige NdFeB-Magnete. In den untersuchten

Festplatten wurden ein bis zwei solcher Magnete gefunden, die zwischen drei und acht Gramm wogen. In Festplatten von Laptops befand sich stets nur ein Magnet mit einem Gewicht von drei bis vier Gramm.

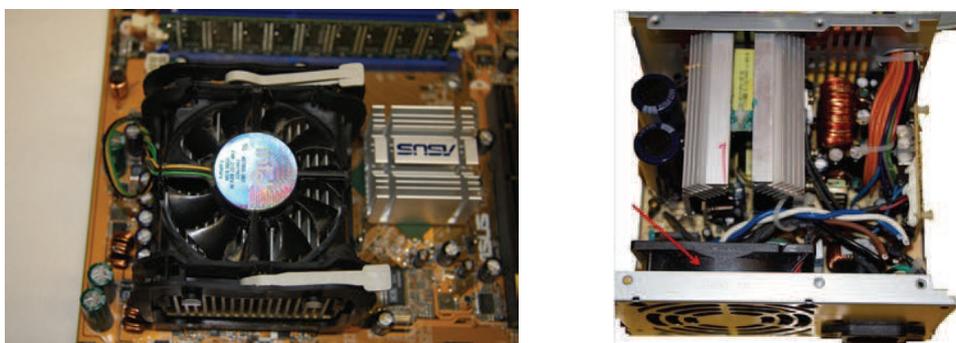
Für die Festplattenmotoren wurden zwei verschiedene Bauformen gefunden, in beiden befanden sich Permanentmagnete. Abbildung 2.2.5 zeigt exemplarisch das Auseinanderbauen einer Festplatte.



**Abb. 2.2.5:** Schritte des Zerlegens einer Festplatte in Magnete und Motor  
rote Pfeile kennzeichnen Motor bzw. Permanentmagneten im Motor  
gelbe Pfeile markieren Festplattenmagnete

## Lüfter

Lüfter kommen in Computern an verschiedenen Stellen vor. So z. B. im Netzteil oder auf dem Mainboard an der CPU, siehe Abbildung 2.2.6. In allen untersuchten Computer wurde ein CPU-Lüfter und ein bis zwei Netzteil Lüfter gefunden. Die Laptops enthielten einen Lüfter für das gesamte Gehäuse. In allen waren Permanentmagnete enthalten. Abbildung 2.2.7 zeigt die einzelnen Schritte bei der Demontage eines Lüfters.



**Abb. 2.2.6:** Einsatz von Lüftern in Computern  
links: CPU-Lüfter auf Mainboard  
rechts: Lüfter in Netzteil (durch Pfeil gekennzeichnet)



**Abb. 2.2.7:** Einzelschritte beim Auseinanderbau eines CPU-Lüfters bis zum kunststoffgebundenen Magneten

## Lautsprecher

In manchen Computern befinden sich fest eingebaute Lautsprecher. Mittels eines Permanentmagneten und eines Elektromagneten wird die Membran des Lautsprechers zum Schwingen gebracht und ein Ton erzeugt. Die Nutzung von NdFeB-Magneten bei kleinen, kompakten Anwendungen ist weit verbreitet und wird auch bei Computern eingesetzt. Abbildung 2.2.8 zeigt einen ausgebauten Computerlautsprecher. Nur einer der Computer enthielt einen Lautsprecher (Magnetgewicht ca. 16 g). Die Laptops enthielten je zwei Lautsprecher, die jedoch etwas kleiner waren (Magnetgewicht ca. 3 g).



**Abb. 2.2.8:** Computerlautsprecher  
links: Vorderansicht; mitte: Rückansicht; rechts: ohne Membran, Vorderansicht

### 2.2.1.2 Mobiltelefone

Die Mobiltelefone wurden durch Lösen der Schrauben in ihre Einzelteile zerlegt. Dazu war ein Torx 5 Schraubendreher nötig, der nur in gut sortiertem Fachhandel erhältlich ist. In Mobiltelefonen ist Neodym in den Permanentmagneten der Lautsprecher zu finden. Dort werden die Magnete benutzt, um die mit einer Spule verbundene Membran zu bewegen und somit Schallwellen zu erzeugen. Durch das Anlegen einer entsprechenden Frequenz kann auch eine Vibration des Telefons hervorgerufen werden.

Bei einer anderen Bauform von Mobiltelefonen wird der Vibrationsalarm durch einen kleinen Motor mit einer unsymmetrischen Schwungmasse erzeugt. In diesem Motor sind kleine Permanentmagneten enthalten, die in zwei verschiedenen Formen vorkommen: In einigen Mobiltelefonen liegen die Magnete als kleine silberfarbene, zylinderförmige Magnete vor. In anderen sind es kleine schwarze Stäbchen, die bei der Entnahme leicht zu Pulver zerfallen. Abbildung 2.2.9 zeigt die Schritte beim Zerlegen eines Mobiltelefones, den Kopfhörmagneten und den Vibrationsmotor.



**Abb. 2.2.9:** Schritte des Zerlegens eines Mobiltelefones in Lautsprecher (unten links) und Vibrationsmotor (unten rechts)

## 2.2.2 Probenvorbereitung und Messung

Nach der Entnahme aller Proben aus den Geräten mussten sie für die Messung weiter vorbereitet werden. Für den folgenden Mikrowellenaufschluss durfte ca. ein Gramm der Probe eingewogen werden. Je nach Art und Größe des Magneten waren dazu unterschiedliche Zerkleinerungsmethoden nötig. Kunststoffgebundenen Magnete (z. B. aus Lüftern) konnten mit einem Messer in entsprechend kleine Stücke geschnitten werden. Kleine Magnete wie Lautsprechermagnete oder Laserpositionsmagnete aus CDROM-Laufwerken wurden direkt verwendet. Die Magnete aus den Drehmotoren der CDROM-Laufwerke und Festplatten waren schon während Probennahme zersplittert, sodass ein Teil direkt eingewogen werden konnte. Die drei bis acht Gramm schweren, stabilen Festplattenmagnete, sowie die Lautsprechermagnete wurden mit einer Planetenkugelmühle zu Pulver zermahlen. Teilweise konnte der Magnet nicht vollständig zermahlen werden und kleine Bruchstücke blieben zurück. In allen Fällen wurde das erhaltene Pulver zur Messung weiter verwendet. Tabelle 2.2.1 gibt eine Übersicht, welche Methode zur Zerkleinerung der Proben gewählt wurde.

**Tabelle 2.2.1:** Zerkleinerungsmethoden sortiert nach Probenart

Art der Probe	Proben	Zerkleinerungsmethode
Kunststoffgebundene Magnete	Lüftermagnet Diskettendrehmotor auf/zu Motor CDROM	Zerschneiden
Zersplitterte Magnetprobe	Drehmotor CDROM Drehmotor Festplatte Laserpositionsmotor CDROM Laserpositionsmotor Diskette	Splitter direkt eingewogen
kleine Magnete im Stück	Lasermagnet CDROM Lautsprecher Mobiltelefon	direkt verwendet
große Magnete im Stück	Festplattenmagnete Lautsprecher PC Laptop Drehmotor Diskette	Planetenkugelmühle

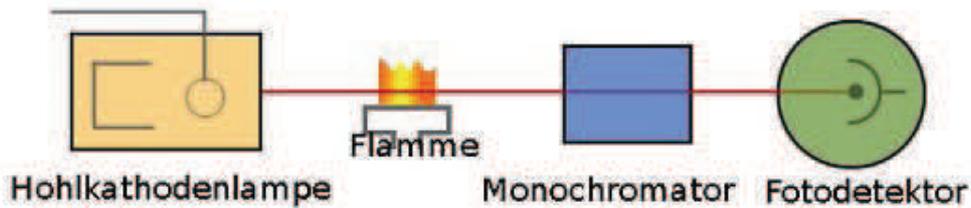
### 2.2.2.1 Aufschluss

Für eine Messung mittels Flammen-Atom-Absorptions-Spektrometrie (Flammen AAS) müssen die zu untersuchenden Proben flüssig vorliegen. Deshalb wurde zunächst ein Mikrowellenaufschluss mit Königswasser durchgeführt. Die Proben wurden in das Mikrowellengefäß eingewogen und 1,2 ml  $\text{HNO}_3$ , sowie 3,6 ml  $\text{HCl}$  hinzugefügt. Anschließend wurden die Proben 36 Minuten lang mit einem Programm für Metallaufschlüsse in der Mikrowelle aufgeschlossen. Bei kunststoffgebundenen Magneten blieb ein Rückstand, der abfiltriert werden musste.

### 2.2.2.2 Messung mit AAS

Die Neodymkonzentration der aufgeschlossenen Proben wurde mittels Flammen-AAS gemessen. Abbildung 2.2.1 zeigt den schematischen Aufbau dieses Analyseverfahrens. Die Probe wird in eine Flamme gesprüht, das Lösungsmittel verdampft und der Analyt liegt atomar in der Flamme vor. Eine Hohlkathodenlampe, die aus dem Analytenmaterial besteht, bestrahlt die Flamme. Das von der Lampe ausgesendete Licht entspricht genau der Analytenspektralstrahlung, wird also von den Analyt-Atomen in der Flamme absorbiert. Je mehr Analyt in der Probe enthalten ist, desto stärker wird das Licht absorbiert. Hinter der Flamme befindet sich ein Monochromator, der das Licht in die einzelnen Wellenlängen aufspaltet. Ein Detektor (Photomultiplier) misst die Extinktion, die ein direktes Maß für die Analytkonzentration ist (Alloway, 1995).

Bei diesen Analysen wurde das Gerät ContrAA 700 von Analytik Jena mit einer Lachgasflamme benutzt. Die automatische Verdünnung erfolgte mit einer  $\text{HNO}_3$ -Lösung. Vor den Messungen wurde das Geräte mittels Neodymstandards kalibriert. Jeder Messwert wurde doppelt bestimmt und der Durchschnittswert vom Gerät berechnet.



**Abb. 2.2.1:** Schematischer Aufbau der Flammen AAS (www.chemgapedia.de, 2012, leicht verändert)

## 2.3 Literaturrecherche zu Recyclingverfahren

Nach der Ermittlung des Potentials sind die möglichen Recyclingverfahren von Interesse. Dazu wurde eine Literaturrecherche durchgeführt, um die Funktionsweisen der Verfahren zu beschreiben. Außerdem wurden ihre bisherigen Anwendungen, sowie Vor- und Nachteile betrachtet.

Für die entsprechende Literaturrecherche wurden Fachzeitschriften und Internetdatenbanken genutzt. Dazu zählen z. B. die Seite des Elsevier-Verlages („Science direct“) und das „Web of Knowledge“. Einige Studien machten Angaben zu weiteren Quellen, die tw. über die Fernleihe der TUHH bestellt werden konnten.

Tatsächlich angewandte Verfahren wurden in Patenten beschrieben. Diese sind z. B. auf der Internetseite des Europäischen Patentamtes ([www.epo.org/searching/free/espacenet.html](http://www.epo.org/searching/free/espacenet.html)) veröffentlicht. Pressemitteilungen von Magnetherstellern dienten als Informationsquelle über den Stand der Umsetzung und die weiteren Pläne der Hersteller und möglichen Recycler.

Zur Bewertung der Verfahren erfolgte eine persönliche Besprechung mit Prof. chem. Calmano.

## Teil 3

# Ergebnisse der Potentialanalyse

### 3.1 Ergebnisse der Literaturrecherche

Insgesamt konnten nur wenige konkrete Zahlen zum Neodymgehalt von elektrischen Geräten gefunden werden. Dieses Problem wird auch in entsprechenden Studien erwähnt (vgl. Fraunhofer, 2009; Du et al., 2011). Bei der Recherche wurden eine Reihe von Geräten bzw. Bauteilen identifiziert, in denen Nd eingesetzt wird. Tabelle 3.1.1 zeigt eine Auflistung aller Geräte, bei denen mindestens ein Hersteller Nd verwendet. Die enthaltene Menge Nd wurde nicht genannt. Es lässt sich festhalten, dass Nd grundsätzlich in allen Geräten mit Elektromotoren oder Lautsprechern enthalten sein könnte. Durch die EG-Richtlinie EG 640/2009, die energiesparende Antriebe vorschreibt, werden Permanentmagnetmotoren in Zukunft wahrscheinlich häufiger eingesetzt. Ab 2015 müssen Elektromotoren mit einer Leistung von 7,5 - 375 KW mindestens der Effizienzklasse IE 3 (definiert durch die International Electrotechnical Commission (IEC)), entsprechen und somit einen bestimmten Wirkungsgrad erreichen (Volz (DENA), 2010). Für Motoren mit einer Nennleistung von 0,75 - 375 KW ist die Klasse IE 2 bereits seit 2011 vorgeschrieben (Volz (DENA), 2010). Dies ist auch für Motoren in Elektrogeräten, z. B. Haartrockner, Staubsauger, Mikrowellen oder Waschmaschinen interessant (energie-bewusstsein.de, 2012). In der Industrie werden nun Möglichkeiten zur Umsetzung dieser Effizienzklassen diskutiert, dabei gelten Synchronmotoren mit Permanentmagneten als eine gute Lösung (Stipp, 2010; Schubert (UBA), 2009; Volz (DENA), 2010). So enthalten neuere Wasch- und Bohrmaschinen bereits heute Neodym, siehe Tabelle 3.1.1.

**Tabelle 3.1.1:** Elektrische Geräte, die Neodym enthalten

Geräte mit längerer Neodymverwendung	Geräte mit neuer Neodymverwendung
Computer <sup>15</sup>	Waschmaschine <sup>16</sup>
Bithalter für Schraubendreher <sup>17</sup>	kabellose Staubsauger <sup>18</sup>
Heizungspumpen <sup>19</sup>	Bohrmaschinen <sup>20</sup>
Lautsprecher <sup>21</sup>	Fleischwolf <sup>22</sup>
Kompressoren <sup>23</sup>	Kühlgeräte <sup>24</sup>
	Rasenmäher <sup>25</sup>

<sup>15</sup>z. B. Dell Inspiron 570

<sup>16</sup>z. B. Bosch EcoSilent Drive TM

<sup>17</sup>z. B. ATLET 1430/30

<sup>18</sup>z. B. Dyson Digital Slim DC 35 Multi Floor

<sup>19</sup>z. B. Bonmag, Compotech

<sup>20</sup>z. B. Hobby Pro von Günther Diamantwerkzeuge

<sup>21</sup>z. B. RCT L18P300ND18

<sup>22</sup>z. B. Fleischwolf Gr. 5 von Jupiter

<sup>23</sup>z. B. MINEX 5 5A60B

<sup>24</sup>z. B. von Camfridge ab 2012

<sup>25</sup>z. B. Blue Power Modelle von Garten Wolff

Du et al. ermittelten 2011 das weltweite Neodympotential aus NdFeB-Magneten in Elektrogeräten auf Basis der Produktionsstatistiken von 1983 bis 2007. Sie untersuchten sowohl die Verwendung der Magnete, als auch die enthaltene Menge Neodym. Tabelle 3.1.2 gibt eine Übersicht der NdFeB-Magnetnutzung in den so genannten entwickelten Ländern. Tabelle 3.1.3 zeigt die weltweite Menge Neodym in NdFeB-Magneten im Jahr 2007, aufgeteilt nach Nutzung, sowie deren Anteil an der Gesamtmagnetproduktion. Du et al. nehmen eine weitere Steigerung dieser Zahlen an.

**Tabelle 3.1.2:** Nutzung von NdFeB-Magneten nach Anwendungsart in entwickelten Ländern (Du et al., 2011)

Anwendung	Anteil %
Schwingspulenmotor	57
Generatoren	22
Magnetresonanztomografie	14
Audiosysteme	7

**Tabelle 3.1.3:** Weltweites Neodympotential aus NdFeB-Magneten pro Anwendung (Du et al., 2011)

Anwendung	Neodymgehalt Gg	Anteil an allen produzierten Magneten %
Computer	21,2	35
Audiosysteme	22	25
Windkraftanlagen	14	15
Automobile	9,8	15
Haushaltsanwendungen	7	5
Magnetresonanztomografie	3,0	5
<b>Gesamt</b>	<b>62,6</b>	

In Tabelle 3.1.3 wird ersichtlich, dass Computer das größte Neodympotential darstellen. Sie werden deshalb genauer betrachtet.

Du et al. beschrieben, dass ein Großteil des Neodyms in Schwingspulenmotoren für Festplatten eingesetzt werden. Der Neodymgehalt eines einzelnen Computers lässt sich aus ihren Zahlen jedoch nicht abschätzen. Hessling (2011) (Aurubis) gab an, dass ein PC durchschnittlich 2g Neodym enthält. Das statistische Bundesamt nannte für 2008 31,3 Mio. PCs in Deutschland. Weltweit existieren 1 Milliarde Computer (Gartner, 2008). 2010 wurden in Deutschland 4,11 Mio. Computer verkauft (BITKOM, 2011 a).

In Elektroaltgeräten machen Computer einen großen Anteil aus. Eine selbst durchgeführte Zählung der Sammelgruppe 3<sup>26</sup> auf dem Recyclinghof „Am Aschenland“ in Hamburg-Neugraben ergab, dass Computer nach Röhrenfernseher am häufigsten entsorgt werden.

<sup>26</sup>Informations- und Telekommunikationsgeräte sowie Geräte der Unterhaltungselektronik (ElektroG)

Für Laptops wurden keine gesonderten Angaben zum Neodymgehalt gefunden. Da prinzipiell die gleichen Bauteile wie in einem Computer verwendet werden, kann von der gleichen Menge enthaltenem Nd ausgegangen werden. Möglicherweise ist der Neodymgehalt sogar etwas höher, da es auf eine kompakte Bauform ankommt. 2008 gab es in Deutschland 16,2 Mio. Laptops und Netbooks (Stat. Bundesamt, 2008). Es ist eine jährliche Steigerung dieser Zahlen zu beobachten und eine weitere Steigerung anzunehmen.

Vor kurzem meldete der Bundesverband Informationswirtschaft, Telekommunikation und neue Medien e. V. (BITKOM) in deutschen Privathaushalten 83 Mio. ungenutzte Mobiltelefone, was einer Steigerung von 15 % gegenüber dem Vorjahr entspricht. Selbst bei geringem Gehalt eines Rohstoffes pro Mobiltelefon ergäbe sich durch ein Recycling noch eine nutzbare und wirtschaftlich interessante Menge (BITKOM, 2011). In Mobiltelefonen ist Nd in den Lautsprechern und Vibrationsmotoren enthalten. Daher wurden auch sie genauer betrachtet.

Die Angaben des statistischen Bundesamtes decken sich nicht mit denen des BITKOM. Sie geben für 2008 60,1 Mio. Mobiltelefone in Deutschland an. Weltweit existierten 2010 5,1 Milliarden Mobiltelefone (BITKOM, 2010). 2011 wurden 11,8 Mio. Smartphones verkauft (BITKOM, 2012). Angaben zum Neodymgehalt konnten nicht gefunden werden.

Tabelle 3.1.4 gibt eine Zusammenfassung der ermittelten Daten zum Neodympotential in Deutschland und weltweit. Die fettgedruckten Werte wurden der genannten Quelle entnommen. Auf dieser Basis wurden die weiteren Daten berechnet. Die Literaturrecherche führte zu unterschiedlichen Angaben zur Anzahl der Mobiltelefone in Deutschland. Auch die Angaben zum Nd-Gehalt eines Computers und zum Nd-Potential aller Computer sind nicht deckungsgleich. Deshalb wurden beide Geräte in der Tabelle doppelt betrachtet und jeweils eine Angabe als Basis der Berechnung verwendet. Diese Werte werden durch eigene Analysen überprüft und ergänzt.

**Tabelle 3.1.4:** Übersicht aller Daten der Literaturrecherche  
D = in Deutschland W = weltweit

Gerät	Nd-Gehalt [g/Gerät]	Anzahl D [Mio.]	Anzahl W [Mio.]	Potential D [Mg]	Potential W [Gg]
Computer	<b>2,0</b> <sup>27</sup>	<b>31,3</b> <sup>28</sup>	<b>1000</b> <sup>29</sup>	62,6	2,0
Computer	21,2	<b>31,3</b> <sup>28</sup>	<b>1000</b> <sup>29</sup>	663,6	<b>21,2</b> <sup>30</sup>
Laptop	-	<b>16,2</b> <sup>28</sup>	-	-	-
Mobiltelefon	-	<b>60,1</b> <sup>28</sup>	<b>5100</b> <sup>31</sup>	-	-
Mobiltelefon	-	<b>83,0</b> <sup>32</sup>	<b>5100</b> <sup>30</sup>	-	-

<sup>27</sup>Hessling, 2011

<sup>28</sup>Stat. Bundesamt, 2008

<sup>29</sup>Gartner, 2008

<sup>30</sup>Du et al., 2011

<sup>31</sup>BITKOM, 2010

<sup>32</sup>BITKOM, 2012

## 3.2 Ergebnisse der eigenen Analysen

Die Ergebnisse der eigenen Analysen wurden nach Geräten und Bauteilen getrennt ausgewertet. Anschließend wurde der durchschnittliche Nd-Gehalt und Nd-Anteil der Laufwerke und Geräte bestimmt.

### 3.2.1 Neodymgehalt von Computern

Die Messergebnisse der Flammen AAS wurden nach Bauteilen sortiert ausgewertet und sind in Tabelle 6.0.5 und Tabelle 6.0.6 im Anhang zusammengefasst. Der Neodymgehalt in mg und der Neodymanteil in % wurden angegeben. Je nach Bauteil ergaben sich unterschiedliche Streuungen der Messwerte. Der Neodymanteil der Motoren zum Öffnen des CDROM-Laufwerkes lag beispielsweise immer zwischen 0,03 und 0,05 %. Die CDROM-Lasermagnete ließen sich hingegen in zwei Gruppen aufteilen: Der Neodymanteil lag entweder bei ca. 20 % oder bei ca. 4 %.

In allen gefundenen Permanentmagneten konnte Neodym nachgewiesen werden. Der Neodymanteil in kunststoffgebundenen Magneten (z. B. in Lüftern) ist vergleichsweise gering. Den größten Neodymgehalt wiesen die Festplattenmagnete auf. Die Durchschnittswerte der Bauteile sind in Tabelle 3.2.1 aufgeführt.

**Tabelle 3.2.1:** Durchschnittlicher Neodymgehalt und -anteil der Bauteile eines Computers

Laufwerk	Bauteil	Neodymgehalt mg	Neodymanteil %
CDROM	Drehmotor, innen	488,44	22,05
	Drehmotor, außen	77,70	17,73
	auf/zu Motor, innen	1,81	0,04
	auf/zu Motor, außen	3,23	0,05
	Positionsmotor	3,00	0,05
	Lasermagnete	202,82	12,48
Diskette	Drehmotor, innen	4,19	0,10
	Drehmotor, außen	0,87	0,12
	Positionsmotor <sup>33</sup>	111,0	21,59
Festplatte	Magnete	1888,16	23,68
	Drehmotor	552,68	20,06
Lüfter	Mainboardlüfter	4,45	0,06
	Netzteillüfter	3,77	0,06
Lautsprecher	Lautsprechermagnet	310,00	0,06

Mit den ermittelten Werten der Bauteile konnte der Nd-Gehalt eines Laufwerkes (z. B. einer Festplatte) berechnet werden. Die Berechnung wird in Tabelle 6.0.5 im Anhang deutlich. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.2.2 zu sehen. Es ist ebenfalls die angenommene Anzahl jedes Laufwerkes pro Computer angegeben. Auf Basis dieser Werte wurde der Neodymgehalt eines durchschnittlichen PCs berechnet. Durch Mittlung aller Computergewichte, konnte der durchschnittliche

<sup>33</sup>Durch gleiche Bauform wurden die Werte des Motors eines Laptops angenommen

Neodymanteil eines Computers bestimmt werden. Die entsprechenden Daten und Berechnungen sind im Anhang aufgeführt.

**Tabelle 3.2.2:** Durchschnittlicher Neodymgehalt und -anteil der Laufwerke eines Computers

Bauteil	Neodymgehalt mg	Neodymanteil wt%	Bauteilgewicht g	Anzahl/PC
Festplatte	3620,94	0,61	593	1
Lautsprecher	310,00	1,03	30	1
CDROM-Laufwerk	976,99	0,11	905	1
Mainboardlüfter	4,45	0,001	500	1
Netzteillüfter	3,77	0,001	500	1
Diskettenlaufwerk	115,52	0,03	373	1
<b>gesamter PC</b>	<b>5031,67</b>	<b>0,05</b>	<b>10556</b>	<b>-</b>

Bei einem Vergleich der Werte wird deutlich, dass der Neodymgehalt eines Computers vor allem vom Neodymgehalt der Festplatte abhängt. Bei den angegebenen Durchschnittswerten macht der Gehalt der Festplatte 71,96 % des Gesamtneodymgehaltes aus. Einige Magnete (z. B. Drehmotor der CDROM) weisen zwar einen ähnlichen Neodymanteil wie die Festplattenmagnete auf, sind aber wesentlich leichter und tragen damit weniger zum Nd-Gesamtgehalt bei.

### 3.2.2 Neodymgehalt von Laptops

Die Messwerte der Laptops sind im Anhang in Tabelle 6.0.8 und 6.0.7 aufgeführt. In vielen Bauteilen eines Laptops konnte ein höherer Neodymanteil festgestellt werden als in denen eines PCs. Tabelle 3.2.3 zeigt den durchschnittlichen Neodymgehalt der Komponenten eines Laptops. Neodymanteile, die höher sind als die des gleichen Bauteils eines Computers sind farbig markiert.

**Tabelle 3.2.3:** Neodymgehalt und -anteil der Bauteile eines Laptops

gelbe Färbung = Neodymanteil ist über 200 mal größer als bei einem Computer  
orange Färbung = Neodymanteil ist über 400 mal größer als bei einem Computer

Laufwerk	Bauteil	Neodymgehalt mg	Neodymanteil %
CDROM	Drehmotor	469,04	24,86
	auf/zu Motor	31,64	14,00
	Positionsmotor	54,3	23,46
	Lasermagnete	185,98	16,05
Diskette	Drehmotor	1032,74	21,49
	Positionsmotor	111,00	21,59
Festplatte	Magnete	780,66	21,95
	Drehmotor	340,25	22,67
Lüfter	Gehäuselüfter	2,4	0,33
Lautsprecher	Lautsprechermagnet	626,32	27,89

Tabelle 3.2.4 zeigt die daraus berechneten Neodymgehalt der Laufwerke eines Laptops. Wie bei den Computern trägt die Festplatte stark zum Neodymgehalt bei. Den größten Anteil pro Bauteil macht jedoch das Diskettenlaufwerk aus. Dies ist durch die andere Bauform von Diskettenlaufwerken in Laptops bedingt. Auch die Lautsprecher haben einen größeren Anteil, da zwei pro Laptop enthalten sind. Zusammengenommen machen diese drei Laufwerke 62,73 % des Gesamtgehaltes aus. In heutigen Laptops sind keine Diskettenlaufwerke mehr eingebaut. Bei einem durchschnittlichen Laptop ohne Diskettenlaufwerk würde der Neodymgehalt 3302,89 mg betragen. Festplatte und Lautsprechern machten einen Anteil von 71,86 % aus.

**Tabelle 3.2.4:** Durchschnittlicher Neodymgehalt und Neodymanteil der Laufwerke eines Laptops

Bauteil	Neodymgehalt mg	Bauteilgewicht g	Neodymanteil %	Anzahl/PC
Diskettenlaufwerk	1144,05	149,40	0,77	1
Festplatte	1120,91	104,79	1,07	1
Lautsprecher	626,35	7,68	8,16	2
CDROM-Laufwerk	926,94	230,26	0,40	1
Lüfter	2,4	11,39	0,02	1
<b>gesamter Laptop</b>	<b>4446,94</b>	<b>2825,00</b>	<b>0,16</b>	-

### 3.2.3 Neodymgehalt von Mobiltelefonen

Die zwei in Abschnitt 2.2.1.2 beschriebenen Bauformen der Mobiltelefone wurden getrennt ausgewertet. Eine Auflistung aller Messwerte befindet sich in Tabelle 6.0.9 im Anhang. Der durchschnittlichen Neodymgehalt und -anteil eines Mobiltelefones mit und ohne Vibrationsmotor ist in Tabelle 3.2.5 zusammengefasst. Da nicht ermittelt werden konnte, welche Bauform häufiger vorkommt, wird in den weiteren Berechnungen von einem durchschnittlichen Neodymgehalt von 46,24 mg ausgegangen.

**Tabelle 3.2.5:** Neodymgehalt und -anteil von Mobiltelefonen mit und ohne Vibrationsmotor

Bauteil	mit Motor		ohne Motor	
	Neodymgehalt mg	Neodymanteil %	Neodymgehalt mg	Neodymanteil %
Vibrationsmotormagnet	32,46	26,48	-	-
Lautsprechermagnet	29,93	11,26	49,56	13,8
Gesamtes Mobiltelefon	42,92	0,057	49,56	0,062

### 3.3 Berechnung des Neodympotentials

Mit den bestimmten Werten soll nun das Neodympotential aus Computern, Laptops und Mobiltelefonen bestimmt werden. Tabelle 3.3.1 fasst die Ergebnisse zusammen.

**Tabelle 3.3.1:** Neodympotential aus Computern, Laptops und Mobiltelefonen

Gerät	Neodymgehalt	Anzahl		Potential	
		in D	weltweit	in D	weltweit
	[mg/Stk]	[Mio.]	[Mio.]	[Mg]	[Mg]
Computer	5031,67	31,3 <sup>34</sup>	1000 <sup>35</sup>	157,49	5031,67
Laptop	4446,94	61,2 <sup>34</sup>	-	272,15	-
Mobiltelefone	46,24	71,55 <sup>36</sup>	5100 <sup>37</sup>	3,31 <sup>38</sup>	235,82
<b>Gesamt</b>				<b>432,95</b>	<b>5267,49</b>

<sup>34</sup>Stat. Bundesamt, 2008

<sup>35</sup>Gartner, 2008

<sup>36</sup>Durchschnittswert aus 83 Mio. (BITKOM, 2012) und 61,2 Mio. (stat. Bundesamt, 2008)

<sup>37</sup>BITKOM, 2010 c

<sup>38</sup>Durchschnittswert aus 3,84 Mg und 2,78 Mg

## Teil 4

# Ergebnisse der Recyclingverfahren

In diesem Teil sollen mögliche Recyclingmethoden für NdFeB-Magnete vorgestellt werden. Um die Recyclingverfahren besser zu verstehen, ist es sinnvoll zuerst die Herstellungsverfahren zu betrachten, da die möglichen Recyclingverfahren sich nach dem Aufbau der Magnete richten.

Beim Recycling von Neodym ist grundsätzlich zwischen Verfahren für Magnetabfälle aus der Herstellung und Verfahren für Altmagnete, die nach der Kundennutzung anfallen „post-consumer-Recycling“ zu unterscheiden. Die meisten Verfahren beziehen sich auf ein Recycling der Produktionsabfälle. Durch Sägen, Formen und Bearbeiten der Werkstücke fallen Späne und Bruchstücke an. Durch die poröse Struktur machen sie ca. 20-30 % der Gesamtmasse aus, sodass ein Recycling durchaus sinnvoll ist (Zhong et al., 2007). Für das Recycling gibt es grundsätzlich zwei verschiedene Ansätze: Das Endprodukt des Recyclings kann entweder ein neuer Magnet bzw. Magnetwerkstoff oder elementares Neodym bzw. Neodym in einer nutzbaren Verbindung sein. Im Folgenden werden für beide Möglichkeiten entsprechende Verfahren beschrieben.

Die Prozesse in Abschnitt 4.2 bis 4.6 wurden für das Recycling von Magneten oder Magnetspänen entwickelt, werden bisher jedoch nicht angewandt. Die in Abschnitt 4.7 beschriebenen Verfahren beschreiben Patente, die von Magnetherstellern umgesetzt werden. Insgesamt wurde nur ein Verfahren gefunden, dass Altmagnete aus gebrauchten Geräten behandelt. Es wurde von Hitachi entwickelt und nutzt Magnete aus Computer-Festplatten. Die anderen Patente dienen dem Recycling von Produktionsabfällen. Hier eine Übersicht der Verfahren (für Herstellung und Recycling), die im Folgenden erläutert werden:

- Herstellung von NdFeB-Magnete
  - Herstellung gesinterter NdFeB-Magnete
  - Herstellung nanokristalliner Neodym-Eisen-Bor-Magnete
  - Zusatzstoffe der Magnete
- Reinigungsverfahren für Magnetreste
  - Elektroslag Refining
  - Reinigungsverfahren nach Saguchi
- Recyclingverfahren durch Herstellungsverfahren
  - HD- und Entgasungsprozess
  - Mehrfachrecycling durch HD- und Entgasungsprozess
  - Recycling durch Rascherstarrung
- Recyclingverfahren mit Säuren und Basen
  - Recyclingverfahren mit Schwefelsäure
  - Hydrothermale Behandlung
- Extraktionsverfahren
  - Extraktion durch flüssige Metalle
  - Selektive Chlorierung

- Glass slag Verfahren
- Weitere Verfahren
  - Neodym-Bipsorption aus saurer Lösung
  - Chemischer Dampftransport
- Tatsächlich angewandte Verfahren
  - Shin Etsu
  - Showa Denko
  - Pure Etch Company
  - Santoku Metal Industry
  - Panasonic
  - Hitachi

## 4.1 Herstellung von Neodym-Eisen-Bor-Magneten

Die Herstellungsverfahren werden beschrieben, um die Recyclingverfahren besser zu verstehen. Die folgende Beschreibung wurde von Schatt et al. (2007) übernommen, wenn nicht anders angegeben.

Bei der Herstellung von  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Magneten gibt es zwei Arten von Ausgangsmaterialien:

Im ersten Fall wird der Magnetwerkstoff aus Nd-Fe- und Fe-B-Vorlegierungen im Vakuuminduktionsofen in Form von Barren erschmolzen. Das Produkt enthält jedoch noch einen Teil störendes freies Eisen (Dendriten), der durch Hochtemperatur-Homogenisierungsglühen in Lösung gebracht wird.

Im zweiten Fall dienen  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , Fe und Fe-B als Ausgangsstoffe für einen Reduktions- und Diffusionsprozess, an dessen Ende ein Pulver mit einer Teilchengröße  $<200\ \mu\text{m}$  steht. Dieses Pulver kann entweder noch feiner zermahlen oder zur Reinigung in Vakuum noch einmal umgeschmolzen werden.

Diese ersten Schritte bei der Herstellung von NdFeB-Magneten sind in Abbildung 4.1.1 zusammengefasst, da die Recyclingverfahren oft Ausgangsstoffe liefern, die hier benötigt werden. Anschließend folgt die Herstellung der Magneten bei der grundsätzlich zwischen zwei Verfahren unterschieden werden kann. Sie werden im Folgenden beschrieben.

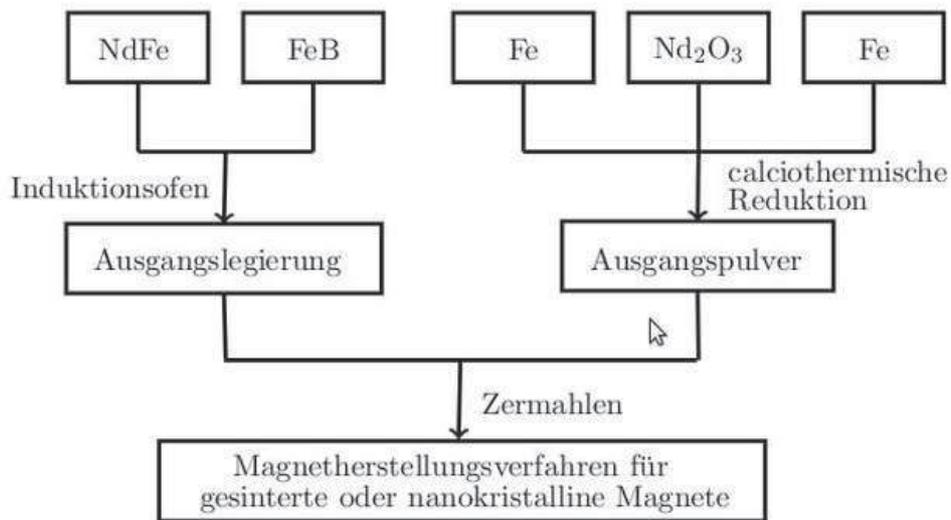


Abb. 4.1.1: Erste Schritt bei der Herstellung von NdFeB-Magneten

#### 4.1.1 Herstellung gesinterner Neodym-Eisen-Bor-Magnete

Für das Sinter-Verfahren werden die produzierten Barren in Teile zerschlagen und in Hochenergie-Schlagmühlen zu einer Korngröße unter  $500\ \mu\text{m}$  zermahlen.

Zur weiteren Zerkleinerung der Metallegierung wird ein Hydrogen Decrepitation (HD)-Prozess bei  $873\text{--}1073\ \text{K}$  und einem Wasserstoffpartialdruck von  $1000\ \text{hPa}$  genutzt. Durch die Absorption des Wasserstoffs wird die Legierung spröder und dehnt sich aus. Da die Volumenzunahme der unterschiedlichen Phasen des Gefüges verschieden stark ist, zerplatzt es schließlich in kleine Teile, wie Abbildung 4.1.2 veranschaulicht. Die Größe dieser Teile kann durch die Temperatur und den Druck beeinflusst werden. Danach ist teilweise ein weiteres Kleinmahlen nötig. In jedem Fall muss vor dem nächsten Prozessschritt eine sorgfältige Desorption des Wasserstoffes erfolgen.

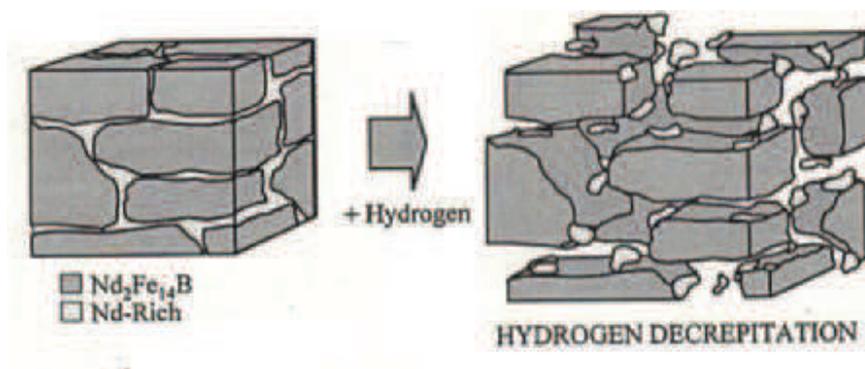
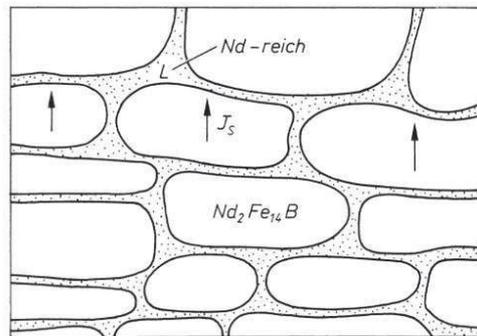


Abb. 4.1.2: Schematischer Ablauf des HD-Prozesses (Zakotnik et al., 2009)

Das entstandene einkristalline Pulver wird anschließend mit einem Druck bis zu 1000 MPa in Formen gepresst. Die anisotropen<sup>39</sup> Kristalle richten sich entsprechend ihrer Vorzugsrichtung unter Einfluss eines angelegten Magnetfeldes aus. Nun folgt das eigentliche Sintern: Das Erhitzen der Formen auf Temperaturen knapp unter dem Schmelzpunkt der am leichtesten schmelzenden Komponente. Bei der Herstellung von  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Magneten erfolgt das Sintern in Vakuum oder unter Schutzgas bei 1353 K für 20 bis 90 Minuten. Dann erfolgt eine Nachbehandlung bei 873-1173 K. So entsteht ein Magnet, der aus verschiedenen Phasen besteht: Der  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  - Grundphase ( $\phi$ -Phase) und einer neodymreichen Phase ( $\eta$  - Phase), die nicht magnetisch und bei der Sintertemperatur flüssig ist. Außerdem gibt es noch eine dritte Phase, bestehend aus  $\text{Fe}_4\text{NdB}_4$ , die sich an den Korngrenzen anlagert. Die  $\phi$  - Phase ist entscheidend für die magnetischen Eigenschaften. Eine gute Ausrichtung der Körner und eine gleichmäßige Verteilung sind dazu wichtig. Durch Zusatz von Al oder Ga kann eine gleichmäßigere Ausbreitung erreicht werden (Kirchner et al, 2004). Yan et al. (2006) stellten fest, dass die Grundphase 85 %, die  $\text{Fe}_4\text{NdB}_4$  3 % und die Nd-reiche Phase 12 % des Gesamtvolumens ausmacht. Abbildung 4.1.3 veranschaulicht diese innere Struktur der Magnete.



**Abb. 4.1.3:** Innere Struktur der Magnete (Schatt et al., 2007)

#### 4.1.2 Herstellung nanokristalliner Neodym-Eisen-Bor-Magnete

Die in 4.1.1 beschriebenen gesinterten Magnete unterscheiden sich von nanokristallinen Magneten, deren Körner ca. 100 mal feiner sind. Bei ihrer Herstellung wird zunächst ein sehr feines Pulver durch **Rascherstarrung**, reaktives **Intensivmahlen** oder das **HDDR-Verfahren** erzeugt.

Bei der **Rascherstarrung** wird auf eine wassergekühlte, schnell rotierende Kupferwalze oder -scheibe die NdFeB-Legierung gespritzt („melt spinning“). Durch die rasche Abkühlung fallen ca. 30  $\mu\text{m}$  dicke schuppenartige Blättchen („Flakes“) von der Walze ab. Der Prozess muss unter Schutzgasatmosphäre, meist Argon, stattfinden, um die Oxidation der reaktionsfreudigen SE zu verhindern (Gupa et al., 2005).

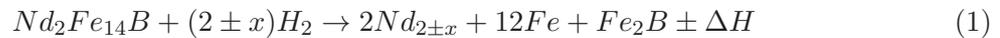
Durch Auskühlen und thermische Weiterbehandlung bei ca. 973 K bildet sich in den Flakes die gewünschte nanokristalline Struktur mit Korngrößen von 20-50 nm. Meist erfolgt danach ein kurzes Mahlen, um eine einheitliche Korngröße des melt-spun-Pulvers zu erhalten. Anschließend wird das Pulver zum Magneten weiter verarbeitet (Gupta et al., 2005).

<sup>39</sup>Eigenschaften des Stoffes sind richtungsabhängig (www.maschinenbau.de, 2012), die Kristalle besitzen beim Ausrichten eine Vorzugsrichtung

Die Magnete werden anschließend in Formen gepresst. Dies geschieht zunächst durch Kaltpressen, dann mittels Heißpressen bei ca. 1023 K. Die entstehenden Presslinge sind das Ausgangsmaterial für die Herstellung der Magnete. Dazu werden sie bei ca. 1053 K gezielt verbogen, sodass sich eine ausgeprägte kristallographische Struktur bildet, wobei sich die anisotropen Teilchen nach ihrer Vorzugsrichtung ausrichten. So entsteht ein Magnet, der eine hohe Koerzitivfeldstärke hat, da durch das Biegen und Ausrichten die Bildung von Eindomänenanteilen verhindert wird. Außerdem macht die magnetisch aktive  $\phi$  - Phase bei diesen Magneten einen größeren Anteil aus, als bei den gesinterten.

Beim **Intensivmahlen** könnten Teilchengrößen von 10-20 nm erreicht werden. Dazu wird das Legierungspulver durch Hochenergiemahlen zerkleinert. Handelt es sich um reaktives Intensivmahlen, wird die das Pulver bei erhöhter Temperatur Wasserstoff ausgesetzt. Es kommt zur Hydridbildung, was das Pulver noch spröder und damit feiner zermahlbar macht. So könnten Korngrößen von wenigen Nanometer erreicht werden. Anschließend ist eine Desorption nötig, bei der darauf geachtet werden muss, dass es zu keiner Teilchenagglomeration an der Oberfläche kommt. Anschließend sind die bereits beschriebenen Methoden zur Herstellung von Magneten aus dem Pulver möglich.

Beim **HDDR-Verfahren** (Hydrogenation-Disproportionation-Desorption-Recombination) bilden Gussbrocken oder grobes Pulver das Ausgangsmaterial. Abbildung 4.1.4 zeigt die einzelnen Schritte des Verfahrens. Im ersten Schritt nimmt die Legierung bei 923-1073 K und einem  $H_2$ -Partialdruck von 1000 hPa in allen Phasen Wasserstoff auf, was zu einer Volumenzunahme bis zu 4,8% führt. Der zweite Schritt ist die Disproportion, bei der Neodymhydridpulver, Eisenpulver und Boridpulver entstehen. Die in der Grundphase ablaufende Reaktion stellt die folgende Reaktionsgleichung dar, wobei der Wert von  $x$  vom Partialdruck und der Temperatur abhängt.



Bei der Desorption handelt es sich um einen reversiblen Prozess, bei weiterhin 923-1073 K kann der Wasserstoff zunächst unter Schutzgas, dann unter Hochvakuum entzogen werden. So fällt  $Nd_2Fe_{14}B$  - Pulver mit einer Korngröße um 300 nm aus. Durch die Prozessparameter Zeit, Temperatur und Druck kann die Teilchengröße verändert werden, ggf. wird das Pulver noch weiter zermahlen.

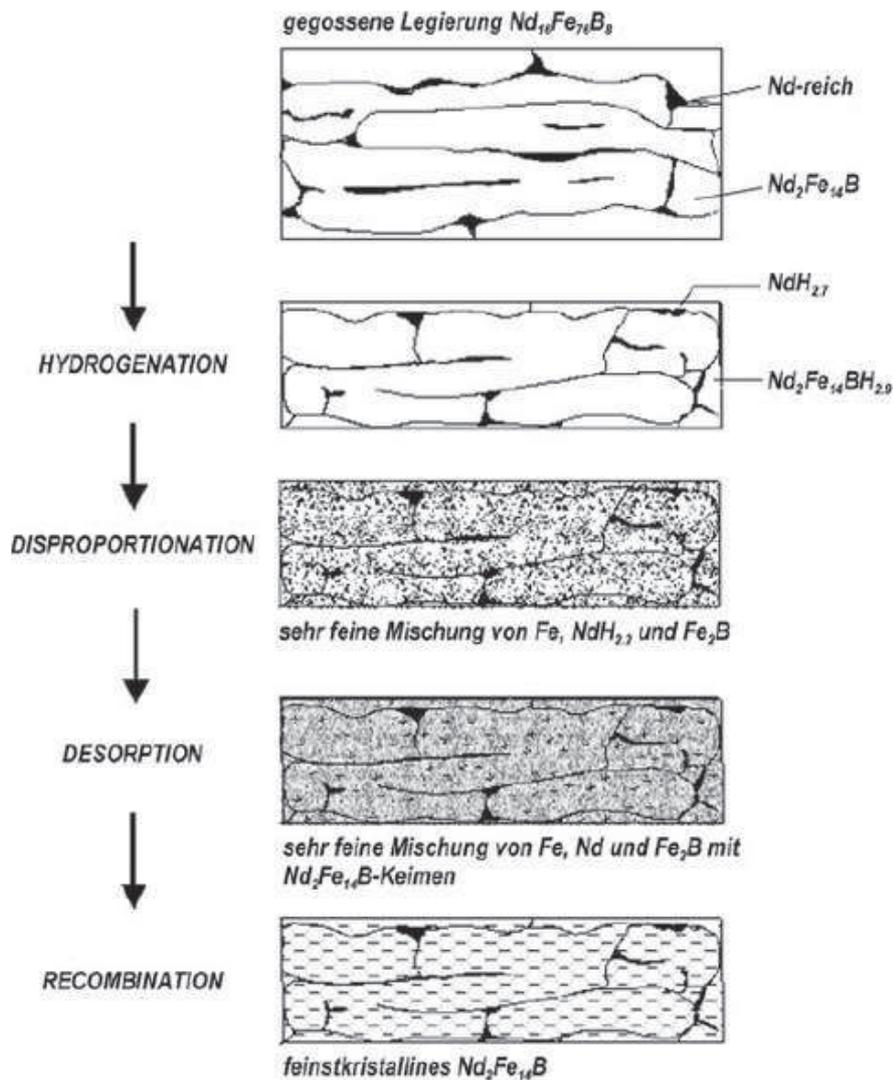


Abb. 4.1.4: Schematischer Ablauf der HDDR (Schatt et al., 2007)

Durch den HDDR-Prozess gewonnenes Pulver wird oft zur Herstellung polymergebundener Magnete verwendet. Dazu wird das NdFeB-Pulver mit 5-10 % Thermoplast- oder Duromerbindern gemischt und über Spritzgießen oder Formpressen zum Magneten geformt. Eine mechanische Nachbearbeitung ist bei diesem kostengünstigen Verfahren nicht nötig. Die magnetischen Kennwerte sind jedoch ca. 20 % niedriger als die gesinterter bzw. gepresster Magnete.

### 4.1.3 Zusatzstoffe der Magnete

Zur Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit und der Curietemperatur werden den Magneten Cu, Co, Nb, V, Ga, Pr, Tb oder Dy zugefügt (Schatt et al., 2007; vacuumschmelze.de, 2011). Abschließend bekommen die Magnete zum Schutz vor Korrosion und mechanischen Kräften noch eine Beschichtung. Tabelle 4.1.1 zeigt die möglichen Beschichtungen und ihre Funktion (magnetkontor.de, 2011).

**Tabelle 4.1.1:** Verschiedene Beschichtungen für Neodymmagnete (magnetkontor.de, 2012)  
+++ = ausgezeichnet, ++ = sehr gut, + = gut

Oberfläche	Schichtaufbau	Dicke [ $\mu\text{m}$ ]	Farbe	Widerstandsfähigkeit
Passivierung	-	1	silbergrau	vorübergehender Schutz
Nickel	Ni+Ni Ni+Cu+Ni	10-20	silberfarben	++ gegen Feuchtigkeit
Zink	Zn C-Zn	8-20	blau schimmernd farbig schimmernd	+ gegen Salznebel ++ gegen Salznebel
Zinn	Ni+Cu+Sn	15-20	silberfarben	+++ bei Feuchtigkeit
Gold	Ni+Cu+Au	10-20	goldfarben	+++ bei Feuchtigkeit
Kupfer	Ni+Cu	10-20	kupferfarben	vorübergehender Schutz
Epoxidharz (EH)	Epoxidharz Ni+Cu+EH Zn+EH	15-25	schwarz, rot grau	++ gegen Feuchtigkeit & Salznebel
Chemisch	Ni	10-20	silbergrau	++ bei Feuchtigkeit & Salznebel
Parylene	Parylene	5-20	grau	++ bei Feuchtigkeit & Salznebel, +++ bei Lösungsmitteln, Gasen, Säuren & Bakterien

## 4.2 Reinigungsverfahren für Magnetreste aus der Produktion

Da die Magnetreste auch aus magnetischem Material bestehen, ist ein Einschmelzen zur Herstellung neuer Magnete denkbar. Dies ist nach Oakdene Hollins (2010) jedoch nur wenig ertragreich. Durch Verunreinigungen mit Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff und metallische Verunreinigungen (Li, Na, Al, Si, Ca, Zn, Mg, etc), die während der Herstellung (u.a. durch Maschinenabrieb) in die Späne gelangen, würde der neue Magnet nicht den geforderten Ansprüchen genügen (Schmidt et al, 1992). So schätzen Uda et al. (2007), dass in den Magnetresten die NdFeB-Legierung nur noch 50 % ausmacht. Daher wurden Verfahren zur Reinigung der Magnetreste entwickelt.

### 4.2.1 Elektroslag Refining

Schmidt et al. (1992) entwickelten ein Verfahren zur Aufbereitung von Magnetbruchstücken, mit dem Verunreinigungen im Material entfernt und die Reste zur Herstellung neuer Magnete verwendet werden können.

Für dieses Verfahren werden große, reine Bruchstücke von Magneten oder aussortierte Magnete benötigt. Sie werden eingeschmolzen und mit Hilfe eines „slag“ bestehend aus  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaF}_2$  oder beidem gereinigt. Die Verunreinigungen reagieren mit dem Calcium und werden im „slag“ gebunden, die gereinigte Magnetphase bleibt zurück und kann abgeführt werden. Durch Zugabe von  $\text{RF}_3$  ( $\text{RF}_3$  steht dabei für das Fluorid einer SE, in diesem Fall für  $\text{NdF}_3$  oder  $\text{DyF}_3$ ) wird der Wirkungsgrad des Prozesses erhöht, da die  $\text{RF}_3$  weiteren Sauerstoff als SE-Fluoridoxide binden, die in den „slag“ aufgenommen werden.

Der „slag“ kann in beliebiger Mischung gekauft werden.  $\text{CaF}_2/\text{RF}_3$  ist aber auch ein Abfallprodukt der calciothermischen Reduktion SE-Oxide und kann damit ggf. direkt dem eigentlichen Herstellungsprozess der Magnete entnommen werden. Zur Durchführung des Elektroslag refining gibt es zwei Methoden: **Induktives Schmelzen** oder Schmelzen durch Elektroden, wobei es sich um eine **verzehrende Elektrode** oder eine **nicht-verzehrende Elektrode** handeln kann.

Im Fall eines **Induktiven Schmelzens** wird etwas „slag“ in einen wassergekühlten Kupferbehälter gegeben. Ein Magnetstück wird hinzugefügt und von oben ebenfalls mit „slag“ bedeckt. Eine um den Kupferbehälter gewickelte Stromspule induziert Wirbelströme in den Kupferbehälter und das Gemisch, das sich somit erhitzt und zum Schmelzen gebracht wird. Weiteres Magnetmaterial wird hinzugefügt, reagiert mit dem „slag“ und wird gesäubert. Das gereinigte Magnetmaterial sinkt zum Boden des Behälters und erstarrt. Durch eine Öffnung kann das erhärtete Material kontinuierlich entzogen werden, sodass ein Barren mit langsam wachsenden Länge entsteht.

Den Fall einer **Elektrode** stellt Abbildung 4.2.1 dar. In einem wassergekühlten Kupferbehälter (5) befindet sich am Boden ein sogenanntes „strike pad“ (4) und darüber ein „starter pad“ (3), das im Inneren aus Eisenspänen besteht und mit einer  $\text{CaF}_2/\text{LiF}$ -Schicht umhüllt ist. Der Behälter wird mit „slag“ gefüllt, die Elektrode (1) herunter gelassen, sodass sie das „starter pad“ berührt, wie Abbildung 4.2.1 zeigt. Zwischen der Elektrode und dem „strike pad“ wird ein Wechselstrom angelegt, wobei das „starter pad“ dafür sorgt, dass keine Blitze entstehen. Durch den Stromfluss durch den „slag“ beginnt er zu schmelzen (ab ca. 1650 K).

Im Falle einer **nicht-verzehrenden Elektrode** werden nun über den „feed hopper“ (6) die Magnetreste hinzugefügt.

Bei einer **verzehrenden Elektrode** besteht die Elektrode aus dem zu reinigendem Magnetmaterial und über den „feed hopper“ kann weiterer „slag“ hinzugefügt werden. Der Reinigungsprozess verläuft bei beiden Elektrodenarten wie bereits oben beschrieben und das saubere Magnetmaterial sinkt zum Boden des Behälters, wo es erstarrt. Auch hier ist ein kontinuierlicher Prozess möglich.

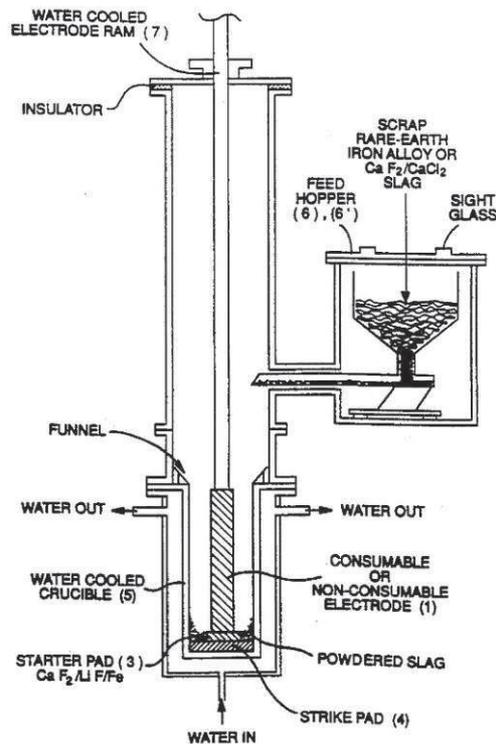


Abb. 4.2.1: Versuchsaufbau für Elektroslag Refining (Schmidt et al., 1992)

Schmidt et al. (1992) führten selbst sechs Versuche durch, um die Qualität ihres Verfahren und die des entstehenden Magnetwerkstoffes zu beurteilen. Die Ergebnisse in Tabelle 4.2.1 zeigen welcher Anteil an Verunreinigungen mit den verschiedenen Methoden des Electroslag Refinings entfernt werden konnten. Die untersuchten Magnete hatten eine Zusammensetzung von 32 % Neodym, 67 % Eisen und 1 % Bor Massenanteil. Es wurden verschiedene Methoden und „slag“-Zusammensetzungen untersucht. Das induktive Schmelzen lief bei Temperaturen zwischen 1623 K und 1723 K ab, die Elektroden wurden mit 1200-2000 A und 10-16 V betrieben. Alle Versuche fanden unter Argon-Atmosphäre statt.

**Tabelle 4.2.1:** Versuchsergebnisse des Electroslag Refining (Schmidt et al., 1992)  
entfernte O,N,C,H-Anteile durch verschiedene Methoden, negative Werte bedeuten Zunahme

Nr.	Methode	slag	O <sub>removed</sub> %	N <sub>removed</sub> %	H <sub>removed</sub> %	C <sub>removed</sub> %
1	induktiv	CaF <sub>2</sub>	89,58	98,27	37,50	-19,47
2	induktiv	CaCl <sub>2</sub>	92,08	99,24	-108,00	18,42
3	nicht verzehrende Elektrode	CaF <sub>2</sub>	96,13	99,14	56,25	-4,47
4	verzehrende Elektrode	CaF <sub>2</sub> /NdF <sub>3</sub>	98,16	87,50	96,72	-20,00
5	verzehrende Elektrode	CaF <sub>2</sub> /NdF <sub>3</sub>	97,57	96,60	76,32	-11,84
6	Induktiv & n.v. Elektrode	CaF <sub>2</sub>	97,94	96,40	84,21	-8,42

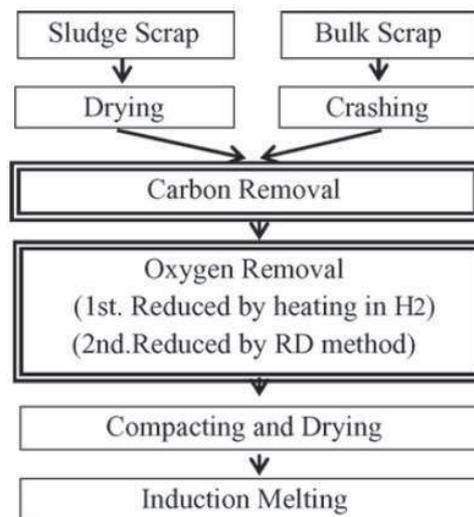
Die Ergebnisse in Tabelle 4.2.2 zeigen den enthaltenen Anteil an Verunreinigen nach einem Electroslag Refining.

**Tabelle 4.2.2:** Verbleibende Verunreinigung nach Electroslag Refining (Schmidt et al., 1992)

Nr.	O ppm	N ppm	H ppm	C ppm
1	250	32	30	454
2	190	14	100	310
3	93	16	21	397
4	140	25	2	750
5	120	17	45	425
6	102	18	30	412

#### 4.2.2 Reinigung nach Saguchi

Saguchi et al. (2005) entwickelten ebenfalls ein Reinigungsverfahren für Magnetreste. Das Verfahren wurde schrittweise verbessert, die aktuellste Version stammt aus dem Jahr 2005. Abbildung 4.2.2 zeigt die Ablaufschritte des Verfahrens.



**Abb. 4.2.2:** Ablauf des Reinigungsverfahrens nach Saguchi (Saguchi, 2005)

Die Magnetreste wurden zunächst von Plastik und anderem Verunreinigen getrennt, sowie gefiltert. Die entstandene lehmartige Masse wurde eine Stunde lang auf 1073 K erhitzt, um enthaltenen Kohlenstoff durch Oxidation zu CO<sub>2</sub> zu entfernen. Es folgt ein Mahlen zu feinem Pulver und ein Erhitzen auf 1253 K für acht Stunden unter H<sub>2</sub>-Atmosphäre. So wurde der Sauerstoffgehalt bereits reduziert. Nach einem weiteren Zermahlen der Proben wurde das Pulver unter Stickstoffatmosphäre mit 10 % CaCl<sub>2</sub> gemischt. Calciumstücke wurden kontinuierlich dazu gegeben, während das Gemisch unter Argonatmosphäre auf 1223 K erhitzt wurde. Anschließend wurden die Calciumverbindungen (CaCl, CaO etc) mit Wasser ausgewaschen und das Pulver

getrocknet. Das Pulver wurde analysiert und einige Einflussfaktoren auf den Reinigungsprozess bestimmt. Abbildung 4.2.3 zeigt den gewünschten („perfect“) und den unerwünschten („imperfect“) Reaktionsweg zur Reduktion des Sauerstoffgehalts. Saguchi et al. stellten fest, dass durch ein längeres Erhitzen und feineres Mahlen ein Kohlenstoffgehalt von 0,001 % und ein Sauerstoffgehalt unter 0,1 % erreicht werden kann.

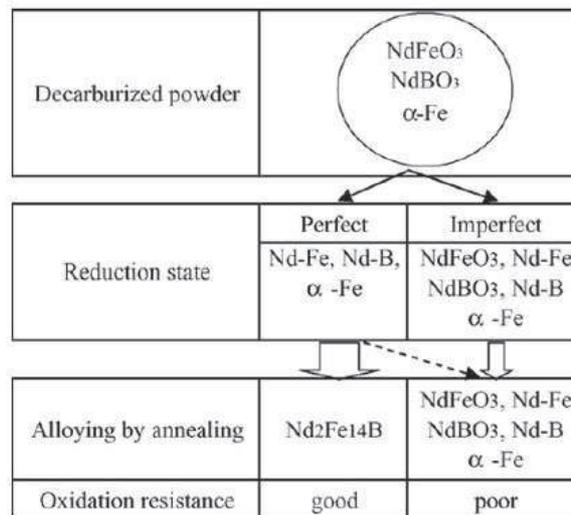


Abb. 4.2.3: Mögliche Reaktionen mit dem „slag“ (Saguchi, 2005)

## 4.3 Recycling durch Herstellungsprozesse

Der HD-Prozess bzw. seine Weiterführung der HDDR-Prozess und Rascherstarrung werden bei der Herstellung von NdFeB-Magneten genutzt (vgl. Abschnitt 4.1), sie können auch zum Recycling eingesetzt werden.

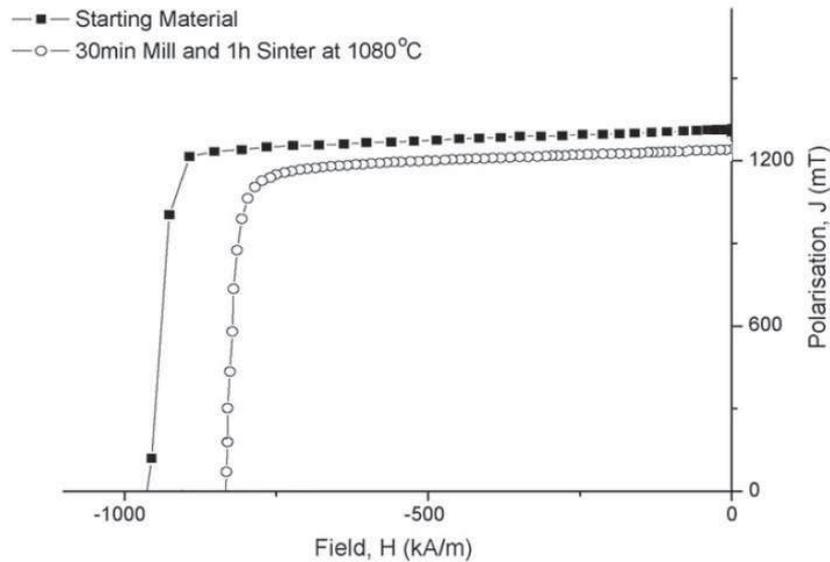
### 4.3.1 HD- und Entgasungsprozess

Die grundsätzlichen Abläufe des HD-Prozesses sind bereits in 4.1.2 beschrieben. Zakotnik et al. (2006) erstellten eine Übersicht der Verfahren mit denen das gewonnene, wasserstoffhaltige Pulver zu Magneten verarbeitet werden kann:

- Vakuumentgasung, Schichten, Ausrichten, Binden mit Kunststoff
- Vakuumentgasung, Heißpressen
- HDDR-Prozess, Binden mit Kunststoff oder Heißpressen
- Zermahlen, Pressen, Vakuumsintern
- Mischen mit Rohmaterialpulver

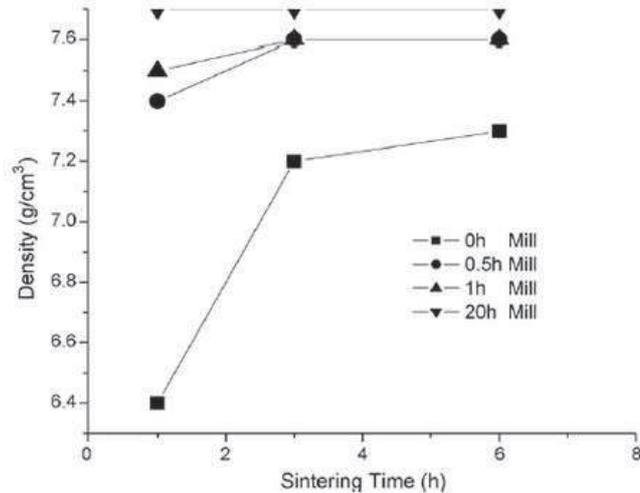
Zakotnik et al. führten selber Versuche durch. Sie verwendeten Festplattenmagnete deren Nickelbeschichtung vorher manuell entfernt wurde. Die Magnetstücke wurden in einen Edelstahlbehälter gelegt, unter Vakuum auf die gewünschte Temperatur erhitzt (298 K, 423 K, 573 K bzw. 723 K) und dem Wasserstoff ausgesetzt. Die Wasserstofflöslichkeit in NdFeB sinkt mit steigender Temperatur, bei hohen Temperaturen entstehen somit größere Partikel. Die kleinsten konnten

mit einer HD-Temperatur von 298 K erreicht werden, bei 423 K ergab sich jedoch eine homogenere Verteilung der Größe. Das entstehende Pulver wurde unter Vakuum entgast und für 30 Min, 60 Min oder 20 Stunden gemahlen. Anschließend wurde es getrocknet, durch das 6 T starke Feld einer Spule ausgerichtet und durch Vakuumsintern zu neuen Magneten geformt. Als beste Bedingungen stellten sich eine Entgasungstemperatur von 973 K heraus. Abbildung 4.3.1 zeigt die Entmagnetisierungskurven des ursprünglichen Magneten und des besten recycelten Magneten.



**Abb. 4.3.1:** Vergleich der magnetischen Eigenschaften des ursprünglichen und des recycelten Magneten (Zakotnik et al., 2006, leicht verändert)

Außerdem fanden Zakotnik et al. heraus, dass nach einer Stunde Sintern die maximal mögliche Dichte des Magneten noch nicht erreicht ist und die magnetischen Eigenschaften schlechter sind. Abbildung 4.3.2 veranschaulicht das Verhältnis zwischen Sinterzeit und Dichte der Magneten für verschiedene Prozesszeiten in der Mühle. Es wird deutlich, dass der entscheidende Faktor das Mahlen des Pulvers ist und erst durch 20 Stunden Mahlen eine hohe Dichte erreicht werden kann.



**Abb. 4.3.2:** Dichte des Magneten in Abhängigkeit von der Sinterzeit (Zakotnik et al., 2006)

### 4.3.2 Mehrfachrecycling durch HD- und Entgasungsprozess

Zakotnik et al. (2008) untersuchten auch das mehrfache Recycling von Magneten mit einem HD-Prozess. Dazu wird ebenfalls die Nickelbeschichtung manuell entfernt und die Magnete bei Raumtemperatur einem Wasserstoffpartialdruck von 10 kPa ausgesetzt. Anschließend wird das Magnetpulver 30 Minuten lang unter Cyclohexan-Atomosphäre gemahlen.

Des Weiteren wird ein Zusatz für die Magnete hergestellt. Dazu wird Nd auf 373 K erhitzt und einem Wasserstoffpartialdruck von 60 kPa ausgesetzt. Anschließend wird es langsam abgekühlt und 20 Stunden unter Cyclohexan-Atomosphäre gemahlen.

Anschließend wird das Magnetpulvers mit der Zusatzlegierung (1 at.%) eine Stunde lang gemischt. Das Mischpulver wird unter Argonatmosphäre in eine Röhre gefüllt und durch ein 6 T starkes magnetisches Feld ausgerichtet. Es folgt ein Vakuumsintern bei 1353 K und ein langsames Abkühlen. Dieser Recyclingvorgang wurde viermal wiederholt.

Ebenso wird mit dem ungemischtem Magnetpulver verfahren, sodass recycelte Magnete mit und ohne Zusatzlegierung verglichen werden können. Abbildung 4.3.3 zeigt die Entmagnetisierungskurven der erhaltenen Magnete.

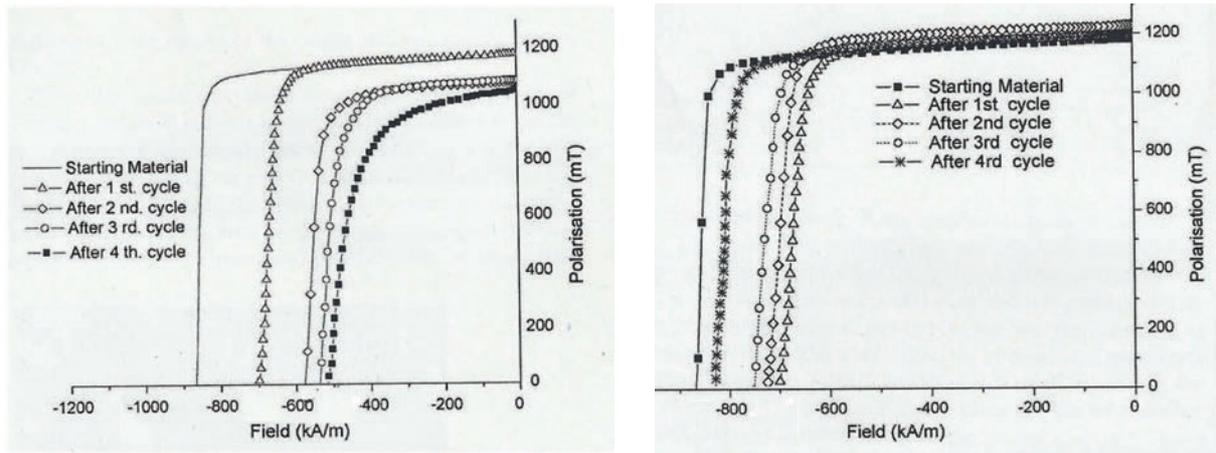


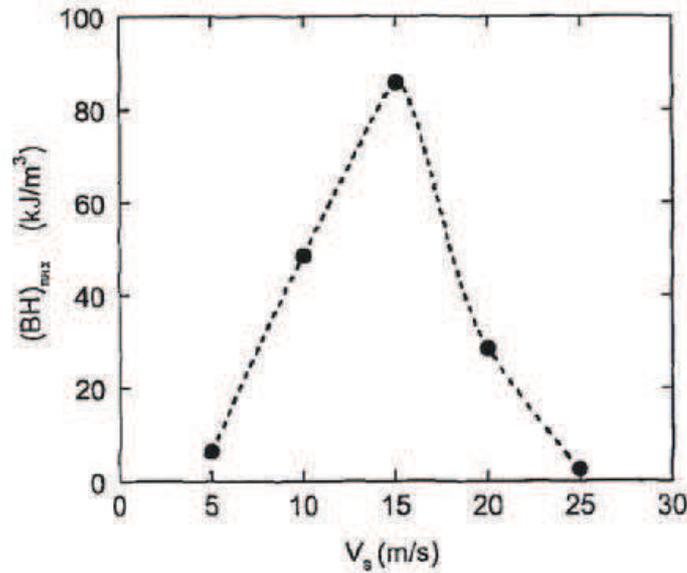
Abb. 4.3.3: Entmagnetisierungskurven durch Mehrfachrecycling (Zakotnik et al., 2008)  
links: Ohne Zusatz von Nd; rechts: Mit Zusatz von Nd

Durch die Entmagnetisierungskurven ist deutlich erkennbar, dass die magnetischen Eigenschaften der recycelten Magnete ohne Zusatz mit jedem Durchlauf abnehmen. Zakotnik et al. beschrieben außerdem, dass die Porosität der Magnete, sowie die Verunreinigungen mit Sauerstoff und Kohlenstoff zunahm. Der Nd-Gehalt reduzierte sich, da ein Teil während der Sinterns verdampfte.

Die Magnete mit Zusatz weisen eine deutlich geringere Veränderung der Kurven auf. Der Zusatz wurde erst nach dem ersten Recyclingdurchlauf hinzu gemischt. Zakotnik et al. bezeichneten die erreichten Ergebnisse als gut geeignet für Recyclingverfahren von NdFeB-Magneten.

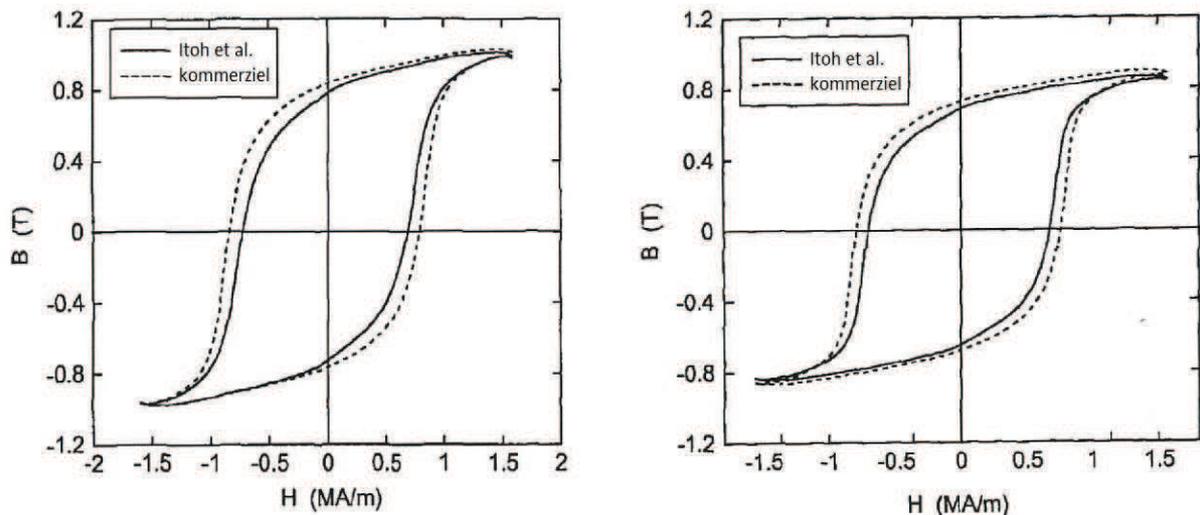
### 4.3.3 Recycling durch „melt spinning“ - Rascherstarrung

Auch das Verfahren der Rascherstarrung ist aus der Herstellung der Magnete bekannt (siehe Abschnitt 4.1.2) und kann zum Recycling verwendet werden. Itoh et al. (2004) führten Versuche zum Recycling gesintertter Magnete aus Festplatten mittels Rascherstarrung durch. Bei diesem Verfahren werden aus gesinterten Magneten oder Magnetbruchstücken kunststoffgebundene Magnete hergestellt. Die Magnetmasse wird auf eine sich drehende Kupfertrommel gespritzt und die gewonnenen Späne pulverisiert. Dabei bestimmt die gewählte Trommelgeschwindigkeit den Aufbau der inneren Phasen der Magnete. Eine Geschwindigkeit von 16 m/s erwies sich als am geeignetsten, siehe Abbildung 4.3.4. Bei höheren Geschwindigkeiten wird die innere Phasenstruktur der Magnete (siehe Abbildung 4.1.3) amorph, durch Ausglühen bei 973 K kann dies jedoch fast kompensiert werden.



**Abb. 4.3.4:** Abhängigkeit der magnetischen Eigenschaften von der Trommelgeschwindigkeit (Itoh et al., 2004)

Anschließend wurde das Pulver mit 2,5% Epoxydharz gemischt und bei einem Druck von 1 GPa zu einem Magneten geformt. Die magnetischen Eigenschaften des Pulvers und des neu hergestellten Magneten wurden untersucht. Abbildung 4.3.5 zeigt die Hysteresekurven des recycelten Pulvers bzw. Magneten im Vergleich zu einem kommerziellen. Ferromagnetische Stoffe haben eine breitere Hysterekurve als weichmagnetische Stoffe und sind stärker magnetisch (Czichos et al., 2008). Die Hysteresekurve des recycelten Magneten von Itoh et al. ist schmäler als die des kommerziellen, weist also schlechtere magnetische Eigenschaften auf. Itoh et al. bewerteten die Abweichung jedoch als minimal.



**Abb. 4.3.5:** Hysteresekurven des recycelten Materials im Vergleich zu einem kommerziellen links: Magnetpulver; rechts: fertiger Magnet (Itoh et al., 2004, leicht verändert)

Itoh et al. untersuchten auch den Einfluss der Nickelbeschichtung der Magnete auf das Recyclingverfahren. Sie stellten fest, dass Nickel den Prozess kaum beeinflusst und ein Entfernen der Beschichtung vor dem Recycling nicht nötig ist. Des Weiteren wurden ca. 90 % der enthaltenen Sauerstoffverunreinigungen durch dieses Verfahren entfernt. Tabelle 4.3.1 zeigt die Eigenschaften der verschiedenen hergestellten Pulver im Vergleich zum Ausgangsmagneten. Die erhaltenen Werte zeigen laut Itoh et al., dass dieses Verfahren zum Recycling gesinterter Magnete geeignet ist.

**Tabelle 4.3.1:** Zusammensetzung der recycelten Magnetpulver und des ursprünglichen Magneten in wt% (Itoh et al., 2004)

Probe	Nd	Dy	Ni	Fe	B	C	O
Recyceltes Pulver a	23,7	2,42	3,00	66,1	0,91	0,05	0,06
Recyceltes Pulver b	25,3	2,63	2,78	64,8	0,91	0,05	0,08
Ursprünglicher Magnet	27,4	2,85	2,68	62,0	0,91	0,05	0,66

a: Zeit zwischen Schmelzen und Aufspritzen 10 s

b: Zeit zwischen Schmelzen und Aufspritzen 5 s

## 4.4 Recyclingverfahren mit Säuren und Basen

Die meist genannten Verfahren zum Recycling von SE sind Prozesse mit Säuren und Basen. Sie sind bereits aus der Gewinnung des Neodyms aus den Erzen bekannt. Deshalb liegt es nahe sie auch für das Recycling einzusetzen. Zwei Prozesse werden im Folgenden beschrieben. Weitere Verfahren sind bei den tatsächlich angewandten Verfahren zu finden (vgl. Abschnitt 4.7).

### 4.4.1 Recyclingverfahren mit Schwefelsäure

1993 entwickelten Lyman et al. ein Verfahren, dass Magnetproduktionsabfälle mit Hilfe von Schwefelsäure recycelt.

Lyman et al. ursprüngliche Idee war das selektive Oxidieren des Neodyms im Magnetabfall, während das Eisen in elementarer Form erhalten bleibt. Dies ist bei Wasserstoffatmosphäre und geeigneten Temperaturen möglich. Obwohl Lyman et al. eine gute selektive Oxidation erreichten, konnten  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  und Eisen nicht voneinander getrennt werden. Weder eine magnetische Abtrennung des Fe, noch eine Auswaschung mit Säuren erwies sich als geeignet.

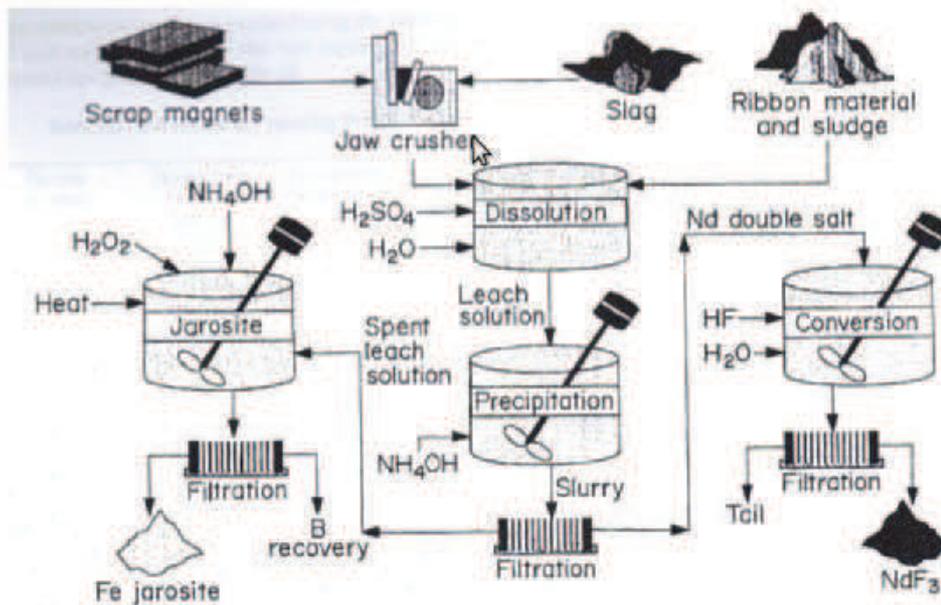


Abb. 4.4.1: Prozessschema des Recyclingverfahrens mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Lyman et al., 1993)

Das im Anschluss entwickelte Verfahren hatte damit das Ziel das Neodym direkt herauszuwaschen. Dazu erwiesen sich  $\text{HCl}$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  als geeignet. Weitere Untersuchungen wurden aus wirtschaftlichen Gründen mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durchgeführt. Abbildung 4.4.1 zeigt das Prozessschema. Abbildung 4.4.2 fasst die fünf Schritte des Verfahrens zusammen:

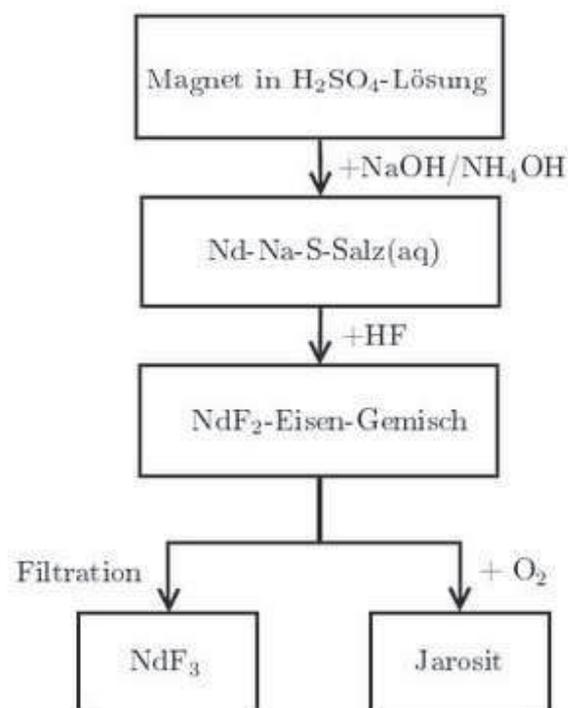
1. Die Magnetreste werden in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aufgelöst. Dazu ist ein Verhältnis von Säure zu Magnet von 2:1 am effektivsten. Eine Erhöhung der Temperatur ist nicht nötig. Mögliche Zusatzstoffe des Magneten, z.B. Aluminium werden ebenfalls gelöst. Diese sind im recycelten Endprodukt meist nicht erwünscht. Bei der Nutzung von  $\text{HCl}$  ist der Aluminiumanteil größer als bei  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .
2. Durch Zugabe einer weiteren Säure wird das Neodym als Oxalate oder Fluoride ausgefällt. Diese können anschließend in Reduktionsprozessen zur Herstellung von Magneten verwendet werden. Lyman et al. beschrieben, dass mit einer Calciumreduktion von  $\text{NdF}_3$  der beste Werkstoff gewonnen werden könnte. Durch Zugabe von  $\text{HF}$  kann  $\text{NdF}_3$  zwar direkt gefällt, aber durch seine Konsistenz anschließend nicht gefiltert werden. Direkte Zugabe von Oxalsäure beschrieben Lyman et al. als zu aufwendig und teuer.

Durch Zugabe von  $\text{NaOH}$  oder  $\text{NH}_4\text{OH}$  kann das Ausfällen eines Nd-Na-S-Zweifachsalzes erreicht werden. Diese lassen sich leicht filtern und im nächsten Schritt leicht zu  $\text{NdF}_3$  umsetzen.

3. Das Nd-Na-S-Zweifachsalz wurde ohne Verlust von Nd durch Zugabe von  $\text{HF}$  zu  $\text{NdF}_3$  umgesetzt. Dem Wasser muss unbedingt zuerst die  $\text{HF}$  und anschließend das Zweifachsalz zugefügt werden, um eine gute Filterbarkeit zu erreichen. Das beste Ergebnis ließ sich mit einem  $\text{HF}$ -Zweifachsalz-Verhältnis von 1:1,43 und einem  $\text{HF}$ -Wasser-Verhältnis von 1:10 erzielen. Durch Zugabe von Oxalsäure können auch Neodymoxalate gewonnen werden.

4. Aus der eisenreichen Lösung wird anschließend das Eisen als Jarosit entfernt. Bei 363 K wurde dazu sechs Stunden lang Sauerstoff geleitet, bis gelbliches Jarosit ausfiel. Diese kann nach weiterer Behandlung z. B. in der Bauindustrie weiter verwendet werden.
5. Auch die Rückgewinnung des Bors wurde untersucht. Dazu wurde der Jarositlösung Zinkpulver zugemischt. Das ausfallende Zinkborid kann z. B. als Brandschutzadditiv verwendet werden. Auch andere Salze wie Zinkfluorborid wurden gewonnen.

Lyman et al. führten sehr genaue Untersuchungen dieses Prozesses durch. So betrachteten sie z. B. die Einflüsse von Temperatur, Partikelgröße, Homogenität des Materials usw, die hier nicht weiter beschrieben werden. Insgesamt konnte eine Neodym-Rückgewinnungsrate von 80 % erreicht werden (Lyman et al., 1993).



**Abb. 4.4.2:** Schritte des Recyclingverfahrens mit Schwefelsäure (Lyman et al., 1993)

#### 4.4.2 Hydrothermale Behandlung

Für das Recycling durch hydrothermale Behandlung wurden nickelbeschichtete, gesinterte Magnete verwendet. Diese wurden mit verschiedenen Lösungen in einen dichten Fluorcarbonharz beschichteten Behälter gegeben. Von den getesteten Lösungen erwies sich eine Mischung aus Salzsäure (Konzentration 3 mol/l) und Oxalsäure (Konzentration 0,2 mol/l) als am besten geeignet. Die Salzsäure löst den Magneten auf, die Oxalsäure führt zur Fällung des unlöslichen Salzes  $\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Eine Temperatur von 383 K für sechs Stunden erwies sich als optimal. Das entstehende Salz kann bei 1073 K zu  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  oxidiert werden, welches ein Ausgangsstoff

für die Herstellung gesinterter Magnete ist (siehe Abschnitt 4.1). Mit diesem Verfahren konnten den Magneten 99 % des enthaltenen Neodyms entzogen werden, das gewonnene  $\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  erreichte eine Reinheit von 99,8 % (Itakura et al., 2005).

## 4.5 Extraktion

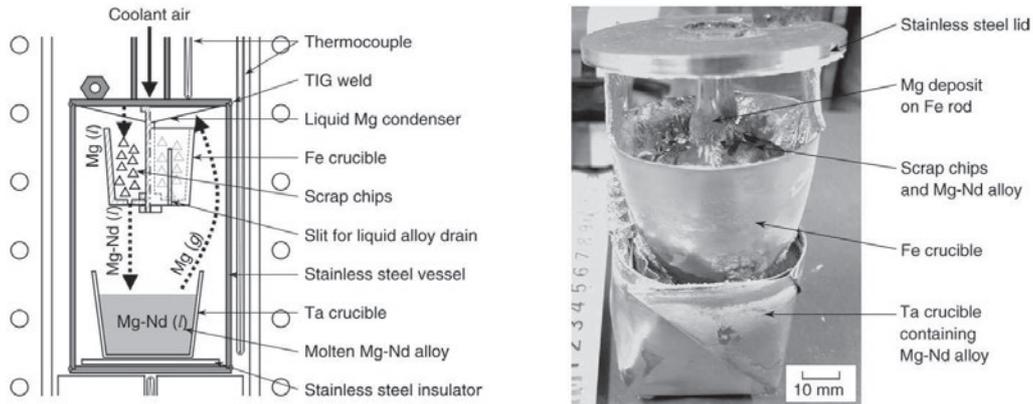
„Extraktion bedeutet Herauslösen eines reinen Stoffes aus einem homogenen oder heterogenen Gemisch“ (Mortimer et al., 2003). Dazu wird ein Trägerstrom, in dem sich der Analyt befindet mit einem Lösungsmittel in Kontakt gebracht. Das Lösungsmittel sollte unlöslich mit dem Trägerstrom sein, aber den/die Analyten besser lösen als der Trägerstrom. Um den Trennerfolg einer Extraktion zu steigern sind Mehrfachextraktionen oder unterstützende Einflüsse wie der Einsatz von Mikrowellenstrahlung möglich (Gey, 2008). Im Folgenden werden Extraktionsverfahren, die zur Extraktion von Neodym geeignet sind genauer beschrieben.

### 4.5.1 Extraktion durch flüssige Metalle

Aus der Herstellung und den tatsächlich angewandten Verfahren (vgl. Abschnitt 4.7) sind vor allem Prozesse mit Säuren und Basen bekannt. Da diese oft erhebliche Mengen umweltschädliche Abfälle produzieren, wurde nach einem alternativen Verfahren gesucht (Takeda et al., 2005). Bei SE ist hierfür z. B. eine Extraktion mit flüssigen Metallen möglich. Verschiedene Prozesse dazu werden im Anschluss beschrieben.

#### 4.5.1.1 Extraktion mit Magnesium

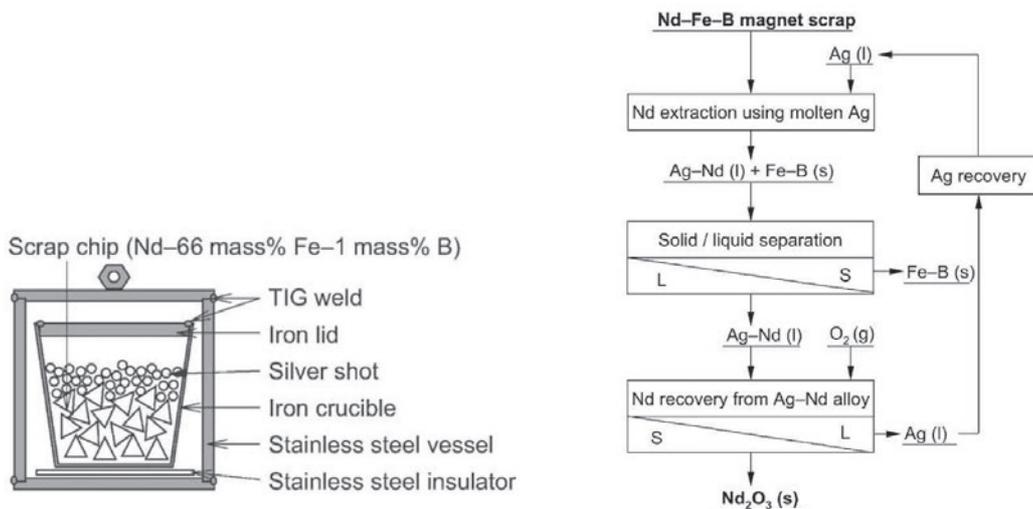
Takeda et al. führten 2005 Versuche mit flüssigem Magnesium durch. Abbildung 4.5.1 zeigt den Versuchsaufbau. Er besteht aus einem Stahlbehälter, in dem sich oben ein Eisen- und unten ein Tantalbehälter befindet. In den Eisenbehälter werden Magnetspäne und Bruchstücke der Produktion und in den Tantalbehälter Magnesiumstücke eingefüllt. Anschließend wird der Stahlbehälter unten beheizt (1073-1299 K) und oben mit Luft gekühlt (955-1207 K). Die Magnesiumstücke im Tantalbehälter schmelzen und verdampfen schließlich. Der aufsteigende Magnesiumdampf kondensiert oben durch die Kühlung und tropft in den Eisenbehälter, umfließt die Magnetstücke und extrahiert das enthaltene Neodym. Die entstehende Magnesium-Neodym-Verbindung tropft durch einen kleinen Schlitz an der Unterseite des Eisenbehälters nach unten in den Tantalbehälter (Abbildung 4.5.1 gestrichelter Pfeil nach unten). Aufgrund der unterschiedlichen Dampfdrücke von Neodym und Magnesium verdampft nur das Magnesium erneut und extrahiert weiteres Neodym (Abbildung 4.5.1 gestrichelter Pfeil nach oben). Somit reichert sich das Neodym im Tantalbehälter an. Takeda et al. erreichten eine Massenkonzentration von 22-74 % Neodym. Die Nd-Massenkonzentration in den Magnetstücken sank von 31,2 % auf unter 1 %. Innerhalb von 24 Stunden und bei 1273 K extrahierten Takeda et al. 95 % des ursprünglich enthaltenen Neodyms. Durch Erhöhung der Temperaturdifferenz im Stahlbehälter und der eingesetzten Magnesiummasse erreichten sie sogar eine 99 %ige Extraktion. Der genaue Zusammenhang zwischen Temperatur und Neodymextraktion konnte jedoch nicht ermittelt werden. Zum Beenden des Versuches wurde der Stahlbehälter herunter gekühlt und die Neodym-Magnesium-Verbindung mittels Vakuumdestillation voneinander getrennt. Dabei entstanden Neodym und Magnesium mit einer Reinheit von 98 % bzw. 99 %.



**Abb. 4.5.1:** Extraktion mit Magnesium  
links: Versuchsaufbau; rechts: Versuchsausrüstung

#### 4.5.1.2 Neodymextraktion durch geschmolzenes Silber

Takeda et al. (2004) führten Extraktionsversuche mit geschmolzenem Silber durch. Abbildung 4.5.2 stellt den Versuchsaufbau und den Prozessablauf dar, der aus drei Schritten besteht. Der erste Schritt ist die Extraktion mit geschmolzenem Silber, die bei 1273 - 1573 K für 4 - 72 Stunden in einem dichten Eisenbehälter stattfindet. Bei der Extraktion entstehen Ag-Nd (l) und Fe-B (s), die im zweiten Schritt voneinander getrennt werden. Das gewonnene Fe-B besteht fast ausschließlich aus Eisen, das Ag-Nd zu 50 % aus Neodym. Anschließend kann das Neodym durch Oxidation als  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  gewonnen werden. Durch die gute Mischbarkeit von Silber und  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  ist das Trennen der beiden Stoffe schwierig. Takeda et al. gelang es jedoch  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  zu gewinnen, das zu 97 % aus Nd besteht. Leichte Verunreinigungen mit Al, Si und Ag waren messbar (Takeda et al., 2004).



**Abb. 4.5.2:** Neodym-Extraktion mit flüssigem Silber (Takeda et al., 2004)  
links: Versuchsaufbau; rechts: Versuchsschema

## 4.5.2 Selektive Chlorierung von Seltenen Erden durch Extraktion

Durch die hohe Reaktionsfreudigkeit der SE ist eine selektive Chlorierung zur Trennung möglich. Durch unterschiedliche chemische Eigenschaften können die SE-Chloride und das nicht chlorierte Eisen voneinander getrennt werden (Uda, 2007). Im Folgenden werden verschiedene Prozesse dazu beschrieben. Aus den gewonnen Chloriden lassen sich anschließend nutzbare SE-Verbindungen oder reine SE-Metalle gewinnen (vgl. Abschnitt 4.5.2.4).

### 4.5.2.1 Extraktion mit $\text{NH}_4\text{Cl}$

Für die Versuche von Itoh et al. (2008) wurden gesinterte NdFeB-Magnete zermahlen und ein Gramm des Pulvers mit einem Gramm  $\text{NH}_4\text{Cl}$  gemischt. Nach drei bis zwölf Stunden bei 523-623 K wurden die entstanden SE-Chloride mit Wasser heraus gewaschen. Die Rückgewinnungsraten der unterschiedlichen Bedingungen zeigt Tabelle 4.5.1. Bei zu niedrigen Temperaturen kommt es zu einer unvollständigen Zersetzung des  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , bei zu hohen zum Verdampfen, sodass in beiden Fällen keine Chlorierung der SE stattfinden kann. Die Prozesszeit beeinflusst die Rückgewinnungsrate kaum. Das beste Ergebnis von 90 % konnte bei 623 K für drei Stunden durch den Einsatz der doppelten Menge  $\text{NH}_4\text{Cl}$  erreicht werden. Itoh et al. untersuchten außerdem die Einsatzmöglichkeiten des gewonnenen Eisens und stellten fest, dass es als Absorber für elektromagnetische Wellen eingesetzt werden kann.

**Tabelle 4.5.1:** SE-Rückgewinnungsrate bei verschiedenen Versuchsbedingungen (Itoh et al., 2008)

Versuchsbedingung Temperatur, Verweilzeit	SE-Rückgewinnungsrate [%]
573K, 3h	87
573K, 12h	86
623K, 3h	66
623K, 3h <sup>1</sup>	90
523K, 3h	73

<sup>1</sup>Doppelte Menge  $\text{NH}_4\text{Cl}$

### 4.5.2.2 Extraktion mit $\text{FeCl}_2$

Uda beschrieb 2007 ein Verfahren bei dem mit flüssigen  $\text{FeCl}_2$  dem Magnetschlamm Neodym entzogen wird. Abbildung 4.5.3 zeigt die Versuchsanlage.

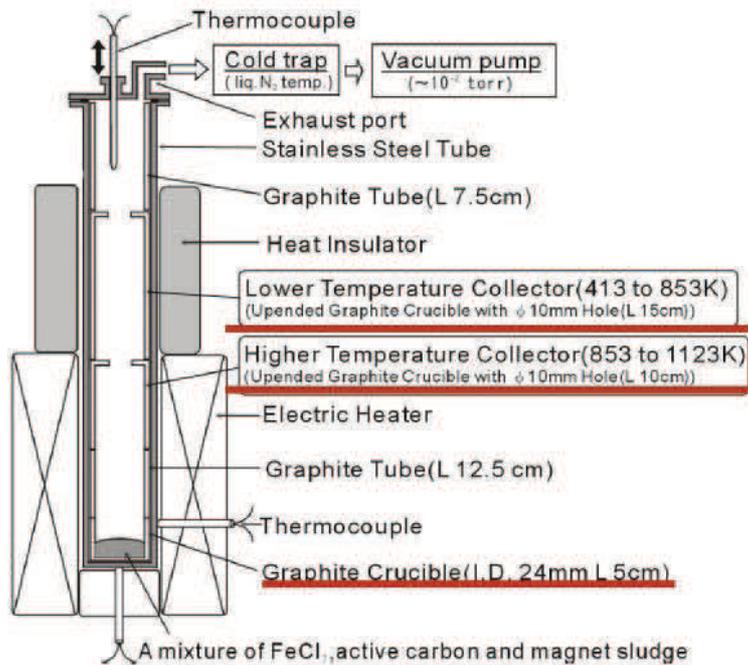


Abb. 4.5.3: Versuchsanlage FeCl-Extraktion (Uda, 2007)

In die Apparatur werden Magnetschlamm, Aktivkohle und FeCl<sub>2</sub> gegeben. Für zwölf Stunden wird eine Temperatur von 1073 K unter Argon-Atmosphäre gehalten. Während dieser Zeit findet die Metallsalzextraktion statt: Das Neodym reagiert mit dem FeCl<sub>2</sub> zu NdCl<sub>3</sub>. Durch die zugegebene Aktivkohle wird dabei sowohl elementares, als auch oxidiertes Neodym erfasst, wie die unten stehenden Reaktionsschemen zeigen. (Diese Schemen sind von Prof. Uda übernommen, sie zeigen nur den generellen Ablauf, es sind keine chem. Reaktionsgleichungen). Anschließend wird eine Destillation bei 1273 K durchgeführt. Dabei setzt sich das Eisen im „lower temperature collector“ und Neodym im „higher temperature collector“ ab, da der Dampfdruck von FeCl<sub>2</sub> drei Größenordnungen kleiner ist als der der Neodymchloride (Uda, 2007). Laut Uda gelang es mit diesem Prozess 96 % des ursprünglich enthaltenen Neodyms zu extrahieren. 99 % davon ließen sich im „higher temperature collector“ als Neodymchlorid getrennt abführen. Dieser Prozess ist ebenso für andere SE möglich und soll für gesinterte und kunststoffgebundene Magnete anwendbar sein. Das Epoxyd könnte dann als Kohlenstoffquelle dienen (Uda, 2007).



#### 4.5.2.3 Extraktion mit MgCl<sub>2</sub>

Shirayama et al. beschrieben 2008 ein Verfahren mit MgCl<sub>2</sub> als Extraktionsmittel. Abbildung 4.5.4 zeigt den Versuchsaufbau und den grundsätzlichen Ablauf des Prozesses. Der im roten Kasten dargestellte Teil wurde von Shirayama et al. experimentell untersucht. Der untere Teil ist die geplante Fortsetzung des Prozesses, der jedoch noch nicht erprobt wurde.

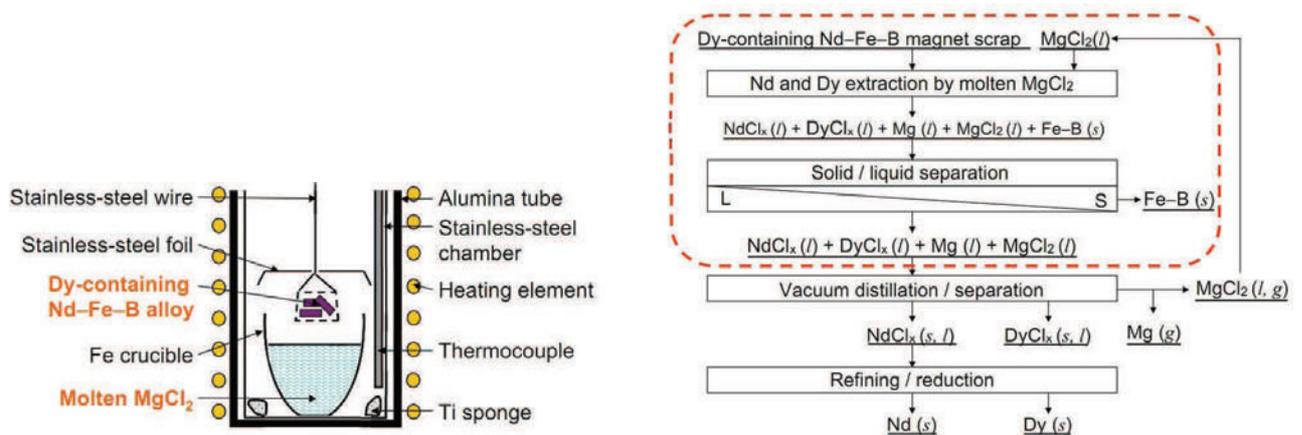


Abb. 4.5.4:  $\text{MgCl}_2$ -Extraktion (Shirayama et al., 2008)  
links: Versuchsaufbau, rechts: Ablaufschema

Die Magneten (fest) werden in einem Korb in das flüssige  $\text{MgCl}_2$  gebracht. Nd und Dy sind in der  $\text{MgCl}_2$ -Phase löslich und gehen in diese Phase über. Durch chemische Reaktion entstehen  $\text{NdCl}_x$ ,  $\text{DyCl}_x$  und flüssiges Magnesium. Der Eisen-Bor-Rest der Magnete bleibt in fester Form zurück. Wie der Versuchsaufbau zeigt, kann durch einfaches Herausziehen des Korbes, in dem die Magnete liegen, eine fest-flüssig Trennung erreicht werden. 90 % des ursprünglich enthaltenen Neodyms waren nach zwölf Stunden aus den Magneten gelöst. 87 % des Neodyms ließen sich im Extraktionsmittel als  $\text{NdCl}_3$  nachweisen.

#### 4.5.2.4 Prozesse zur Rückgewinnung von Nd aus $\text{NdCl}_3$

In den beschriebenen Prozessen entsteht  $\text{NdCl}_x$ . Mit Hilfe weiterer Prozessschritte kann hieraus auch reines Neodym gewonnen werden:

- In der klassischen Gewinnung von Neodym wird aus Monazit und Bastnäsit  $\text{NdCl}_3$  gewonnen, das anschließend über Schmelzflusselektrolyse oder über eine sich verzehrende Elektrode zu reinem Nd verarbeitet wird (Dittmeyer, 2006).
- Oakdene Hollins (2010) beschreiben, dass SE-Chloride über die Reaktion mit Wasser zu ihren Oxiden umgewandelt und anschließend zu Elementen reduziert werden können. Das entsprechende Reduktionsverfahren ist ebenfalls aus der Herstellung der SE bekannt. Dort wird z. B. aus Neodymoxid mittels calciothermischer Reduktion reines Neodym gewonnen (Dittmeyer, 2006).
- Shirayama et al. (2008) führten selber keine Experimente durch, schlugen aber eine Destillation vor, um die Salze von der Magnesiumphase abzutrennen. Anschließend könnte eine Raffination zum Erhalt der Elemente durchgeführt werden (siehe Abb. 4.5.4, rechts)
- Yamamura et al. testeten 2004 eine Elektrolyse der Chloride zur Gewinnung der Elemente, stellen aber fest, dass ein solches Verfahren für Neodym, durch störende Reaktionen zwischen  $\text{Nd}^{3+}$  und  $\text{Nd}^{2+}$  Ionen, nicht geeignet ist.

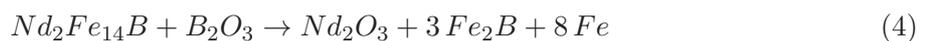
### 4.5.3 Glass slag Verfahren

Saito et al. (2002) entwickelten ein weiteres Extraktionsverfahren, das „glass slag method“ genannt wird. Sie stellten durch Induktionsschmelzen selber eine NdFeB-Legierung für ihre Versuche her. Ein Stück der Legierung wurde mit Bortrioxid in einen Behälter gegeben, auf die Schmelztemperatur des  $\text{BO}_3$  erhitzt und unter Argon-Atmosphäre wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Legierung war vollkommen von  $\text{BO}_3$  umgeben und wurde auf 1650 K erhitzt und erneut unter Argon-Atmosphäre abgekühlt.

**Tabelle 4.5.2:** Zusammensetzung der Magnetlegierung (a) und des Bortrioxides (b) (Saito et al., 2002)

	Nd wt.%	Fe wt.%	B wt.%
a) NdFeB - Legierung			
Ausgangslegierung	25,50	72,61	1,08
Legierung nach glass slag Verfahren	0,01	95,86	3,82
b) Bortrioxid			
Bortrioxid	0,01	0,02	28,12
Bortrioxid nach glass slag Verfahren	25,80	0,23	0,06

Analysen zeigten, dass die Legierung nach dem Verfahren nur noch 0,01 wt% Neodym enthielt, während der Neodymgehalt des  $\text{BO}_3$  auf über 25 wt% gestiegen war, wie Tabelle 4.5.2 zeigt. Saito et al. schlossen daraus, dass Neodym mit Hilfe von  $\text{BO}_3$  extrahiert werden kann, und erklärten die Reaktion mit der unten stehenden Gleichung. Insgesamt bewerteten sie die „glass slag“-Methode als geeignet für die Abtrennung von Neodym aus NdFeB-Legierungen, räumten jedoch ein, dass eine anschließende Rückgewinnung des Neodyms aus dem Bortrioxid zwar möglich, jedoch ökonomisch nicht sinnvoll sei.



## 4.6 Weitere Verfahren

Die bisher beschriebenen Verfahren beinhalten verschiedene Nachteile: Sie belasten die Umwelt durch anfallende Säuren und Basen (Takeda et al., 2005) oder sind teuer in der Umsetzung, wie die Extraktionsverfahren mit Metallen (Palmieri et al., 2000). Bisher wird keines der Verfahren wirtschaftlich genutzt, was die Betrachtung anderer, unkonventioneller Verfahren ebenfalls interessant macht. Im Anschluss werden ein biologisches Verfahren und ein Chromatographie ähnlicher Prozess zur Rückgewinnung von SE vorgestellt.

### 4.6.1 Neodym-Biosorption aus sauren Lösungen

Biosorption ist die Fähigkeit lebender und toter Biomasse organische und anorganische Stoffe aus Lösungen zu binden und zu konzentrieren. Solche Prozesse sind bereits für Schwermetalle, Edelmetalle und radioaktive Prozesse bekannt (Palmieri et al., 2000). Der genaue Ablauf der Biosorption hängt von den beteiligten Metallionen und Mikroorganismen ab. Physikalisch-chemische Reaktionen wie Adsorption, Ionenaustausch, Chelation und Mikro-Fällungen laufen ab (Palmieri et al., 2000).

Palmieri et al. führten 2000 eine Biosorption für Neodym mit drei verschiedenen Organismen durch. Es wurden die **Pilze** *Neurospora* sp., *Humicola* sp., *Penicillium* sp. und *Rhizopus* sp., sowie zwei **Hefen** (Bäckerhefe und *Saccharomyces*) und die **Mikroalgen** *Ankistrodesmus gracilis*, *Ankistrodesmus densus*, *Monoraphidium* sp. und *Chlorella minutissima* untersucht. Abbildung 4.6.1 zeigt die Biosorptionsraten der drei Gruppen exemplarisch an je einem Organismus. Zusätzlich wurde Aktivkohle für Vergleichswerte verwendet. Es ist deutlich zu erkennen, dass nur die Mikroalgen für die Biosorption von Neodym geeignet sind. Deshalb wird im Folgenden nur dieser Versuch beschrieben.

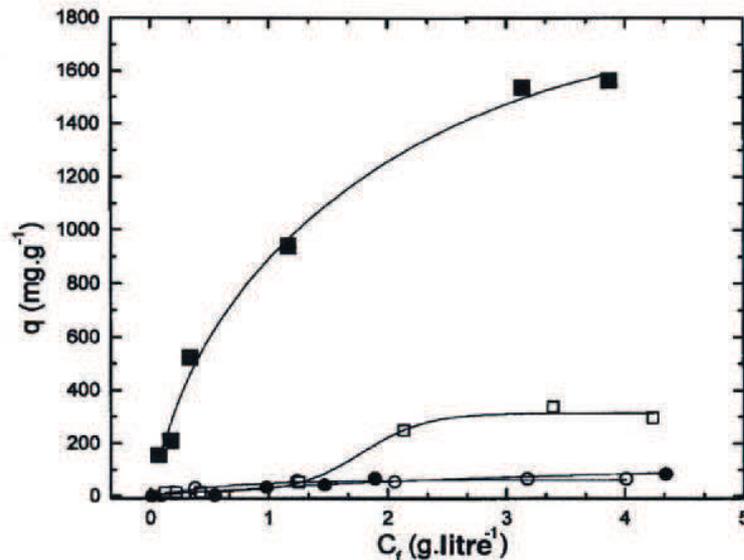


Abb. 4.6.1: Biosorption verschiedener Organismen in Abhängigkeit vom Nd-Gehalt der Lösung (Palmieri et al., 2000)

■ Mikroalge *Monoraphidium* sp.      ● Pilz *penicilium* sp.  
 □ Bäckerhefe                                      ○ Aktivkohle

Für die Versuche wurde mit HCl aus  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  eine Neodymlösung hergestellt, die 8,71 g Nd/l bei pH 1 enthielt. In einer solchen Lösung liegt Neodym als dreifach positives Ion vor. So kann es mit negativ geladenen Gruppen der Biomasse reagieren. Da in diesem Versuch tote Biomasse verwendet wird, geschieht der Transport der Neodymionen über passive Transportmechanismen, wie z.B. Diffusion. An der Zellwand der Biomasse können die Neodymionen mit Carboxyl-, Phosphat-, Amino-, Sulphat- oder Hydroxylgruppen Bindungen eingehen und somit adsorbiert werden (Palmieri et al., 2000).

Die Nd-Lösung und die Algen wurden bei 303 K für 24 Stunden in einen Rotations-Shaker gegeben. Nach 2, 16 und 24 Stunden wurden Proben entnommen. Nach ca. zwei Stunden ist bei Neodym das Gleichgewicht der Reaktion erreicht und die maximal mögliche Menge Neodym gebunden. Tabelle 4.6.1 zeigt die Neodymaufnahme für verschiedene Algenarten, *A. gracilis* erwies sich als am geeignetsten. Die aufgenommene Menge Nd hängt von der Gleichgewichtskonzentration ab. Abbildung 4.6.1 zeigt die Neodymaufnahme in Abhängigkeit von der Neodymkonzentration in der Lösung. Algen bei hohen Neodymkonzentration in der Lösung erwiesen sich als am effizientesten (Palmieri et al., 2000).

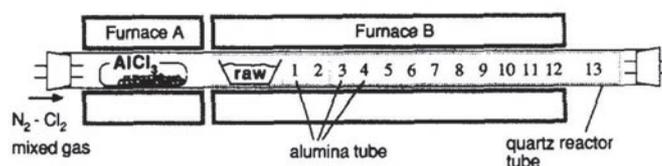
**Tabelle 4.6.1:** Neodymaufnahme der Mikroalgen bei pH 1,5 und einer Nd-Konzentration von 0,4 g/l (Palmieri et al., 2000)

Mikroorganismus	Organismus-Masse g/l	Nd-Aufnahme mg/g		
		2 h	16 h	24 h
A. gracilis	0,44	142,76	141,93	143,35
A. denus	0,44	107,07	105,87	107,14
Monoraphidium sp.	0,46	136,55	137,03	136,72
C. minutissima	0,46	102,41	101,56	102,60

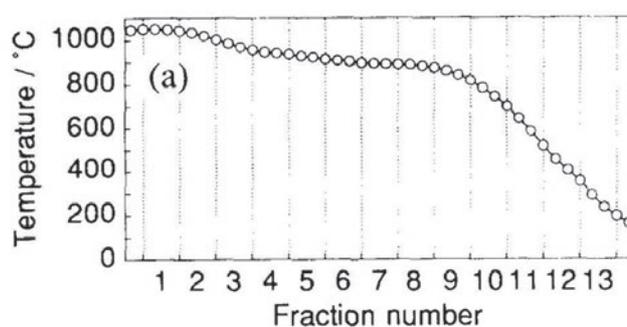
#### 4.6.2 Verfahren mit chemischem Dampftransport

Murase et al. (1994) untersuchten ein Verfahren, dessen Grundprinzip bisher aus der Chromatographie in der analytischen Chemie bekannt ist. Es wird CVT, „chemical vapor transportation“ genannt.

Als Ausgangsstoff diente Magnetschlamm, der zunächst unter Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet wird. Der verwendete Versuchsapparat besteht aus einem Quarzrohr, umgeben von zwei aufeinander folgende Öfen, siehe Abbildung 4.6.2. Ofen B besteht aus acht unabhängigen Heizzonen, mit denen ein genaues Temperaturgefälle einstellbar ist, dessen Verlauf in Abbildung 4.6.3 dargestellt ist. An die heißeste Stelle im Ofen (ca. 1323 K) wurde ein Schiffchen mit Magnetschlamm gelegt. Eine mit Aluminiumchlorid gefüllte Ampulle wurde in Ofen A platziert, der auf 353 - 473 K geheizt wurde. Durch das Quarzrohr wurde ein  $N_2/Cl_2$ -Trägergasgemisch geleitet.



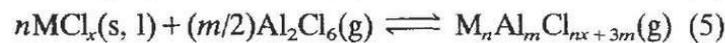
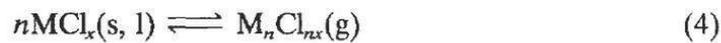
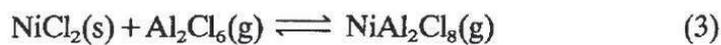
**Abb. 4.6.2:** CVT-Verfahren, Versuchsapparatur (Murase et al., 1994)



**Abb. 4.6.3:** CVT-Verfahren, Temperaturverlauf in Ofen B (Murase et al., 1994)

Die Gleichungen 1-3 in Abbildung 4.6.4 zeigen die anschließende Reaktion. Das Aluminiumchlorid wird gasförmig und chloriert mit dem Trägergas das Magnetmaterial. Die entstehenden Chloride sublimieren (siehe Reaktionsgleichung 4 und 5 in Abbildung 4.6.4) und werden vom Trägerstrom entlang des Temperaturgefälles transportiert. Je nach Zusammensetzung resublimieren die Metallchloride an unterschiedlichen Temperaturpunkten im Rohr. Nach sechs Stunden wurde der Versuch beendet und 13 Aluminiumröhren, die sich im Grafitrohr befinden (siehe Abb. 4.6.2) entnommen. Die 13 Proben („fractions“) konnten so getrennt voneinander entnommen und analysiert werden.

Die SE-Chloride fanden sich vor allem in Fraktion drei, wie Abbildung 4.6.5 zeigt. Die Reinheit betrug 98 mol%. Neodym- und Dysprosiumchlorid befanden sich stets zusammen in einer Probe, wobei der Neodymanteil mit der Absetzungstemperatur der Fraktion stieg. Murase et al. vermuteten, dass sich die beiden Stoffe durch einen anderen Apparataufbau besser trennen lassen. Sie machten jedoch darauf aufmerksam, dass eine Trennung nicht nötig ist, wenn das Produkt zur Herstellung von Magneten wieder verwendet werden soll.

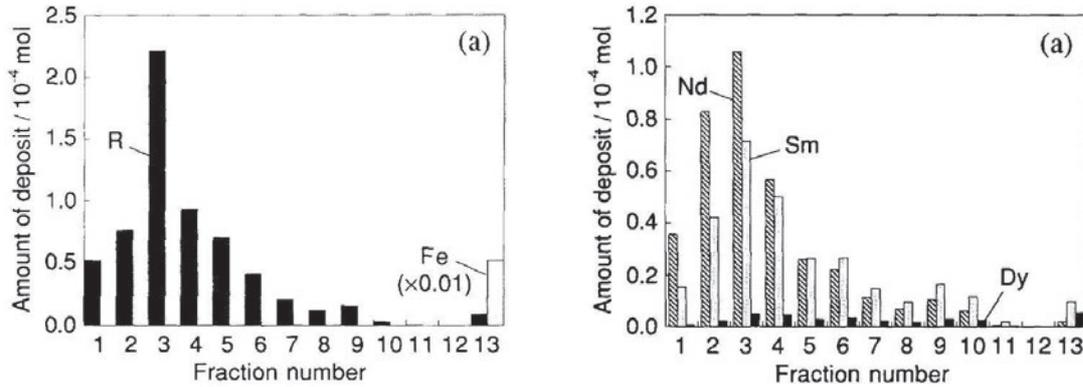


**Abb. 4.6.4:** Reaktionsgleichungen des CVT-Verfahrens (Murase et al., 1995)

1-3: Chlorierung der Seltenen Erdmetalle (M=Metall, R=Seltene Erde)

4-5: Sublimation der Chloride

Murase et al. führten abschließend einen Versuch zur Rückgewinnung von SE aus realem Abfallschlamm durch. Dieser entsteht aus den Spänen und Bruchstücken verschiedener Materialien, sodass er oft eine sehr heterogene Zusammensetzung aufweist. Die Analysen zeigten, dass alle SE-Chloride gemeinsam zurückgewonnen werden, wobei der Neodymanteil auch hier in den heißeren Fraktionen höher ist, siehe Abbildung 4.6.5. Insgesamt bewerteten Murase et al. das Verfahren als geeignet für die Rückgewinnung von SE und anderen Metallen wie Nickel oder Kobalt.



**Abb. 4.6.5:** Verteilung der Seltenen Erdchloride auf die Fraktionen (Murase et al., 1995)  
links: aus NdFeB-Schlamm; rechts: aus Mischschlamm

## 4.7 Tatsächlich angewandte Recyclingverfahren

In diesem Abschnitt werden Recyclingverfahren beschrieben, die durch Magnethersteller patentiert sind. Es handelt sich um produktionsinternes Recycling von Magnetsplittern und -resten aus der Herstellung. Laut Stephenson (2011) betreiben Showa Denko, Hitachi, Shin-Etsu und Mitsubishi entsprechende Anlagen. Die recycelte Menge ist jedoch gering, laut UNEP (2011) werden weltweit unter 1 % des verwendeten Nd recycelt.

Insgesamt wurde nur ein Verfahren für ein „post-consumer-Recycling“ beschrieben. Es wurde von Hitachi entwickelt und wird in Abschnitt 4.7.6 erläutert. Auch Shin-Etsu plant ein Verfahren für Magnete aus Lüftern. Mitsubishi begann Recherchen zu den Recyclingkosten von Neodym aus Waschmaschinen und Lüftern (Stephenson, 2011). Entsprechende Patente konnten nicht gefunden werden.

### 4.7.1 Shin Etsu - Mischen von Spänen und neuem Magnetmaterial

Hirota et al. (2005) patentierten für Shin-Etsu ein Verfahren bei dem durch Mischen von reinen Legierungen und Magnetspänen neue Magnete hergestellt werden. Eisen, Kobalt, Eisenbor und Aluminum werden in einen Ofen gegeben und unter Argon-Atmosphäre bei 1823 K zum Schmelzen gebracht. Dann werden Nd, Dy und die Magnetsplitter dazugegeben. Gleichzeitig wird NdF<sub>3</sub> als Flussmittel hinzugefügt. Der gebildete Ingot wird zu Pulver zermahlen und unter Einfluss eines Magnetfeldes bei 1823 K zu einem neuen Magneten geformt und analysiert. Tabelle 4.7.1 zeigt die Versuchsergebnisse, mit verschiedenen Anteilen NdF<sub>3</sub>.

**Tabelle 4.7.1:** Qualität der recycelten Magnete, bei unterschiedlichen Flussmittel-Konzentrationen (Hirota et al., 2005)

Magnetspäne %	NdF <sub>3</sub> %	B <sub>r</sub> <sup>40</sup> T	H <sub>c</sub> <sup>41</sup> A/m	BH <sub>max</sub> <sup>42</sup> KJ/m <sup>3</sup>
0,0	0	1,345	994,713	341,85
5,0	10	1,348	986,755	341,85
5,0	40	1,325	867,389	325,95

2009 patentierten Takayuki et al. ein weiteres Verfahren für Shin-Etsu. Eine Graphit-Elektrode als Kathode und eine Molybdän-Elektrode als Anode werden zum Schmelzen von Magnetresten verwendet. Als Elektrolytbad dient eine Mischung aus NdF<sub>3</sub>, DyF<sub>3</sub>, LiF und BaF. Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurden kontinuierlich hinzugefügt. Die Elektroden werden mit 8000 A und 12,5 V betrieben. Die entstehende Legierung wird mit Rohmaterial und Sinterzusätzen gemischt und zermahlen. Aus dem Pulver wird ein gesinteter Magnet hergestellt. Laut Takayuki et al. (2009) wurden mit Recyclinganteil von 16,6 % und 25 % Magnete produziert, die mit einem herkömmlich hergestellten vergleichbar sind.

Laut Stephenson (2011) plant Shin-Etsu Neodym aus Lüftern als Magnete zu recyceln und damit das erste Unternehmen Japans zu werden, das ein „post-consumer“-Recycling betreibt. Ein eigenes Patent hierfür konnte nicht gefunden werden, sodass auch für dieses Recycling die Nutzung des beschriebenen Verfahrens denkbar ist.

#### 4.7.2 Showa Denko - Mischen von Spänen und neuem Magnetmaterial

Showa Denko besitzt ebenfalls ein Patent zum Mischen von recycelten und neu hergestelltem Magnetpulver, entwickelt von Hirose et al. (2000). Das Verfahren ist dem von Shin Etsu ähnlich, es wird jedoch ein Lichtbogenplasmabrenner zum Erschmelzen eines Barrens verwendet. Dieser wird anschließend mit reiner Magnetlegierung gemischt. Durch die Behandlung bei 1823 K für ca. 15 Minuten im Lichtbogenplasmabrenner werden Verunreinigungen wie Sauerstoff reduziert. Bei der Durchführung eigener Versuche erreichten Hirose et al. als bestes Ergebnis einen Sauerstoffgehalt von 0,018 %. Insgesamt ließen sich 86,5 % der Magnetabfälle schmelzen und damit recyceln.

#### 4.7.3 Pure Etch Company - Recycling mit Säuren und Basen ohne Abfälle

1994 patentierte Greenberg für die Pure-Etch Comapny zwei Verfahren zur Gewinnung von Nd-Fluorid aus Magnetresten. Greenberg betont, dass bei diesen Verfahren trotz des Einsatzes von Säuren und Basen keine umweltbelastenden Abfälle entstehen, da alle Komponenten wieder in den Prozess zurück geführt werden. Das erste Verfahren beschreibt das Recycling von Neodym aus Magnetspänen, das zweite aus Magnetschlamm.

<sup>40</sup>B<sub>r</sub> = Remanenzflussdichte, nach entfernen des äußeren Magnetfeldes bleibt eine Restmagnetisierung, genannt Remanenz, zurück. Die Stärke dieser Restmagnetisierung kann über die Remanenzflussdichte angegeben werden, sie ist in der Hystereseurve bei einer Koerzitivfeldstärke von 0 ablesbar (Czichos et al., 2008).

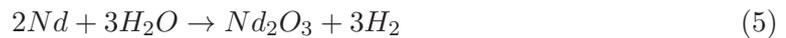
<sup>41</sup>H<sub>c</sub> = Koerzitivfeldstärke, durch Anlegen eines entgegengerichteten, äußeren Magnetfeldes mit Koerzitivfeldstärke wird der Magnet komplette entmagnetisiert. Hier: iH<sub>c</sub> Feldstärke bei der die Polarisation Null wird (Czichos et al., 2008).

<sup>42</sup>BH<sub>max</sub> = maximale magnetische Energiedichte, Produkt aus Feldstärke und Flussdichte, magnetische Energie pro Volumen (Hering et al., 2012)

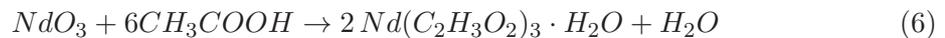
## 1. Neodymrecycling aus Magnetspänen

Das Verfahren zur Gewinnung von Neodym aus Magnetspänen besteht aus zwölf Schritten, die von Greenberg wie folgt beschrieben werden:

1. Die Magnetspäne werden unter Zugabe von NaOH gemahlen. Die Oberfläche der Späne reagiert mit NaOH entsprechend der unten aufgeführten Reaktionsgleichung. Durch das Mahlen wird stetig neue Oberfläche freigesetzt, sodass der gesamte Span zu  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  umgesetzt werden kann. Die NaOH-Lauge wird nicht verbraucht, sondern ermöglicht nur die ablaufende Reaktion. Greenberg betont, dass somit kein Abfall entsteht. Ergebnis dieses Behandlungsschrittes ist ein Gemisch aus  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , Fe und NaOH.



2. Durch seine ferromagnetischen Eigenschaften kann das Eisen durch einen Magnetabscheider aus der Lösung entfernt werden.  $\text{NdO}_3$ , NaOH und  $\text{FeO}_3$  bleiben zurück.
3. Die Natronlauge wird abgefiltert und kann laut Greenberg bis zu sechsmal wieder verwendet werden.
4. Dem gewonnenen Gemisch aus  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  wird  $\text{CH}_3\text{COOH}$  zugefügt um die beiden Komponenten voneinander zu trennen. Die entsprechende Reaktionsgleichung ist unten abgebildet. Greenberg bezeichnete diesen Schritt als den wichtigsten im gesamten Prozess. Das  $\text{Nd}(\text{CH}_3\text{O}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  reagiert jedoch nicht vollständig, ca. 10% bleiben in der eisenreichen Lösung zurück.



5. Anschließend wird das  $\text{FeO}_3$  durch Filtration abgetrennt.
6. Durch Verdampfen wird das Neodymacetat vom Eisenacetat, das in der Lösung bleibt, getrennt.
7. Durch Zugabe von HF reagiert das gewonnene Neodymacetat zu Neodymfluorid, wie diese Reaktionsgleichung zeigt.



8. Durch Filtration kann das  $\text{NdF}_3$  gewonnen werden. Die zurückbleibende  $\text{CH}_2\text{COOH}$  kann in Schritt 4 weiter verwendet werden.
9. Anschließend wird das gewonnene  $\text{NdF}_3$  in der Mikrowelle getrocknet, bis ein Feuchtigkeit von unter drei Prozent erreicht wird.
10. Der in der Lösung zurück gebliebene Anteil  $\text{Nd}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (vgl. Schritt 4) kann durch Zugabe von Oxalsäure gewonnen werden. Die ablaufende Reaktion zeigt folgende Gleichung:



11. Durch Filtration wird das Eisenacetat von der Lösung getrennt. Es kann als Ausgangsstoff für andere Prozesse genutzt werden und stellt somit keinen Abfall dar.

12. Im letzten Schritt werden die Schritte 7 bis 9 für das gewonnene  $\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  wiederholt, um  $\text{NdF}_3$  zu erhalten. Die Oxalsäure kann im Schritt 10 wieder verwendet werden.



## 2. Neodymrecycling aus Magnetschlamm

Der Prozess zur Gewinnung von  $\text{NdF}_3$  aus Magnetschlamm besteht aus fünf Schritten, die von Greenberg folgendermaßen beschrieben werden:

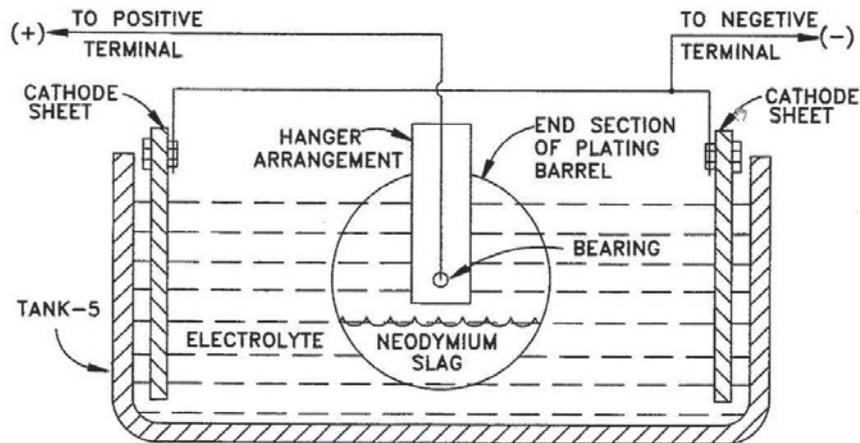
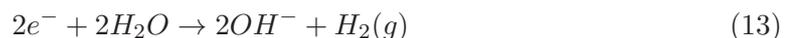


Abb. 4.7.1: Aufbau des Elektrolyse-Apparates (Greenberg 1994)

1. Der erste Schritt des Prozesses ist eine Elektrolyse, deren Aufbau in Abbildung 4.7.1 zu sehen ist. Als Anode wird eine Galvanisiertrummel (engl. plating barrel) genutzt, in die der Magnetschlamm gegeben wird. Als Kathode dienen zwei Trennplatten in einem Elektrolytbad aus Sulfamin ( $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ ) bei pH 2,7. Durch das Anschließen an eine Gleichstromquelle lagert sich das Eisen des Schlammes an der Kathode ab, während sich das Neodym in der Elektrolytlösung anreichert. Durch die Elektrolyse von Wasser entweicht Wasserstoff, sodass der pH-Wert steigt. Bei einem Wert von pH 3,2 wird der Prozess beendet. Folgende Reaktionen laufen ab:



2. Die Elektrolytflüssigkeit wird gefiltert.
3. Im nächsten Schritt wird der Lösung HF zugefügt, bis pH 2,7 erreicht wird. So bildet sich  $\text{NdF}_3$ .
4. Durch eine Filterpresse wird das  $\text{NdF}_3$  abgetrennt. Die zurück bleibende Sulfaminsäure kann in Schritt 1 weiter verwendet werden.

5. Das Neodymfluorid wird abschließend in der Mikrowelle getrocknet, bis die Feuchtigkeit unter drei Prozent erreicht wird.

Insgesamt beschrieb Greenberg beide Verfahren als sehr geeignet zur Rückgewinnung von Neodym aus Magnetresten. Laut eigener Aussage gelang es 95 % des enthaltenen Neodyms zurückzugewinnen.

#### 4.7.4 Santoku Metal Industry - Kombierter HD/Säure Prozess

Asada patentierte 1998 ein Verfahren für Santoku Metal Industry Co. Ltd. zum Recycling von SE. Dieses ähnelt dem bereits beschriebenen Verfahren mit Schwefelsäure von Lyman et al. (1993), siehe Abschnitt 4.4.1. Es besteht im Wesentlichen aus sechs Schritten, die Asada wie folgt beschreibt:

1. Der Magnetrest wird einem HD-Prozess zugeführt (vgl. Abschnitt 4.1.2), der bei 473-773 K, einem Wasserstoffpartialdruck von 1013-5065 hPa für drei bis fünf Stunden abläuft. Anschließend ist ein Entgasen nötig. Dieser Vorgang kann mehrfach wiederholt werden.
2. Das Pulver wird für 0,5-2 Stunden lang auf 573-873 K erhitzt, um SE-Oxide zu erhalten. Kombiniert man diesen Schritt mit der Entgasung entsteht ein hoch reaktiver Dampf, der die Bildung von in Säure löslichen SE-Oxiden und schlecht in Säuren löslichen Eisen- und Nickeloxiden hervorruft.
3. Durch Zugabe von Wasser wird das Pulver zu einem Schlamm, dem tropfenweise Salpetersäure, Salzsäure oder Schwefelsäure hinzugefügt wird. So lassen sich Eisen- und Nickeloxide ausfällen und abfiltern.
4. Der zurückbleibenden Lösung wird Oxalsäure, Ammoniumbicarbonat oder Natriumcarbonat zugefügt, um die SE zu fällen. Auch Hydrofluoridsäure und Ammoniumfluorid sind möglich, um SE-Fluoride zu erhalten.
5. Die SE-Verbindungen können durch Filtern gewonnen und anschließend bei 1073-1273 K für ein bis zehn Stunden getrocknet werden.
6. Die gewonnenen SE-Oxide enthalten meistens Verunreinigungen mit anderen Metallen, wie z. B. Eisen oder Nickel. Sie sind jedoch besonders für eine geschmolzene Salz Elektrolyse mit einem Fluoridbad geeignet. Auch gewonnene SE-Fluoride können hierfür benutzt werden. Durch die Elektrolyse können reine SE-Metalle gewonnen werden.

In Asadas (1998) Versuchen, konnte eine SE-Rückgewinnungsrate von bis zu 95 % erreicht werden, siehe Tabelle 4.7.2. Er variierte dabei die Temperatur des HD-Prozesses und der Oxidation. Insgesamt führte er 18 Versuche durch, die zeigten, dass eine niedrige Oxidationstemperatur und eine mittlere Temperatur für den HD-Prozess am geeignetsten sind (vgl. Tabelle 4.7.2). Auch zur Gewinnung von SE-Fluoriden (vgl. Schritt 4) führte Asada Versuche durch. Er verwendete 117 ml Flusssäure und erhielt 9,32 g SE-Fluoride, was einer Gewinnungsrate von 89 % entspricht. Als Ausgangsstoff dienten stets 300 g NdFeB-Magnete.

**Tabelle 4.7.2:** SE-Gewinnungsraten durch verschiedene Oxidations- und HD-Temperaturen (Asada, 1998)

Versuch	$T_{HD-Prozess}$ K	$T_{Oxidation}$ K	SE-Gewinnungsrate %	gewonnene SE g
Versuch 1a	373	473	89	7,83
Versuch 1b	373	973	63	5,54
Versuch 2a	573	573	95	8,36
Versuch 2b	573	700	70	6,16
Versuch 3a	773	773	92	8,10
Versuch 3b	773	973	70	6,16

Geringere Rückgewinnungsraten ergaben sich bei Versuchen mit größeren Magnetmengen (10 kg) und untermahlenden, ganzen Bruchstücken, siehe Tabelle 4.7.3.

**Tabelle 4.7.3:** SE-Rückgewinnungsraten bei großen Versuchsmengen und untermahlenden Bruchstücken (Asada, 1998)

Versuch	$T_{HD-Prozess}$ K	$T_{Oxidation}$ K	SE-Gewinnungsrate %	gewonnene SE kg
Große Magnetmenge (10 kg)	5730	573	82,0	2,68
Ganze Bruchstücke	-	873	45,7	1,49

#### 4.7.5 Panasonic - Recycling kunststoffgebundener Magnete

Die bisher beschriebenen Prozesse bezogen sich stets auf gesinterte Magnete. Terada et al. (2001) patentierten ein Verfahren zum Recycling von kunststoffgebundenen Magneten aller Arten. Grundsätzlich besteht der Prozess aus drei Schritten:

1. Das Bindemittel/der Kunststoff wird durch ein geeignetes Lösemittel aus dem Magneten gelöst
2. Das gewonnene Magnetpulver wird mit neu produziertem Magnetpulver gemischt
3. Dem gemischten Magnetpulver wird Bindemittel zugegeben und ein neuer Magnet geformt

Terada et al. nannten eine Reihe möglicher Lösungsmittel. Für ihre Versuche mit NdFeB-Magneten und Epoxydharz als Bindemittel verwendeten sie Tetrahydronaphthalin und Ethylglykol. Der Magnet und die Lösungsmittel wurden in ein Lösungsbad gegeben und drei Stunden auf 573 K erhitzt. Anschließend wurde das Magnetpulver durch Filtration von der Lösung getrennt und getrocknet. Bei Neylonharz als Bindemittel wurden Kresole als Lösemittel eingesetzt. Das Magnetpulver wurde anschließend mit neuem Magnetpulver und dem gleichen Bindemittel wie zuvor gemischt.

Die recycelten Magnete wurden auf ihre Dichte und ihre magnetischen Eigenschaften analysiert. Terada et al. untersuchten verschiedene Faktoren, die die Qualität des neuen Magneten beeinflussen. Sie fanden heraus, dass mit einer Klassifizierung der Pulverteilchen nach Größe ein stärkerer Magnet hergestellt werden kann. Tabelle 4.7.4 zeigt die Größeneinteilung und die Stärke der Magnete. Sehr kleine Teilchen tragen nicht zur Magnetstärke bei und können deshalb

eher als störende Verunreinigungen betrachtet werden. Auch mit zu großen Teilchen lässt sich nicht die gewünschte Dichte erreichen. Das beste Ergebnis wurde mit Pulverteilchen mit einem Durchmesser zwischen 53 und 100  $\mu\text{m}$  erreicht. Die Resultate für Durchmesser zwischen 20 und 100  $\mu\text{m}$  wurden als ausreichend für neue Magnete bewertet. In einem ihrer Versuche klassifizierten Terada et al. zusätzlich das frische Pulver und erreichten damit eine weitere Steigerung der Magnetstärke, vgl. Tabelle 4.7.5.

**Tabelle 4.7.4:** Magnetstärke in Abhängigkeit der Partikelgröße (Terada et al., 2001)

	Klassifizierungspunkte ( $\mu\text{m}$ )						Ausgangsmagnet
	10	20	53	100	120	150	
Dichte ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	5,79	5,91	5,99	5,93	5,82	5,80	6,02
Energiedichte ( $\text{KJ}/\text{m}^3$ )	77,12	76,88	77,91	77,12	75,68	75,45	78,31

**Tabelle 4.7.5:** Magnetstärke durch Klassifizierungen der/des Ausgangspulvers (Terada et al., 2001)

	Magnetpulver			Ausgangsmagnet
	A	A&B*	A*&B*	
Dichte ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	5,61	5,86	5,95	6,02
Energiedichte ( $\text{KJ}/\text{m}^3$ )	72,98	76,24	77,43	78,31

A = kommerzielles Pulver, B = recyceltes Pulver, \* = nach Partikelgröße klassifiziert

Außerdem wurde der Einfluss des Mischungsverhältnisses zwischen neuem und recyceltem Magnetpulver untersucht. Ein höherer Anteil an neuem Pulver führt zu einem stärkeren Magneten, wie Tabelle 4.7.6 zeigt. Es wird aber auch deutlich, dass mit einem Mischungsverhältnis von 50:50 ein recycelter Magnet hergestellt werden kann, der einem klassisch produzierten ähnlich ist (Terada et al., 2001).

Yamagata et al. untersuchten dieses Verfahren 2003 erneut speziell für SE-Magnete. Sie stellten im ihrem Experiment nahezu keine Veränderung der magnetischen Eigenschaften bis zu einem Anteil des recycelten Pulvers von 20 % fest. Mehr als 40 % recyceltes Pulver im Magneten führen hingegen zu einer Schwächung.

**Tabelle 4.7.6:** Magnetstärke in Abhängigkeit des Mischungsverhältnisses (neu:recycelt) (Terada et al., 2001)

	Mischungsverhältnis		
	50:50	40:60	30:70
Dichte ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	5,99	5,94	5,86
Energiedichte ( $\text{KJ}/\text{m}^3$ )	77,91	77,27	76,24

Des Weiteren wurde festgestellt, dass bei der Herstellung des neuen Magneten durch weniger Bindemittel stärkere Magnete erreicht werden können, siehe Tabelle 4.7.7. Trotz Behandlung mit einem Lösemittel ist ein Rest des ursprünglichen Bindemittels im Pulver enthalten, sodass eine geringere Menge dazu gegeben werden muss. Für recycelte Magnete sollte somit ein geringes Verhältnis Bindemittel zu Magnetpulver angestrebt werden als für neu produzierte (Terada et al., 2001).

**Tabelle 4.7.7:** Einfluss des Kunststoffanteils auf die Dichte und Stärke der recycelten Magnete (Terada et al., 2001)

Bindemittelanteil %	Dichte g/cm <sup>3</sup>	Energiedichte KJ/m <sup>3</sup>
3,2	5,93	77,12
3,0	5,99	77,91
2,8	6,04	78,55

Um Sauerstoffverunreinigungen während des Lösungsprozesses entgegen zu wirken, schlugen Terada et al. den Einsatz eines Stickstoffgasstromes oder alternativ einer Vakuumpumpe vor. Rühren und leichtes Erhitzen kann die Wirkung des Lösungsmittels erhöht werden. Außerdem kann ein Reduktions- oder Antioxidationsmittel in das Lösemittel gegeben werden.

Terada et al. machten darauf aufmerksam, dass durch einen zusätzlichen Wasch- und Trockenschritt mit z. B. Aceton weiteres Bindemittel entfernt und die Reinheit des Pulver damit erhöht werden kann.

Yamagata et al. (2003) beschrieben, dass für Epoxydharz-Binder besonders Naphatalin, Hydroxynaphthalene und Tetrahydronaphthalin als Lösungsmittel geeignet sind. Außerdem fand sie heraus, dass bereits die Dämpfe des Lösemittels reichen, um das Bindemittel zu lösen. In diesem Fall bleibt der Magnet zunächst in seiner ursprünglichen Form erhalten und kann zu Pulver zerbrochen werden. Eine Reinigung mit Aceton, die ebenfalls zum Zerfall des Magneten führt wird empfohlen (Yamagata et al., 2003).

#### 4.7.6 Hitachi - „post consumer recycling“

Hitachi entwickelte ein Recyclingverfahren für SE-Magnete aus Festplatten, PC-Motoren und Kompressoren (Hitachi, 2010). Anders als alle bisher beschriebenen Verfahren, die ausschließlich Reste und Abfälle aus der Magnetproduktion behandelten, soll dieser Prozess Magnete nach der Nutzung durch den Endverbraucher recyceln. Eine kleine Anlage in städtischer Gegend (Nemoto et al., 2011) soll 2013 in Betrieb gehen (Hitachi, 2010). Der entwickelte Prozess besteht im Wesentlichen aus zwei Schritten: Der mechanischen Gewinnung der Magnete aus ihren Bauteilen und der chemischen Gewinnung des Nd bzw. Sm aus den Magneten.

#### Mechanische Gewinnung der Magnete

Um Neodym-Magnete aus Festplatten zu lösen, wird die Festplatte 30 Minuten lang (Nemoto et al., 2011) in eine sich drehende Trommel gegeben, die die Festplatte in ihre Einzelteile zerlegt. Die neodymhaltigen Teile bleiben im Ganzen erhalten und können von Arbeitern heraus gesammelt werden (Hitachi, 2010). Mit dieser Maschine sollen 200 Festplatten pro Stunde zerlegt

werden, ein Arbeiter könnte in der gleichen Zeit lediglich 12 Festplatten auseinander schrauben (Nemoto et al., 2011). Abbildung 4.7.2 zeigt die Maschine, das Einlegen der Festplatten und das Förderband zur Sortierung der Einzelteile. Außerdem stellt sie dar, in welche Teile die Festplatte zerlegt wird. Die großen Neodymmagnete, die zur Positionierung des Lesekopfes dienen, werden entnommen. Da der Motor zum Drehen der Festplatte nicht abgetrennt, und in der Beschreibung stets von gesinterten Magneten aus gegangen wird (Baba et al., 2010), werden die kunststoffgebundenen Magnete des Motors offenbar nicht recycelt.



**Abb. 4.7.2:** links: Maschine und Prozessschritte zur Isolierung von Neodymmagneten aus Festplatten; rechts: Einzelteile der Festplatte nach Verlassen der Maschine (Nemoto et al., 2011; verändert)

Wie Neodym-Magnete aus Kompressoren gelöst werden verdeutlicht Abbildung 4.7.3:

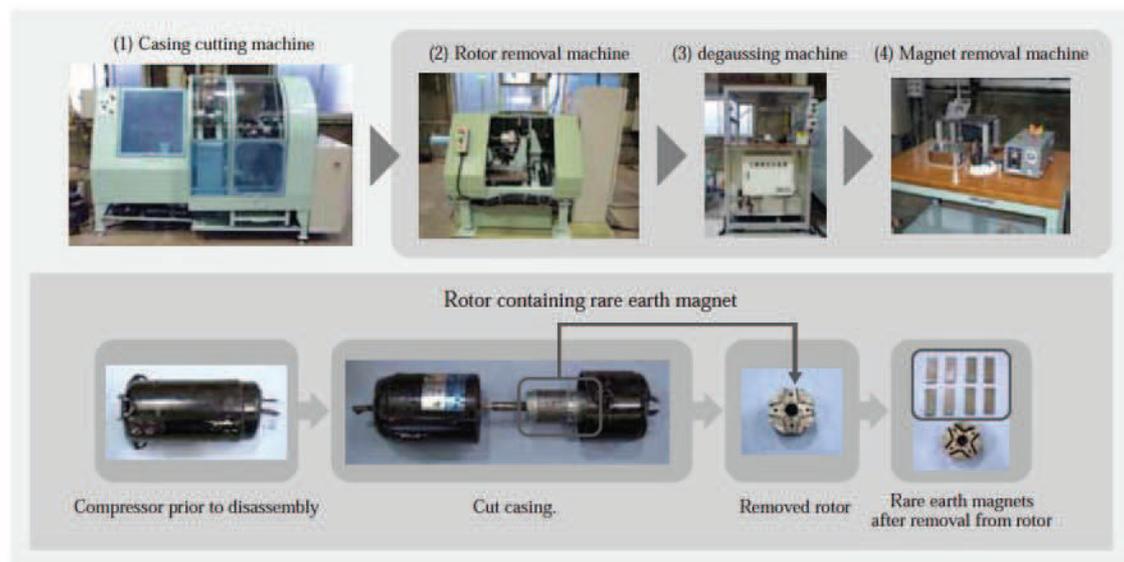
(1) Kompressoren sind von einem Stahlmantel umgeben, der zunächst zerschnitten werden muss, um an die inneren Bauteile zu gelangen. An der von Hitachi entwickelten Maschine muss manuell die richtige Schnittstelle eingestellt werden, danach kann jede Kompressorbauform an der richtigen Position aufgeschnitten werden (Nemoto et al., 2011).

(2) Als nächstes wird der Rotor aus dem Kompressor entfernt (Nemoto et al., 2011). Hitachi geht jedoch nicht weiter darauf ein, wie dieser Schritt realisiert wird.

(3) Anschließend folgt die Entmagnetisierung des Rotors, um die Magnete vom eisernen Rotor zu trennen. Hierfür wird das Magnetfeld der Neodym-Magnete durch einen Resonanzstrom geschwächt, da eine Erhitzung der Magneten zum Schmelzen einzelner Komponenten führen könnte (Nemoto et al., 2011). Eine genauere Erläuterung des Prinzips gibt Hitachi nicht.

(4) Im letzten Schritt können die Magnete durch Schütteln vom Rotor getrennt werden (Nemoto et al., 2011).

Hitachi schrieb 2010, dass der Rotor manuell heraus genommen wird, laut Nemoto et al. kann der gesamte Prozess jedoch maschinell ablaufen. In der gesamten Prozessbeschreibung wird von Kompressoren mit Rotoren ausgegangen. Laut Baba et al. (2010) entwickelte Hitachi jedoch eine Maschine, die auch Kolbenkompressoren recyceln kann. Bosch und Siemens ließen 2008 einen energiesparenden Kolbenkompressor für Kühlschränke patentieren, der Permanentmagnete enthält (Patent WO 2008/025629 A1). Durch die zunehmende Entwicklung umweltfreundlicher Produkte, ist auch eine Zunahme dieser Kompressorbauform zu erwarten. Somit wäre auch ein Recycling dieser Bauform von Interesse.



**Abb. 4.7.3:** Maschine zur Isolierung von Rotormagneten aus Kompressoren (Nemoto et al., 2011)

## Chemische Gewinnung des Neodyms

Anschließend folgt die Gewinnung von Neodym und Dysprosium aus den Magneten. Es handelt sich um einen trockenen Prozess, der ohne die Verwendung von Säuren auskommt. In einem Extraktionsprozess werden Nd und Dy entzogen, während Fe und B im Extraktionsmittel unlöslich sind und zurück bleiben (Hitachi, 2010). Durch Reaktion mit dem Extraktionsmittel, das einen Siedepunkt von 973 K hat, sollen SE-Verbindungen entstehen und in die Extraktionsphase aufgenommen werden. Anschließend können das Extraktionsmittel und die SE-Verbindung durch Destillation bei 1273 K getrennt werden (Nemoto et al., 2011). In ersten Versuchen wurden laut Hitachi 95 % der in den Magneten enthaltenen SE gewonnen. Mit den extrahierten Rohstoffen sollen neue Magnete hergestellt werden, da Hitachi laut eigener Angabe große Mengen an NdFeB-Magneten verwendet. Das Verfahren wurde in Zusammenarbeit mit Prof. Okabe entwickelt, der den Extraktionsprozess mit  $MgCl_2$  und Ag beschrieb (siehe 4.5.2.3 und 4.5.1.2).

# Teil 5

## Diskussion und Fazit

In dieser Arbeit wurde das Neodympotential von Computern, Laptops und Mobiltelefonen untersucht. In diesem Teil wird nun die Genauigkeit der ermittelten Daten und ihre Aussagekraft beurteilt. Außerdem wird betrachtet, welche Schlüsse und Forderungen sich aus dem ermittelten Potential ergeben.

Des Weiteren wurden mögliche Verfahren zum Recycling von Nd aus NdFeB-Magneten beschrieben. In diesem Teil wird nun ein Vergleich und eine Bewertung der Verfahren erfolgen.

### 5.1 Diskussion des ermittelten Potentials

Das Potential wurde durch zwei verschiedene Methoden ermittelt. Die Literaturrecherche und die eigenen Analysen führten zu unterschiedlichen Ergebnissen, die in Abschnitt 5.1.1 verglichen werden. Außerdem wird die Genauigkeit und die Vergleichbarkeit der eigenen Werte beurteilt. Abschließend wird die Bedeutung des ermittelten Potentials diskutiert.

#### 5.1.1 Vergleich der Werte aus Literaturrecherche und eigenen Analysen

##### Computer

Zur Ermittlung des Potentials wurde zunächst eine Literaturrecherche durchgeführt. Es wurden nur Angaben zum Nd-Gehalt von Computern gefunden. Tabelle 5.1.1 zeigt die Ergebnisse. Die mit \* gekennzeichneten Werte wurden der genannten Quelle entnommen, die anderen daraus berechnet. Dabei wurde stets von 1 Milliarde Computern weltweit (Gartner, 2008) und 31,3 Mio. Computern in Deutschland (stat. Bundesamt, 2008) ausgegangen.

**Tabelle 5.1.1:** Ermitteltes Neodympotential von Computern  
mit \* gekennzeichnete Werte stammen aus der dahinter genannten Quelle

Methode	Nd-Gehalt g/PC	Potential in D Mg	Potential weltweit Gg	Quelle
Literaturrecherche	21,2	663,60	21,2*	Du et al. 2011
Literaturrecherche	2,0*	65,60	2,0	Aurubis
Eigene Analysen	5,03	157,49	5,03	

Die Werte weichen stark voneinander ab, was durch die Vermischung verschiedener Quellen zu erklären ist. Du et al. (2011) betrachteten Produktionsstatistiken von NdFeB-Magneten und gingen von einer 35 %igen Nutzung für Computer und einer Nutzungsdauer von zehn Jahren aus. So berechneten sie das Nd-Gesamtpotential von Computern. Der Nd-Gehalt eines einzelnen Gerätes und die Anzahl der PCs weltweit spielten dabei keine Rolle. Gartner (2008) untersuchten hingegen die Anzahl der PCs weltweit, betrachteten den Rohstoffbedarf jedoch nicht. Aurubis-Mitarbeiterin Hessling gab einen Nd-Gehalt von 2 g pro PC an, nannte jedoch nicht die Herkunft dieser Zahl.

Der von Aurubis genannte Wert von 2 g/PC wurde auf Internetseiten (z. B. [www.ufh.at](http://www.ufh.at)) übernommen und auch in Zeitungsartikeln genannt (z. B. auf Welt-online). Die eigenen Analysen zeigten jedoch, dass ein durchschnittlicher Computer 5,031 g Nd enthält, siehe Tabelle 5.1.1. Das Neodympotential ist somit 2,5 mal so groß wie durch Hessling angenommen. Hessling gab weiter an, dass Neodym 0,04 wt% eines Computers ausmacht. Dazu nahm sie ein durchschnittliches Gewicht von fünf Kilogramm an. Die untersuchten PC wiesen jedoch ein Durchschnittsgewicht von 10,56 kg auf. Insgesamt stimmt der von Hessling angegebene Neodymanteil damit fast mit dem eigenen Analysen überein.

Im Vergleich zu den Werten von Du et al. ist das durch eigene Analysen ermittelte Potential wesentlich geringer. Du et al. gingen jedoch von einer Nutzungsdauer der PCs von zehn Jahren aus, während Greenpeace als durchschnittliche Lebensdauer zwei Jahre angibt (Greenpeace, 2009), ein Computer drei Jahre lag steuerlich absetzbar ist (Afa, 2000) und Apple mit einer überdurchschnittlich langen Nutzungsdauer von vier Jahren wirbt ([www.apple.com](http://www.apple.com), 2012). Möglicherweise wurden also bereits mehr Geräte entsorgt, als von Du et al. angenommen, was ein geringeres Neodympotential als von ihnen berechnet zur Folge hätte.

### **Laptops**

Der Neodymgehalt von Laptops wurde in der gleichen Größenordnung eingeschätzt. Dies trifft mit einem Nd-Gehalt von 4,446 g zu. Die Vermutung der Nd-Gehalt eines Laptops könnte durch die größere Bedeutung einer kompakten Bauweise größer sein als der eines PC, erwies sich als falsch. Der Nd-Anteil der untersuchten Magnete war oft höher, wie Tabelle 3.2.3 verdeutlichte. Der Gesamtgehalt ist trotzdem geringer, da die einzelnen Bauteile kleiner sind als bei einem PC.

### **Mobiltelefone**

Zum Nd-Gehalt von Mobiltelefonen wurden in der Literaturrecherche keine Angaben gefunden. Die eigenen Analysen ergaben einen durchschnittlichen Gehalt von 46,42 mg, wobei zwei Bauformen unterschieden wurden. Es wurde angenommen, dass Smartphones einen vergleichbaren Nd-Gehalt aufweisen, da weiterhin Lautsprecher verwendet werden. Dies sollte jedoch durch eine weitere Analyse überprüft werden.

Für die Anzahl der Mobiltelefone in Deutschland wurden zwei Quellen gefunden. Das Statistische Bundesamt gab 60,1 Mio. Telefone an, während der BITKOM von 83 Mio. eingelagerten Mobiltelefonen ausging. Dieser Widerspruch konnte trotz eines Telefonats mit dem stat. Bundesamt nicht geklärt werden. Da beide Quellen als verlässlich gelten, wurde für die Berechnungen der Mittelwert aus 60,1 und 83 Millionen verwendet.

### **Fazit des Vergleichs**

Insgesamt ergab die Literaturrecherche nur unzureichende Ergebnisse zum Nd-Gehalt einzelner Geräte. Lediglich zum Nd-Gehalt von Computern wurden Angaben gemacht, deren Herkunft jedoch nicht benannt wurde. Weitere Werte ließen sich nur durch Angaben aus verschiedenen Quellen kalkulieren, was zu Unsicherheiten führt.

Die eigenen Analysen ermittelten hingegen direkt den Nd-Gehalt von Computern, Laptops und Mobiltelefonen. Dabei wurden Angaben zu verschiedenen Bauformen und den Nd-Gehalten der einzelnen Bauteile gemacht. Dies ermöglicht eine differenzierte Betrachtung des Nd-Gehaltes

von Geräten mit beliebiger Zusammensetzung. Die ermittelten Daten dieser Arbeit können somit auch an Technologieveränderungen (z. B. Umstellung auf SSD - Technologie bei Festplatten) angepasst werden.

### 5.1.2 Bewertung der eigenen Werte

In Abschnitt 5.1.1 wurde dargestellt, welche Möglichkeiten die selber ermittelten Werte bieten. Für die Verwendung ist jedoch die Verlässlichkeit der Daten entscheidend. Dabei spielen die Genauigkeit und die Vergleichbarkeit der Werte eine Rolle. Beides soll im Folgenden bewertet werden.

#### 5.1.2.1 Bewertung der Genauigkeit

Um die Genauigkeit der eigenen Werte zu beurteilen muss die Vorgehensweise zur Potentialermittlung betrachtet werden. Dabei wurden die drei Schritte Demontage, Probenvorbereitung und Messung durchlaufen:

- Insgesamt stellt die **Demontage** der einzelnen Bauteile die größte Ungenauigkeit bei der Bestimmung des Potentials dar. Der Ausbau der einzelnen Bauteile aus ihren Laufwerken konnte durch Lösen der Halterungsschrauben realisiert werden und verlief damit verlustfrei. Die anschließende Gewinnung der Magnete aus ihren Bauteilen war teilweise nur durch Zersplittern der Magnete möglich. Es wurde darauf geachtet, alle Splitter zu erhalten, insbesondere magnetische Werkzeuge wurden auf anhaftende Bruchstücke untersucht. Trotzdem kann ein Verlust nicht ausgeschlossen werden. Einige wenige Splitter blieben im Bauteil haften und ließen sich nicht herauslösen. Während der Demontage wurde auf eine gründliche Probengewinnung und eine Minimierung der beschriebenen Fehler geachtet. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die Messabweichung 10 % nicht übersteigt.
- Bei der anschließenden **Probenvorbereitung** wurden die Proben eingewogen und aufgeschlossen. Die Ungenauigkeiten hier sind sehr gering. Sie belaufen sich auf die Ungenauigkeit der verwendeten Waagen, Pipetten und Messkolben und können gegenüber der Ungenauigkeit bei der Probennahme vernachlässigt werden.
- Die Ungenauigkeit der **Messung** mittels Flammen-AAS ist am geringsten und kann gegenüber den Ungenauigkeiten der Probennahme vernachlässigt werden.

#### 5.1.2.2 Bewertung der Vergleichbarkeit der ermittelten Werte

Die Aussagekraft der ermittelten Werte ist von der Repräsentativität der untersuchten Computer abhängig. Es wird betrachtet, ob die ermittelten Nd-Gehalte mit denen heutiger und zukünftiger Geräte vergleichbar sind.

- Die Geräte stammten vom IUE oder Privatpersonen, ihre **Herkunft** ist folglich mit denen von Geräten auf Recyclinghöfen gleichzusetzen. Es handelte sich um ältere, nicht mehr genutzte Geräte. Die meisten Bauteile werden jedoch auch in aktuellen Computern und Laptops verwendet. Lediglich Diskettenlaufwerke werden nicht mehr eingebaut. Der Nd-Anteil der verwendeten Magnete könnte durch kompaktere Bauweisen aktueller PCs etwas höher sein. Der ermittelte Neodymgehalt ist somit vermutlich nicht direkt vergleichbar mit dem Nd-Gehalt eines neu produzierten Computers. Er ist jedoch repräsentativ für Elektrogeräte, die momentan auf Recyclinghöfen abgegeben werden und damit einem Recycling zur Verfügung stehen. Neu produzierte Computer und damit das enthaltene Nd werden

erst in ein paar Jahren auf den Recyclinghöfen erwartet. Die Zeitspanne liegt dabei zwischen zwei (Greenpeace, 2009) und zehn Jahren (Du et al., 2011).

Bei den Mobiltelefonen wurden die Magnete aus Kopfhörern und Vibrationsmotoren untersucht. Diese Funktionen sind auch in neuen Mobiltelefonen und Smartphones zu finden, sodass ein vergleichbarer Nd-Gehalt angenommen wird.

- Die **Anzahl** der untersuchten Geräte ist vergleichsweise gering. Sie ist ausreichend um eine Abschätzung des Nd-Gehaltes eines durchschnittlichen Gerätes zu erhalten. Um Unterschiede zwischen Herstellern und Geräten verschiedenen Alters zu ermitteln, müssten mehr Geräte untersucht werden.

Teilweise wurde nicht sofort die richtige Methode zur Gewinnung der Magnete aus ihren Bauteilen gewählt. Es wurden Proben zerstört und konnten nicht gemessen werden. Dies verringerte die Anzahl der messbaren Proben und damit die Vergleichbarkeit der erhaltenen Werte. Dieser Fehler trat jedoch nur dreimal auf. Die weiteren Unterschiede in der Anzahl der untersuchten Bauteile ist auf die Inhomogenität der Computerzusammensetzungen zurück zu führen und damit repräsentativ für Geräte, die auf Recyclinghöfen gesammelt werden.

- Bei der Berechnung des durchschnittlichen Nd-Gehaltes eines Computers wurde von einem Laufwerk pro PC ausgegangen. In den untersuchten Computern befanden sich jedoch bis zu drei Festplatten und zwei CDROM-Laufwerken pro PC. Es ließ sich jedoch nicht feststellen, welche durchschnittliche **Ausstattung** ein PC in Deutschland bzw. weltweit besitzt. Deshalb wurde von einer Minimalausstattung ausgegangen, der Nd-Gehalt eines PCs könnte folglich noch höher sein.
- **Langfristig** betrachtet wird sich das Neodympotential von Computern und Laptops stark ändern. Die heutige HDD-Technologie für Festplatten wird durch SSD-Festplatten ersetzt werden. SSD-Festplatten basieren auf Halbleitertechnologie und enthalten keine NdFeB-Magnete. Da sie keine beweglichen Komponenten enthalten, sind sie verschleißfreier und weisen eine höhere Geschwindigkeit, sowie Datensicherheit auf (Schiffmann et al., 2011). Durch diese Vorteile für den Verbraucher könnte eine große Menge HDD-Festplatten auf einmal entsorgt werden. Bisher bleibt eine solche plötzliche Umstellung durch den hohen Preis der SSD-Festplatten aus. Gartner geht jedoch davon aus, dass SSD-Speicher im zweiten Halbjahr 2012 einen Preis von 1\$ pro Gigabyte erreichen. Damit sind sie für die meisten Verbraucher erschwinglich (Gartner, 2011). Durch die Umstellung auf die SSD-Technologie wird ein großer Abfallstrom von HDD-Festplatten in den nächsten Jahren entstehen. Nach der Umstellung werden jedoch kaum noch HDD-Festplatten entsorgt werden. Recyclingverfahren für Neodym aus Festplatten sollten somit möglichst schnell entwickelt werden.

### Fazit der Bewertung der eigenen Werte

Die Nd-Gehalte der untersuchten Geräte sind repräsentativ für Geräte aus privater Nutzung. Auch der Nd-Gehalt anderer Gerätezusammensetzungen kann berechnet werden, da die Werte pro Bauteil angegeben wurden. Eine solche Änderung ist durch die Einführung der SSD-Technologie bei Festplatten zu erwarten. Bei der Ermittlung der Nd-Gehalte wurde gewissenhaft gearbeitet, sodass eine maximale Ungenauigkeit der Werte von 10 % anzunehmen ist. Bei allen Werten handelt es sich um Durchschnittsangaben. Herstellerunterschiede ließen sich durch eine zu geringe Anzahl an Proben nicht ermitteln.

### 5.1.3 Bewertung der Ergebnisse

Tabelle 5.1.2 fasst die ermittelten Neodympotentiale zusammen. Die drei betrachteten Gerätegruppen ergaben ein Gesamtpotential von 432,95 Mg, was einem Marktwert von ca. 73,6 Mio. € entspricht (vgl. Kuchta, 2012).

**Tabelle 5.1.2:** Neodympotential aus Computern, Laptops und Mobiltelefonen

Gerät	Neodymgehalt	Anzahl		Potential	
		in D	weltweit	in D	weltweit
	[mg/Stk]	[Mio.]	[Mio.]	[Mg]	[Mg]
Computer	5031,67	31,3 <sup>43</sup>	1000 <sup>44</sup>	157,49	5031,67
Laptop	4446,94	61,2 <sup>34</sup>	-	272,15	-
Mobiltelefone	46,24	71,55 <sup>45</sup>	5100 <sup>46</sup>	3,31 <sup>47</sup>	235,82
<b>Gesamt</b>				<b>432,95</b>	<b>5267,49</b>

In der Literaturrecherche wurden auch die Verkaufszahlen der Geräte für 2010 angegeben. Ausgehend von einer Nutzungsdauer von zwei bis drei Jahren bei Computern und Laptops (Kuehr, 2003), würden die Geräte dieses Jahr entsorgt werden und das enthaltene Nd-Potential anfallen. Des Weiteren gibt der BITKOM die Verkaufszahlen von Smartphones an. Es ist anzunehmen, dass jeder Kunde beim Kauf eines Smartphones ein altes Mobiltelefon entsorgt. Auch dieses Potential stünde damit zur Verfügung. Tabelle 5.1.3 zeigt das berechnete Potential.

**Tabelle 5.1.3:** In 2012 anfallendes Nd-Potential aus Computern, Laptops und Mobiltelefonen in Deutschland

Gerät	Nd-Gehalt	Verkaufszahlen	Nd-Potential
			[Mg]
	[mg/Stk]	[Mio.]	
Computer	5031,67	4,1 <sup>48</sup>	20,63
Laptop	4446,94	9,2 <sup>28</sup>	40,91
Mobiltelefone	46,24 <sup>49</sup>	11,8	0,55
<b>Gesamt</b>	-	-	<b>62,09</b>

Die Vacuumschmelze Hannau, der größte SE-Importeur Deutschlands führt jährlich ca. 450 Mg Nd ein (Jung et al., 2009). Mit den Zahlen aus Tabelle 5.1.3 wird deutlich, dass dieses Jahr 13,80 % des Importes durch Recycling gespart werden könnten. Bisher existiert ein solches Recycling jedoch nicht.

Dieser Vergleich zeigt, dass ein Recycling von Nd aus Elektroaltgeräten einen signifikanten Beitrag zur Rohstoffsicherung Deutschlands beitragen könnte. Bei den Analysen wurden jedoch nur Computer, Laptops und Mobiltelefone betrachtet. In Teil 3.1 wurden viele weitere Nd-haltige

<sup>34</sup>Stat. Bundesamt, 2008

<sup>35</sup>Gartner, 2008

<sup>36</sup>Durchschnittswert aus 83 Mio. (BITKOM, 2012) und 61,2 Mio. (stat. Bundesamt, 2008)

<sup>37</sup>BITKOM, 2010 c

<sup>38</sup>Durchschnittswert aus 3,84 Mg und 2,78 Mg

<sup>28</sup>BITKOM, 2010 a

<sup>29</sup>BITKOM, 2010 b

Geräte benannt, die ein weiteres Potential beinhalten. Du et al. gaben an, dass ca. 35 % der weltweiten NdFeB-Magneten in Computern eingesetzt werden. Geht man in Deutschland von der gleichen Quote aus, ergäbe sich ein Gesamtpotential von 175,83 Mg Nd aus NdFeB-Magneten pro Jahr. Dies könnte 39,07 % des jährlichen Nd-Imports der Vacuumschmelze decken. Eine Steigerung ist anzunehmen. Um dieses Potential genauer zu bestimmen müssten jedoch weitere Geräte untersucht werden.

Besonders sinnvoll wäre ein Recycling wenn außer den Magneten der Elektroaltgeräte auch Magnete aus Windkraftanlagen und Elektro- bzw. Hybridfahrzeugen behandelt werden könnten. In einem Hybridfahrzeug sind 0,5 kg Nd pro Fahrzeug enthalten (Fraunhofer, 2009).

In dieser Arbeit wurde ausschließlich das Potential aus NdFeB-Magneten aus Elektroaltgeräten betrachtet. Andere Anwendungen, wie z. B. Laser oder Autoscheiben enthalten ein weiteres Potential. Dies ist jedoch vermutlich nicht mit den gleichen Recyclingverfahren behandelbar.

Es wurde gezeigt, dass das vorhandene Nd-Potential aus Elektroaltgeräten eine signifikante Menge darstellt. Selbst mit einer Umstellung auf die SSD-Technologie der PC-Festplatten bleibt Elektroaltgeräten eine interessante Quelle für Nd, da immer mehr Geräte Nd enthalten und damit eine potentielle Rohstoffquelle darstellen. Es wird aber auch deutlich, dass eine Nutzung des Potentials aus Computern sinnvoll ist und deshalb ein Recycling vor der Umstellung d.h. möglichst schnell realisiert werden sollte.

Trotzdem kann Neodym aus Elektroaltgeräten nicht den gesamten fehlenden Anteil decken. Das Fraunhofer Institut (2009) gab an, dass der weltweite Bedarf 2030 die Produktion 3,8 mal übersteigen wird. Selbst bei einem Recycling des gesamten Potentials aus NdFeB-Magneten, wäre dieser Bedarf nicht ausgeglichen. Ein Recycling verringert jedoch den Mangel und sorgt damit für weniger Abhängigkeit. Um Investitionskosten zu senken und ein wirtschaftlich effektives Recycling zu erreichen sollte über eine europäische Zusammenarbeit nachgedacht werden.

## 5.2 Diskussion der beschriebenen Recyclingverfahren

In diesem Abschnitt werden die beschriebenen Recyclingverfahren verglichen und ihre Vor- und Nachteile aufgelistet. Außerdem soll betrachtet werden, welche Verfahren für ein „post-consumer-Recycling“ geeignet wären.

### 5.2.1 Reinigungsverfahren für Magnetreste

Beschrieben wurden das Reinigungsverfahren nach Saguchi (Saguchi et al., 2005) und das Elektroslag Refining (Schmidt et al., 1992). Die Verfahren wurden entwickelt, um Verunreinigungen der Magnetabfälle zu reduzieren. Entscheidend sind dabei die Verunreinigungen mit Sauerstoff und Wasserstoff, beide Autoren erwähnen aber auch Verunreinigungen durch andere Stoffe, wie Li, Al, Si oder Plastikspäne. Durch eine Reinigung der Magnetsplitter kann die Magnetlegierung direkt weiterverwendet werden und muss nicht in ihre Bestandteile getrennt werden.

Schmidt et al. gaben Grenzwerte von H, O und C für die Magnetproduktion an. Anschließend führten sie verschiedene Versuche durch. Tabelle 5.2.1 zeigt die verbleibenden Verunreinigungen nach einem Elektroslag Refining. Der Sauerstoffgrenzwert von 0,1 wt% wurde bei allen Versuchen eingehalten (Schmidt et al., 1992). Den Grenzwert für Wasserstoff von 30 ppm überschritt nur der Magnetwerkstoff aus Versuch 2. Durch die Reinigung mit den „slag“ stieg bei einigen Versuchen der Kohlenstoffgehalt, dessen Grenzwert bei 0,05 wt% liegt und somit von Werkstoff 4

überschritten wird. In Tabelle 5.2.1 sind die Grenzwertüberschreitungen farbig hinterlegt, sodass deutlich wird, dass vier der sechs Werkstoffe für die Produktion eines neuen Magneten geeignet sind. Versuch 3 stellte dabei den besten Werkstoff her. In ihrer Beschreibung machen Schmidt et al. jedoch nicht aufmerksam, dass einige der hergestellten Legierungen ungeeignet sind.

**Tabelle 5.2.1:** Verbleibende Verunreinigung nach Electroslag Refining (Schmidt et al., 1992)  
gelbe Färbung = Grenzwert für Magnetherstellung überschritten

Nr.	O ppm	N ppm	H ppm	C ppm
1	250	32	30	454
2	190	14	100	310
3	93	16	21	397
4	140	25	2	750
5	120	17	45	425
6	102	18	30	412

Insgesamt erreichten sie eine Reduzierung des Sauerstoffs bis zu einem Anteil von 0,1wt%. Saguchi et al. erreichten mit ihrem 15 Jahre später entwickelten Prozess den gleichen Wert, konnten aber den Kohlenstoffgehalt auf 0,001% senken, indem sie die Legierung einem Sauerstoffstrom bei erhöhter Temperatur aussetzten. Schmidt et al. erreichten lediglich nur 0,05%.

## 5.2.2 Recyclingverfahren durch Herstellungsverfahren

Bei diesen Recyclingverfahren wurden der Hydrogen Decrepitation/ Entgasungsprozess von Zakotnik et al. (2007) und das Recycling durch Rascherstarrung von Itoh et al. (2004) beschrieben. Beide Verfahren nutzen Prozesse, die bereits bei der Herstellung verwendet werden. Sie sind damit besonders für das Recycling von Produktionsresten durch den Hersteller selbst geeignet. Bei der Rascherstarrung wurden jedoch Magnete aus Festplatten verwendet, was verdeutlicht, dass auch das Recycling ganzer Magnete möglich ist. Besonders vorteilhaft ist dabei, dass die Beschichtung der Magnete nicht entfernt werden muss (Itoh et al., 2004). Itakura et al. (2005) kritisierten jedoch, dass dieses Verfahren nicht industriell angewendet wird, da die Unterschiede zwischen herkömmlich hergestellten und den recycelten Magneten zu groß seien. Sie entwickelten deshalb ein hydrothermales Verfahren.

Beim HD-Verfahren wurde dieser Aspekt nicht untersucht. Dafür betonten Zakotnik et al. (2007), dass HD-Prozesse durch den Einsatz von Wasserstoff keine Verunreinigung mit Sauerstoff hervorrufen.

Des Weiteren führten Zakotnik et al. (2008) als einzige Versuche zum mehrfachen Recycling der Magnete durch. Dies ist besonders für reine Recyclingprozesse interessant. Beim Anfall von Elektroaltgeräten kann vermutlich nicht erkannt werden, ob die enthaltenen Magnete schon einmal recycelt wurden. Trotzdem soll das Endprodukt des Recyclingprozesses eine gleichbleibende Qualität behalten. Zakotnik et al. (2008) stellten fest, dass dies durch das Zumischen einer geringen Menge Nd erreicht werden kann. Sie räumten jedoch ein, dass bisher unklar ist, ob dieser Prozess groß-technisch umsetzbar ist.

Neben der chemischen Gewinnung des Nd beschrieben sie auch eine Idee zur Gewinnung der Magnete aus ihrer Anwendung, z. B. einer Festplatte. Die gesamte Festplatte könnte dem Wasserstoff ausgesetzt werden. Dies hätte einen selektiven HD-Prozess zur Folge. Nur der Magnet würde sich zersetzen und könnte als Pulver aus der Festplatte gewonnen werden (Zakotnik et al., 2008). Praktische Untersuchungen erfolgten bisher nicht und somit bleibt u.a. unklar, ob dies trotz der Beschichtung der Magnete möglich ist.

### 5.2.3 Recyclingverfahren mit Säuren und Basen

Verfahren mit Säuren und Basen gelten als weit verbreitet und üblich bei Recycling von Magnetafällen, da diese auch bei der Gewinnung der SE aus ihren Erzen eingesetzt werden. In dieser Arbeit wurden mehrere Verfahren beschrieben. Dazu zählen das Schwefelsäureverfahren (Lyman et al., 1993) und das hydrothermale Verfahren (Itakura et al., 2005). Auch bei den tatsächlich angewandten Verfahren wurden Prozesse mit Säuren beschrieben.

Das Verfahren mit Schwefelsäure von Lyman et al. wurde in einigen anderen Prozessbeschreibungen als sehr geeignet beschrieben. Zu dieser Einschätzung kam auch Prof. Calmano (2012). Murase (1994) nannte Verfahren mit Säuren hingegen sehr aufwendig, da viele Schritte wie Lösen, Filtern, Umfüllen, Trocknen usw. nötig sind. Nachteilhaft sind in jedem Fall die anfallenden Abwässer.

Im hydrothermale Verfahren wurden NdFeB-Magnete verwendet. Es könnte folglich auch für ein Recycling der Magnete aus Elektroaltgeräten genutzt werden. 99 % des ursprünglich enthaltenen Nd konnten zurück gewonnen werden. Ein Recycling des Bors in der Lösung erfolgt bisher nicht, weitere Forschungen dazu sind jedoch angedacht. Auch hier entstehen insgesamt große Mengen Abwasser (Itakura et al., 2005).

Ein Recyclingprozess sollte jedoch so wenig Abfälle wie möglich erzeugen. Gerade im Fall von SE ist dies wichtig, um die umweltbelastende Gewinnung zu kompensieren. Mit dieser Motivation wurden die Extraktionsverfahren entwickelt (Takeda et al., 2005).

### 5.2.4 Extraktionsverfahren

Die Extraktionsverfahren wurden als abfallarme Alternative zu Prozessen mit Säuren und Basen entwickelt (Takeda et al., 2005). Es wurden Verfahren mit flüssigen Metallen und Verfahren zur selektiven Chlorierung der SE untersucht.

Takeda et al. gelang es mit flüssigem Magnesium 99 % des ursprünglich enthaltenen Nd mit einer Reinheit von 98 % zu erhalten. Dafür verwendeten sie NdFeB-Magnete von Shin-Etsu. Dieses Verfahren ist folglich für ein „post-consumer-Recycling“ geeignet. Takeda et al. (2004) nutzen flüssiges Silber und gewannen 76 % des enthaltenen Nd (Zakotnik et al., 2007) als  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  mit einer Reinheit von 97 % (Uda et al., 2007). Calmano (2012) kritisiert jedoch, dass diese Verfahren zu gefährlich und teuer sind und nur im labormaßstab umgesetzt werden können.

Die Extraktionsverfahren mit Chlorierung hielt Calmano hingegen für eine gute Möglichkeit Nd zu recyceln. Die beste Extraktionsrate von 95 % erreichten Uda et al. (2007) mit  $\text{FeCl}_2$ . Itoh et al. (2008) gewannen 90 % und Shirayama et al. (2008) 87 % des ursprünglich enthaltenen Nd zurück. Saito et al. (2002) bewerteten auch das glass slag Verfahren als geeignet für die Extraktion von Nd. Sie räumten jedoch ein, dass eine Trennung des extrahierten Nd vom  $\text{BO}_3$  ökonomisch nicht sinnvoll sei. Des Weiteren wurde bei diesem Verfahren eine eigens hergestellte Legierung

verwendet. Zur Nutzung für ein Recycling müsste folglich die Anwendbarkeit für Produkte aus der Magnetindustrie getestet werden.

Hitachi ist das einzige Unternehmen, das konkrete Pläne für ein „post-consumer-Recycling“ von Nd veröffentlichte. Auch sie nutzen einen Extraktionsprozess, was das große Potential dieser Verfahren verdeutlicht. Eine wirtschaftliche Umsetzung scheint möglich. Hitachi machte keine genauen Angaben zum verwendeten Extraktionsmittel. Sie arbeiteten mit Prof. Okabe zusammen, der an der Entwicklung der Verfahren mit Ag und MgCl beteiligt war. Mit den oben genannten Einwänden von Prof. Calmano ist der Einsatz von MgCl oder einem neuen Extraktionsmittel wahrscheinlich.

### 5.2.5 Weitere Verfahren

Bisher konnte sich kein Verfahren eindeutig durchsetzen, sodass auch unkonventionelle Verfahren, wie z. B. Biosorption (Palmieri et al., 2000) und chemical vapour transportation (CVT) (Murase et al., 1994) untersucht wurden.

Bei der Biosorption überrascht vor allem die hohe Biosorptionsrate von 1511 mg/g (Calmano, 2012). Es konnte kein Biosorptionsprozess gefunden werden, der ähnliche Raten erreichte. Typischerweise lagen die Werte bei ca. 200 mg/g. Der von Palmieri et al. angegebene Wert sollte daher überprüft werden.

Bei der Biosorption wurde tote Biomasse verwendet, was die Handhabung vereinfacht. Trotzdem müssen die Algen vorher angebaut werden. Palmieri et al. schlugen die Nutzung von Abfällen aus Brauereien (Hefen) vor. Die Untersuchungen ergaben jedoch, dass ausschließlich Algen für die Biosorption von Nd geeignet sind und die Abfälle nicht genutzt werden können.

Die direkte Aufnahme des Nd in reiner Form bezeichneten Palmieri et al. als besonders vorteilhaft. Es wurde jedoch nicht geklärt, wie das Nd aus den Algen gewonnen werden kann. Ein Verbrennen der Algen hätte die Oxidation des Nd zur Folge, sodass nicht mehr elementar vorliegen würde.

Palmieri et al. führten ihre Versuche mit einer Nd-Lösung durch. Sie verwendeten keine Nd-Magnete. Für einen Recyclingprozess muss die Biosorption somit erneut untersucht und ggf. angepasst werden.

Das CVT-Verfahren wurde bereits 1994 von Murase et al. für Magnetabfälle entwickelt. Für ihre Versuche verwendeten sie Magnetabfälle des Magnetherstellers Shin-Etsu und demonstrieren somit die praktische Anwendbarkeit des Verfahrens. Calmano (2012) kritisierte jedoch, dass dieses Verfahren nur im Labormaßstab umsetzbar sei.

Die Trennung der SE erfolgte nicht vollständig. Dy und Nd wurden stets gemeinsam zurückgewonnen. Dies ist nur für die Herstellung von Magneten nützlich. Itoh et al. (2008) kritisierten, dass neben den nützlichen SE-Chloriden auch andere Chloride entstehen, die nicht weiter verwendet werden können und tw. entsorgt werden müssen. Sie sprachen sich deshalb für eine selektive Chlorierung der SE aus, was in einigen Extraktionsverfahren gelang.

## 5.2.6 Tatsächlich angewandte Verfahren

Tatsächlich angewandten Verfahren wurden in Patenten von Magnetherstellern beschrieben. Diese stammten zum Großteil aus Japan. Sie werden zum Recycling der Magnetabfälle aus der Produktion verwendet. Ein Verfahren zum Recycling von Magneten aus Elektroaltgeräten wurde nicht gefunden, obwohl ein grundsätzliches Interesse daran bekundet wurde und die Patente meist über zehn Jahre alt sind. Als Motivation für die Entwicklung der Verfahren gaben die Autoren Rohstoffeffizienz, Einsparung von Kosten und Lagerprobleme für die Magnetabfälle an.

In den Patenten von Pure-Etch und Santoku Metal Industry wird Nd als Rohstoff wiedergewonnen. In den Patenten von Shin-Etsu, Showa Denko und Panasonic werden neue Magnete produziert, indem Abfälle und frisches Magnetpulver vermischt werden. Der recycelte Anteil am Endprodukt ist dabei sehr unterschiedlich.

In Shin-Etsus Patent durch Hirota et al. (2005) werden nur 5% Magnetspäne in die Legierung gegeben. Shin-Etsus Patent durch Takayuki et al. (2009) fügt hingegen bis zu 25 % Magnetabfälle hinzu. Hirota et al. erreichen einen zusätzlichen Nd-Eintrag durch das Zumischen von  $\text{NdF}_3$ . Bei zu hohem Anteil nehmen die magnetischen Eigenschaften der produzierten Magnete jedoch wieder ab.

Hirose et al. (2000) patentierten ein ähnliches Verfahren für Showa Denko. Sie machten darauf aufmerksam, dass beim Mischen der Späne nicht alles schmilzt und damit stets Verluste entstehen. Andere Patente erwähnten dieses nicht. Hirose et al. untersuchten auch den Sauerstoffgehalt der produzierten Legierung. Er liegt bei 0,018 % und folglich über den Werten die durch die Reinigungsverfahren von Saguchi et al. und Schmidt et al. erreicht wurden.

Für Panasonic wurden zwei Verfahren zum Recycling von kunststoffgebundenen Magneten patentiert. Beide mischen recyceltes und neu produziertes Material zusammen. Terada et al. (2001) geben an, dass ein Recyclinganteil von 50 % die Herstellung eines nutzbaren Magneten erlaubt. Yamagata et al. (2003) stellten hingegen fest, dass nur Anteile bis 20 % ausreichende Qualität der Magnete liefern. Bei Recyclinganteilen ab 40 % beobachteten sie eine starke Schwächung der magnetischen Eigenschaften.

Santoku Metal Industry und Pure-Etch patentieren Verfahren, mit denen Nd als Oxid oder Fluorid gewonnen werden kann. Es wird keine neue Magnetlegierung hergestellt.

Dazu patentierte Greenberg 1994 für Pure-Etch ein Verfahren, dass mit Säuren und Basen arbeitet. Bei der Entwicklung wurde darauf geachtet, dass keine Abfälle entstehen und alle Produkte wieder in den Prozess zurück geführt werden. Greenberg machte auf die Unterscheidung der Magnetabfälle aufmerksam. Er entwickelte ein Verfahren für das Recycling von Magnetschlamm und eines für Magnetsplitter. Es gelang 95 % des ursprünglich enthaltenen Nd zu recyceln.

Auch in Asada et al. (1998) gelang es 95 % des enthaltenen Nd zu recyceln. Sie nutzen einen kombinierten HD-Säure-Prozess, indem Abfallvermeidung keine Rolle spielte. Sie patentierten ein Verfahren für Santoku Metal Industry, das zwei verschiedene Endprodukte liefert. Es können entweder Fluoride oder Oxide gewonnen werden. Außerdem untersuchten sie, welche Veränderungen sich durch das Recycling von großen Bruchstücken oder großen Mengen ergeben. Solche Erkenntnisse sind für die groß-technische Umsetzung der Verfahren von Interesse. Asada et al. stellten fest, dass in beiden Fällen die Nd-Gewinnungsrate abnimmt.

Hitachi das einzige Unternehmen, dass ein „post-consumer-Recycling“ im nächsten Jahr um-

setzten wird. Die Gewinnungsverfahren der Magnete aus ihren Bauteilen wurden detailliert beschrieben. Zur chemischen Gewinnung des Nd wurden nur unzureichende Angaben gemacht. Dies ist vermutlich durch kommende Konkurrenz bei Recycling von Nd zu erklären. Auch andere Unternehmen planen entsprechende Anlagen, der Stand der Umsetzung ist jedoch unbekannt (Stephenson, 2011).

### **5.2.7 Zusammenfassung**

Tabelle 5.2.2 fasst die die Vor- und Nachteile der beschriebenen Verfahren noch einmal grob zusammen.

**Tabelle 5.2.2:** Vor- und Nachteile der beschriebenen Verfahren

<b>Prozessname</b>	<b>Anwendung</b>	<b>Vorteile</b>	<b>Nachteile</b>
Elektroslag Refining	Produktionsabfälle	+ fertige Magnetlegierung wird gewonnen + O <sub>2</sub> -Gehalt: 0,1 wt%	- nur für Hersteller sinnvoll
Reinigung nach Saguchi	Produktionsabfälle	+ C-Gehalt: 0,001 wt% + O <sub>2</sub> -Gehalt: 0,1 wt%	- nur für Hersteller sinnvoll
HD- und Entgasungsprozess	Magnete	+ kein Eintrag von O <sub>2</sub>	
Mehrfachrecycling durch HD	Magnete	+ einfaches Recycling + Gewinnung der Magnete aus Bauteilen	- technische Umsetzbarkeit unklar - zusätzliches Nd nötig
Recycling durch Rascherstarrung	Magnete	+ Beschichtung muss nicht entfernt werden	- Herstellungsverfahren benötigt
Recycling mit Schwefelsäure	Magnetsplitter	+ gut umsetzbar - viele Schritte	- Abwässer entstehen
Hydrothermale Behandlung	Magnetsplitter	+ 99 % Nd Gewinnung	- Abwässer entstehen - kein B-Recycling
Ext. durch flüssige Metalle	Magnete	+ 99 % Nsd-Gewinnung mit Mg + wenig Abfälle	- teuer - gefährlich
Ext. durch selektive Chlorierung	Magnete	+ 97 % Nd durch FeCl <sub>2</sub>	
Glass slag	Magnetlegierungen		- eigene Legierung verwendet - keine ökonomische Trennung von BO <sub>3</sub> und Nd
Biosorption	Nd-Lösungen	+ keine Abfallproduktion + tote Biomasse wird verwendet + hohe Biosorptionsrate	- Nd-Gewinnung unklar - keine Nutzung von Brauereiabfällen möglich - keine Magnete verwendet
CVT	Magnetschlamm	+ realer Magnetabfall verwendet	- unnütze Chloride entstehen

Prozessname	Anwendung	Vorteile	Nachteile
Pure Etch	Magnetsplitter Magnetschlamm	+ 95 % Nd Gewinnung + wenig Abfall	- Dy und Nd werden zusammen zurück gewonnen - nur im Labormaßstab sinnvoll
Shin-Etsu	Magnetschlamm	+ direkte Herstellung einer Magnetlegierung	- Recyclinganteil unklar - zusätzliches NdF <sub>3</sub> nötig
Showa Denko	Magnetsplitter	+ direkte Herstellung einer Magnetlegierung	- nicht alles schmelzbar - O <sub>2</sub> -Gehalt: 0,018 wt%
Panasonic	kunststoffgebundene Magnete	+ einiges Verfahren für diese Magnetform + für alle Magnete anwendbar	- Recyclinganteil unklar
Santoku	Magnetsplitter	+ verschiedenen Endprodukte + 95 % Nd Gewinnung + großtechnische Test	- Abfälle entstehen
Hitachi	HDD-Magnete Kompressormagnete	+ post-consumer-Recycling + wenig Abfall + Verfahren für Gewinnung von Magneten	- tw. Widersprüche in Verfahrensbeschreibung

Die Betrachtung der Recyclingverfahren ergab, dass bisher kein Recycling von Nd aus NdFeB-Magneten aus Elektroaltgeräten existiert. Es wurden zwar einige Recyclingverfahren für Magnethersteller gefunden, diese sind für reine Recyclingverfahren jedoch nicht geeignet. Sie greifen auf bestehende Bestandteile der Produktion zu, deren Installation für reine Recyclingprozesse nicht sinnvoll ist (Calmano, 2012).

Die beschriebenen Verfahren bezogen sich stets auf ein stoffliches Recycling von Nd aus den Magneten. Die Gewinnung der Magnete aus ihren Bauteilen und Geräten stellt jedoch einen entscheidenden Faktor für das Recycling dar. Bisher entwickelte nur Hitachi ein Verfahren für Kompressoren und Festplatten. In Teil 3.1 wurden jedoch eine Reihe von Geräten genannt, die Nd enthalten. Für diese gibt es bisher keine Prozesse zur Entnahme der Magnete. Beim Recycling der Geräte muss darauf geachtet werden, dass jeder Schritt nicht das Recycling eines anderen Stoffes unmöglich macht. Dazu sind auch Umstellungen der bisherigen Recyclingverfahren nötig. Das Fraunhofer Institut (2009) schätzt, dass das Nd aus Elektrogeräten beim Recycling aktuell in die Stahlfraction gelangt.

Die ARD berichtete über das Recycling von Mobiltelefonen. Es wurde gezeigt, dass die Eisen- und Stahlfraction mittels Magneten abgetrennt wird (ARD, 2012). NdFeB-Magnete heften sich ebenfalls an den Magneten, gelangen in die Eisenfraction und werden nicht separat recycelt.

Insgesamt zeigt die Übersicht der Prozesse, dass ein Recycling von Nd möglich ist. Die magnetischen Eigenschaften der recycelten Magnete wichen minimal von denen neu produzierter Magnete ab. Das Edelmetallinstitut (2012) gibt für  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  eine handelsübliche Reinheit von 99 % an, die folglich auch durch Recyclingprozesse erreicht werden müsste. Besonders sinnvoll scheint ein Mischen von recycelten und neuem Magnetmaterial, da dies in den tatsächlich angewandten Verfahren verwendet wird.

Eine abschließende Bewertung der beschriebenen Verfahren ist an dieser Stelle nicht möglich, da keine Angaben zur Wirtschaftlichkeit und zur Umweltbelastung der Verfahren vorliegen. Um die Verfahren vergleichbarer zu machen, sollten Ökobilanzen und Wirtschaftlichkeitsrechnungen durchgeführt werden.

### 5.3 Weitere Einflussfaktoren für Nd-Recycling

Neben dem Potential und den möglichen Verfahren beeinflussen auch äußere Faktoren das Recycling von Nd. So ist das Interesse an einem Recycling auch vom Preis für Nd abhängig. Es ist von weiter steigenden Preisen auszugehen, was eine kürzere Amortisationszeit von Recyclinganlagen zur Folge hätte. Damit würde recyceltes Nd aus Deutschland eine lohnende Alternative zum Import darstellen. Das Ökoinstitut betonte die hohen Kosten einer Gewinnungsanlage für SE. Durch eine Recyclinganlage mit geringeren Kosten könnte ein Recycling attraktiver als das Erschließen neuer SE-Vorkommen werden. Dies hätte eine Entlastung der Umwelt zur Folge.

Zusätzlich wird das Interesse am Recycling von Nd durch die Politik beeinflusst. Mit stärkeren Vorgaben zu Energieeinsparungen wird die Verwendung von Nd vermutlich ansteigen (vgl. Teil 3.1). Durch weitere Vorgaben zur Rohstoffeffizienz und Recyclingquoten könnte das Recycling von SE langfristig unumgänglich sein. Dies bietet Ländern wie Deutschland jedoch auch die Chance eine gewisse wirtschaftliche Unabhängigkeit zu erreichen und möglicherweise Nd zu exportieren. Insgesamt könnte durch ein Recycling von Nd der Zwiespalt zwischen Energieeffizienz (mit Nd-Nutzung) und Umweltschutz (keine Nd-Nutzung) gelöst werden.

## 5.4 Gesamtfazit und Ausblick

Abschließend lässt sich zusammenfassen, dass ein Recycling von Nd aus Elektroaltgeräten ökonomisch und ökologisch notwendig und sinnvoll ist. Das Potential stellt eine wirtschaftlich interessante Menge dar und Nd liegt in den Magneten konzentrierter vor als in Erzen. 13,80 % des jährlich importierten Nd könnten in Deutschland durch Recycling des Nd aus Computer, Laptops und Mobiltelefonen gewonnen werden. Ungefähr 39 % des Importes können durch Recycling aller NdFeB-Magnete ersetzt werden.

Mögliche Verfahren zur Gewinnung von Nd aus NdFeB-Magneten wurden beschrieben. Sie wurden im Labormaßstab getestet und als umsetzbar bewertet. Einige Verfahren werden bereits angewendet. Ein Problem stellt jedoch die Gewinnung der Magnete aus ihren Bauteile dar. Hier müssen Verfahren zur Zerlegung jedes einzelnen Gerätetypes entwickelt werden. Für Computer und Laptops sollte das Recycling möglichst schnell begonnen werden.

Durch Recycling kann eine wirtschaftlich und politisch unabhängigere Situation geschaffen werden. Eine komplette Deckung der erwarteten Bedarfssteigerung durch Recycling in Deutschland ist jedoch nicht möglich. Daher sollten europäische Kooperationen eingegangen werden. Außerdem müssen weitere Quellen für Nd gefunden oder neodymfreie Produkte entwickelt werden. Ein kompletter Verzicht auf Recycling wäre jedoch eine Verschwendung von begrenzten Rohstoffen.

# Quellenverzeichnis

- Afa (2002):** AfA-Tabelle für die allgemein verwendbaren Anlagegüter (AfA-Tabelle „AV“), Bundesministerium der Finanzen, Bonn
- Alloway, B. J. (1995):** Heavy metals in soils, second edition, blackie academic and professional, London, S.73
- ARD (2012):** Lach- und Sachgeschichten, Handyrecycling, Sendung vom 25.03.12
- Asada, Akira (1998):** Method for recovering reusable rare earth compounds, Santoku Metal Industry, Patentnummer 5728355
- Baba, Kenji et al. (2010):** Hitachis Involvement in Material Resource Recycling, Hitachi Review Vol. 59, No 4
- BITKOM (2010):** Bald mehr als fünf Milliarden Mobilfunkanschlüsse, [http://www.bitkom.org/de/markt\\_statistik/64046\\_64681.aspx](http://www.bitkom.org/de/markt_statistik/64046_64681.aspx), abgerufen 14.04.12
- BITKOM (2011):** 83 Millionen Alt-Handys, [www.bitkom.org/de/markt\\_statistik/64046\\_70811.aspx](http://www.bitkom.org/de/markt_statistik/64046_70811.aspx), abgerufen 02.04.12
- BITKOM (2011a):** PC-Verkäufe erreichen Rekordwert, [www.bitkom.org/66438\\_66433.aspx](http://www.bitkom.org/66438_66433.aspx), abgerufen 02.04.12
- BITKOM (2012):** Smartphone-Absatz steigt rasant, [www.bitkom.org/de/presse/8477\\_70921.aspx](http://www.bitkom.org/de/presse/8477_70921.aspx), abgerufen: 02.04.12
- Calmano, Wolfgang (2012):** Prof. chem. an der der TUHH, persönliches Gespräch zur Bewertung der Verfahren
- Cassing, Wilhelm et al. (2007):** Dauermagnete, Mess- und Magnetsiertechnik, Renningen, Expert Verlag, S. 1
- Czichos, Horst et al. (2004):** Das Ingenieurwissen, 32. Auflage, Hütte-Handbücher, Springer Berlin Heidelberg, S.62, S.B 119ff
- DeCarlo, Matthew (2011):** Gartner: SSDs will reach mainstream prices in 2012, [www.techspot.com/news/43752-gartner-ssds-will-reach-mainstream-prices-in-2012.html](http://www.techspot.com/news/43752-gartner-ssds-will-reach-mainstream-prices-in-2012.html), abgerufen 02.04.12
- Dittmeyer, Roland et al. (2006):** Chemische Technik, Prozesse und Produkte, Band 6b, Metalle, 5. Auflage, Wiley VCH-Verlag, Kapitel 8, S. 147-209

- Du, Xiaoyue et al. (2011):** Global rare earth in-use stocks in NdFeB permanent magnets, Journal of Industrial Ecology, Volume 15, Numer 6, S.836-843
- Edelmetallinstitut (2012):** Seltenerdmetalle, [http://www.edelmetallinstitut.com/seltene\\_erden.html](http://www.edelmetallinstitut.com/seltene_erden.html), abgerufen 14.04.12
- EG 640/2009 (2009):** VERORDNUNG (EG) Nr. 640/2009 DER KOMMISSION vom 22. Juli 2009 zur Durchführung der Richtlinie 2005/32/EG des Europäischen Parlaments und des Rates im Hinblick auf die Festlegung von Anforderungen an die umweltgerechte Gestaltung von Elektromotoren, 2009
- Ellis, T. W. et al. (1994):** Methods and Opportunities in the Recycling of Rare Earth Based Materials
- Elsner, Harald (2011):** Kritische Versorgungslage mit schweren Seltenen Erden, Entwicklung „Grüner Technologien“ gefährdet?, Commodity Top News Nr. 36, Hannover
- EU Parlament (2012):** Bessere Entsorgung und Wiederverwertung von Elektroschrott, Plenartagung Umwelt, 19.01.12, [www.europarl.europa.eu/news/de/pressroom/content/20120119IPR35666/html/Bessere-Entsorgung-und-Wiederverwertung-von-Elektroschrott](http://www.europarl.europa.eu/news/de/pressroom/content/20120119IPR35666/html/Bessere-Entsorgung-und-Wiederverwertung-von-Elektroschrott), abgerufen 01.01.12
- European Commission (2010):** Critical raw materials for the EU, report of the ad-hoc working group on defining critical raw materials
- Fraunhofer Institut (2009):** Angerer, Gerhard et al.: Rohstoffe für Zukunftstechnologien, Einfluss des branchenspezifischen Rohstoffbedarfs in rohstoffintensiven Zukunftstechnologien auf die zukünftige Rohstoffnachfrage
- Gartner (2008):** Gartner Says More than 1 Billion PCs In Use Worldwide and Headed to 2 Billion Units by 2014, STAMFORD, [www.gartner.com/it/page.jsp?id=703807](http://www.gartner.com/it/page.jsp?id=703807), abgerufen: 02.04.12
- Gey, Manfred (2008):** Instrumentelle Analytik und Bioanalytik - Biosubstanzen, Trennmethode, Strukturanalytik, Applikationen
- GIB (2009):** Gesellschaft für Innovationsforschung und Beratung mbH Berlin: Die wirtschaftliche Bedeutung der Recycling- und Entsorgungsbranche in Deutschland, Stand - Hemmnisse - Herausforderungen, S.44

- Greenberg, Bernhard (1994):** Neodymium recovery process, Pure-Etch Company, Patentnummer: WO/1994/026665
- Gupta, C.K. et al. (2005):** Extractive metallurgy of rare earths, CRC Press, Boca Ratonma
- Hannemann, Ullrich (2004):** Wachstum, Mikrostruktur und hartmagnetische Eigenschaften von NdFeB-Schichten, Cuvillier Verlag Göttingen, S. 2
- Hessling, Michaela (2010):** Aurubis-Sprecherin im Interview mit Hamburger Abendblatt: Elektroschrott ist die Metallquelle der Zukunft, Anglika Hillmer, 08.11.10
- Hirose, Yoichi (2000):** Method and device for melting rare earth magnet scrap and primary molten alloy of rare earth magnet, Showa Denko KK, Patentnummer: WO0039514 (A1)
- Hirota, Koichi et al. (2005):** Remelting of rare earth magnet scarp and/or sludge, magnet forming alloy, and sintered rare earth magnet, United State Patent, Patentnummer: US 6 960 240 B2
- Hitachi (2010):** Hitachi develops recycling technologies for rare earth metals, Developing machinery to separate and collect rare earth magnets from end-of-life products, extracting rare earths from rare earth magnets using a dry process
- Itakura, Takeshi et al. (2005):** Resource recovery from NdFeB sintered magnet by hydrothermal treatment, Journal of Alloy and Compounds 408-412 (2006) , S. 1382-1385
- Itoh, Masahiro et al. (2004):** Recycling of rare earth sintered magnets as isotropic bonded magnets by melt-spinning, Journal of Alloy and Compounds 374 (2004), S. 393-396
- Itoh, Masahiro et al. (2008):** Novel rare earth recovery process on NdFeB-magnet scrap by selective chlorination using  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , Journal of Alloy and Compounds 477 (2009), S. 484-487
- Jung, Alexander et al. (2009):** Die Rohstofflücke, Den deutschen Zukunftsindustrien drohen Engpässe beider Versorgung mit Hightech-Metallen. China, der wichtigste Lieferant, hortet begehrte Bodenschätze, Der Spiegel, Wirtschaft, Globalisierung, 45/2009
- Kafsack, Hendrik (2012):** EU-Recyclingquoten für Elektroschrott, Brüssel, FAZ, 19.01.12

- Kirchner, A. (2004):** Studies of Grain Boundaries in Die-Upset Nd-Fe-Co-Ga-B Magnets, Journal of Alloys and Compounds 365 (2004) 286–290
- Koch, Matthias (2012):** Seltene Erden bald auch aus Sachsen, ARD-Mittagsmagazin vom 19.01.2012
- Kotrba, Pavel et al. (2011):** Micorbial Biosorption of Metals, S.1-4
- Kuchta, Kerstin (2012):** Preisentwicklung Seltene Erdmetalle, Vorlesungsfolie, Berechnungen mit Daten des Shanghai Metals Market
- Kuehr, Ruediger (2003):** Computers and the environment, understanding and managing their impact, Kluwer Academic Puplicher, Williams (Hrsg.), Dordrecht
- Lyman, Jane et al. (1993):** Recycling of Neodymium Iron Boron Magnet Scrap, Washington DC, Report of Investigations 9481
- magnetkontor.de (2012):** [www.magnetkontor.de/content/de/ueber-NdFeB-Magnete.html#Oberflaechen](http://www.magnetkontor.de/content/de/ueber-NdFeB-Magnete.html#Oberflaechen), abgerufen: 05.04.12
- media.dyson.com (2012):** [media.dyson.com/downloads/de/floorcare/floorcare\\_brochure.pdf](http://media.dyson.com/downloads/de/floorcare/floorcare_brochure.pdf), abgerufen: 05.04.12
- Messmer, Hans-Peter et al. (2003):** PC Hardwarebuch, Aufbau Funktionsweise Programmierung, Addison-Wesley.
- Mortimer, Charles et al. (2003):** Chemie, Das Basiswissen der Chemie, 8. Auflage, Thieme, Stuttgart
- Murase, Kuniaki et al. (1994):** Recovery of rare metals from scrap of rare earth intermetallic material by chemical vapour transport, Journal of Alloy and Compounds 217 (1995), S. 218-225
- Nemoto, Takeshi et al. (2011):** Resource Recycling for Sustainable Industrial Development, Hitachi Review Vol. 60, No 6
- Oakdene Hollins (2010):** Kara, Hüdayi et al.: Lanthanide Resources and Alternatives
- Ökoinstitut (2011) :** Schüler, Doris et al.: Study on rare earth and their recycling, Final Report for The Greens/EFA Group , Darmstadt
- Ökoinstitut (2011a):** Schüler, Doris: Seltene Erden – Daten & Fakten, Hintergrundpapier Seltene Erden , Darmstadt

- Palmieri, M.C. et al. (2000):** Neodymium bisorption from acidic solutions in batch system, *Process Biochemistry* 36 (2000), S. 441-444
- Panorama (2011):** Das schmutzige Geheimnis sauberer Windräder, ARD, Sendung vom 28.04.12
- Saguchi, A. et al. (2005):** Recycling of rare earth magnet scraps: Carbon and oxygen removal from Nd magnet scraps, *Journal of Alloys and Compounds*, Volumes 408–412 (2006), S. 1377–1381
- Saito, T. et al. (2002):** The extraction of Nd from waste NdFeB alloys by the glass slag method, *Journal of Alloy and Compounds* 353 (2003), S. 189-193
- Saxon, Mark (2011):** Tasman erhält ermutigende Metall Ergebnisse vom Norra Karr – Schwere Seltene Erden Projekt in Schweden, Vancouver
- Schatt, Werner et al. (2007):** Pulvermetallurgie, Technologien und Werkstoffe, 2. bearbeitete und erweiterte Auflage, Springer, Heidelberg Berlin
- Schiffmann, Wolfram et al. (2011):** Technische Informatik 3 - Grundlagen der PC-Technologie, Springer, Berlin Heidelberg
- Schmidt, Frederick A. et al.(1992):** Method for treating rare earth-transition metal scrap, United States Patent, Patentnummer: 5 174 811
- Schuberth, Jens (2009):** Die EG-Verordnung für die umweltgerechte Gestaltung vom Umwälzpumpen, Hrsg: Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau
- Schwedt, Georg et al. (2010):** Analytische Trennmethode, Wiley VCH Verlag, Weinheim, S. 53-66, 2010
- Shirayama, Sakae et al. (2008):** Shirayama, Sakae and Okabe, Toru H.: Recovery of Nd and Dy from Rare Earth Magnet Scrap, Präsentation, erstellt 2008, auch zu finden: METHOD AND APPARATUS FOR RECOVERY OF RARE EARTH ELEMENT, Patentnummer: United States Patent Application 20110023660
- Stat. Bundesamt (2008):** Einkommens- und Verbrauchsstichprobe (EVS), Ausstattung privater Haushalte mit Informations- und Kommunikationstechnik am 1.1.2003 und 1.1.2008

- Statistisches Bundesamt (2008):** Laufende Wirtschaftsrechnungen, Ausstattung privater Haushalte mit Informations- und Kommunikationstechnik im Zeitvergleich, [www.destatis.de](http://www.destatis.de), abgerufen 06.03.2012
- Stephenson, Karen (2011):** Recycling Rare Earth Minerals, [www.greensolutionsmag.com/?p=1750](http://www.greensolutionsmag.com/?p=1750), abgerufen: 06.04.12
- Stipp, Peter (2010):** Permanentmagnet-Synchronmotoren erfüllen IE 3, SPS-Magazin Ausgabe 6/2010
- Takayuki, Hasegawa et al. (2009):** Method for recycling Nd-based rare earth metal magnet scrap, Shin-Etsu, Patentnummer: JP 2002-060855,A
- Takeda, Osamu et al.(2004):** Phase equilibrium of the system Ag-Fe-Nd, and Nd extraction from magnet scraps using molten silver, Journal of Alloys and Compounds 379 (2004), S.305-313
- Takeda, Osamu et al.(2005):** Recovery of neodymium from a mixture of magnet scrap and other scrap, Journal of Alloys and Compounds Volumes 408-412, S. 387-390
- Terada, Takahiko et al. (2001):** Method of producing recycled raw material powder for use in bonded magnet and method of recycling bonded magnet, Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.(heute Panasonic), European Patent Application, EP 1096517 A2
- Uda, Tetsuya et al. (2007):** Associate Professor, Materials Science & Engineering, Kyoto University, Präsentation, erstellt 2007, [www.okabe.iis.u-tokyo.ac.jp/core-to-core/rmw/RMW3/slide/RMW3\\_04\\_Uda\\_D.pdf](http://www.okabe.iis.u-tokyo.ac.jp/core-to-core/rmw/RMW3/slide/RMW3_04_Uda_D.pdf), abgerufen: 06.04.12
- UNEP (2011):** United Nations Environmental Programme, International Resource Panel: Metal Stocks & Recycling Rates, 2011
- vacuumschmelze.de (2012):** [www.vacuumschmelze.de/index.php?id=62](http://www.vacuumschmelze.de/index.php?id=62), abgerufen 05.04.12
- Volz, Günther (2010):** Elektrische Motoren in Industrie und Gewerbe, Energieeffizienz und Ökodesign-Richtlinie, Hrsg: Deutsche Energie-Agentur GmbH, Berlin
- www.apple.com (2012):** [www.apple.com/de/imac/environment.html](http://www.apple.com/de/imac/environment.html), 26.02.12

- www.bcae1.com (2012):** [www.bcae1.com/cdplayer.htm](http://www.bcae1.com/cdplayer.htm); abgerufen 02.04.12
- www.chemgapedia.de (2012):** [www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/16/anac/aaseinf.vlu/Page/vsc/de/ch/16/anac/aas1.vscml.html](http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/16/anac/aaseinf.vlu/Page/vsc/de/ch/16/anac/aas1.vscml.html); abgerufen 02.04.12
- www.energie-bewusstsein.de (2012):** [www.energie-bewusstsein.de/index.php?page=thema\\_energie\&p2=geraete\\_leistungen](http://www.energie-bewusstsein.de/index.php?page=thema_energie\&p2=geraete_leistungen), abgerufen: 02.04.12
- www.golem.de (2012):** [www.golem.de/1105/83205.html](http://www.golem.de/1105/83205.html), abgerufen: 10.04.12
- Xu, Yanchen (1999):** Liquid Metal Extraction of Nd from NdFeB Magnet Scrap, Iowa State University
- Yamagata, Yoshikazu et al. (2003):** Method for recovering and recycling magnetic powder from rare earth bond magnet, Matsushita Electric Industrial Co., Ltd, US Patent, Patentnummer: US 6 533 837 B
- Yamamura, Tsutomu et al. (2004):** Electrochemical processing of rare-earth and rare metals by using Molten Salts, Chemistry for Sustainable Development 12 (2004), S. 105-111
- Yan, Gaolin (2006):** Effect of magnetization on hydrogen decrepitation for Nd<sub>16</sub>Fe<sub>76</sub>B<sub>8</sub> sintered magnet, Applied physics letters 89, 172503 (2006)
- Zakotnik, M. et al. (2007):** Possible Methods of recycling NdFeB-type sintered magnets using the HD/degassing process, Journal of Alloys and Compounds Volume 450, Issues 1–2, S. 525–531
- Zakotnik, M. et al. (2008):** Multiple recycling of NdFeB-type sintered magnets, Journal of Alloy and Compounds, 469 (2009), S. 314-321
- Zhong, Xiaolin et al. (2007):** Preparation of Mn-Zn Ferrites Powder by Waste From Recycling the NdFeB Magnet Scrap, Journal of Mianyang Normal University, Vol 5 (2010)

# Anhang

In diesem Anhang sind alle Messwerte der Computer, Laptops und Mobiltelefone aufgeführt. Die Berechnungen werden deutlich. Außerdem erfolgt eine detaillierte Anleitung zur Demontage der Computer und Laptops.

## Messwerte der Computer und Laptops

Es werden alle Messwerte der Proben aus Computern und Laptops aufgelistet. Dabei wird nach Bauteilen unterschieden. Die durchschnittlichen Nd-Gehalte der Bauteile, und ihre durchschnittliche Anzahl pro Laufwerk sind angegeben.

**Tabelle 6.0.4:** Gewichte der untersuchten Computer und Laptops

Gerät	Gewicht [kg]
PC 1	10,68
PC 2	5,06
PC 3	6,88
PC 4	16,34
PC 5	8,72
PC 6	12,7
PC 7	11,87
PC 8	12,2
Laptop 1	2,92
Laptop 2	2,73
ØGewicht PC	10,56
ØGewicht Laptop	2,825

**Tabelle 6.0.5:** Messergebnisse der Proben aus Computern

Name	Einwaage [g]	Gewicht <sup>50</sup> [g]	AAS <sup>51</sup> [mg/L]	Nd-Gehalt [mg]	Nd-Anteil [%]	ØNd-Gehalt [mg]	ØNd-Anteil [%]	ØAnzahl/Laufwerk
<b>CDROM</b>								
<b>Lasermagnete</b>								
Probe1	0,459	0,910	1897,000	188,253	20,68	<b>202,82</b>	<b>12,48</b>	2
Probe2	0,983	0,983	175,300	8,765	0,89			
Probe3	0,778	1,555	3659,000	365,876	23,52			
Probe4	1,403	2,789	2393,000	475,649	17,06			
Probe5	0,871	1,741	3119,000	311,900	17,91			
Probe6	0,903	1,800	737,600	73,491	4,08			
Probe7	0,967	0,967	892,200	44,610	4,61			
Probe8	1,390	1,390	3081,000	154,050	11,08			
<b>auf/zu, innen</b>								
Probe1	0,366	4,145	1303,000	3,230	0,05	<b>1,81</b>	<b>0,04</b>	1
Probe2	0,460	4,520	4,794	2,353	0,05			
Probe3	0,808	3,932	7,138	1,736	0,04			
Probe4	0,660	4,270	5,843	1,890	0,04			
Probe5	0,799	2,326	3,946	0,574	0,02			
Probe6	0,697	4,484	2,846	0,915	0,02			
Probe7	0,604	4,568	5,149	1,948	0,04			
<b>auf/zu, außen</b>								
Probe 1	0,630	6,186	6,573	3,229	0,05	<b>3,23</b>	<b>0,05</b>	0,125
<b>Lasermotor</b>								
Probe1	0,782	6,241	7,511	2,998	0,05	<b>3,00</b>	<b>0,05</b>	1
<b>Drehmotor, außen</b>								
Probe1	0,105	0,210	7,071	0,707	0,34	<b>77,70</b>	<b>17,73</b>	1
Probe2	0,319	0,319	1949,000	97,450	30,55			
Probe3	0,543	0,543	2154,000	107,700	19,83			
Probe4	0,520	0,520	2099,000	104,950	20,19			
<b>Drehmotor, innen</b>								
Probe1	0,60	1,650	2664,000	368,009	22,34	<b>488,44</b>	<b>22,05</b>	1
Probe2	0,479	2,201	2738,000	629,260	28,59			

Name	Einwaage [g]	Gewicht [g]	AAS [mg/L]	Nd-Gehalt [mg]	Nd-Anteil [%]	ØNd-Gehalt [mg]	ØNd-Anteil [%]	ØAnzahl/Laufwerk
Probe3	0,576	2,575	2908,000	649,820	25,24			
Probe4	0,437	1,964	2259,000	507,577	25,85			
Probe5	0,557	1,966	2640,000	465,839	23,70			
Probe6	0,502	2,719	902,200	244,446	8,99			
Probe7	0,366	3,779	1303,000	738,569	17,82			
Probe8	1,273	1,273	6080,000	304,000	23,87			
<b>Festplatte</b>								
Festplattenmagnete						<b>1888,16</b>	<b>23,68</b>	<b>1,625</b>
Probe1	8,374	14,753	2378,000	2094,640	14,20			
Probe2	0,465	26,923	2812,000	8135,401	30,22			
Probe3	0,264	5,670	1556,000	1673,467	29,51			
Probe4	0,182	4,110	742,500	838,372	20,40			
Probe5	0,199	8,310	660,300	1378,667	16,59			
Probe6	0,130	4,000	629,100	967,846	24,20			
Probe7	0,173	4,400	1629,000	2067,975	47,00			
Probe8	0,226	4,450	854,800	843,428	18,95			
Probe9	0,238	13,150	944,100	2605,986	19,82			
Probe10	0,281	14,310	1099,000	2795,359	19,53			
Probe11	0,219	4,080	1060,000	988,752	24,23			
Probe12	0,339	5,660	1540,000	1284,090	22,69			
Probe13	0,249	11,370	1020,000	2327,860	20,47			
Probe14	0,465	15,490	2812,000	4679,626	30,22			
<b>Drehmotor</b>								
Probe1	0,631	2,183	3327,000	575,006	26,35	<b>552,68</b>	<b>20,06</b>	<b>1</b>
Probe2	0,423	2,306	1,200	940,273	15,56			
Probe3	0,620	1,857	3168,000	474,485	25,55			
Probe4	0,485	2,719	945,400	265,153	9,75			
Probe5	0,460	2,520	1917,000	524,842	20,83			
Probe6	0,350	2,401	1563,000	536,307	22,33			
<b>Diskette</b>								
Drehmotor,innen						<b>4,19</b>	<b>0,10</b>	<b>1</b>
Probe 1	0,517	6,075	9,467	5,564	0,09			

Name	Einwaage [g]	Gewicht [g]	AAS [mg/L]	Nd-Gehalt [mg]	Nd-Anteil [%]	ØNd-Gehalt [mg]	ØNd-Anteil [%]	ØAnzahl/Laufwerk
Probe2	0,467	7,149	5,410	4,141	0,06			
Probe3	0,224	0,356	7,583	0,603	0,17			
Probe4	0,526	5,367	7,618	3,885	0,07			
Probe5	0,312	6,174	6,814	6,746	0,11			
<b>Drehmotor, außen</b>						<b>0,87</b>	<b>0,12</b>	<b>0,375</b>
Probe1	0,823	0,823	7,013	0,351	0,04			
Probe2	0,228	0,969	7,255	1,540	0,16			
Probe3	0,239	0,478	7,255	0,726	0,15			
<b>Mainboardlüfter</b>						<b>4,45</b>	<b>0,06</b>	<b>1</b>
Probe1	0,532	0,532	9,317	0,466	0,09			
Probe2	0,707	28,492	4,722	9,520	0,03			
Probe3	0,644	8,340	2,338	1,515	0,02			
Probe4	0,420	7,222	3,296	2,837	0,04			
Probe5	0,292	5,745	8,036	7,913	0,14			
<b>Netzteillüfter</b>						<b>3,77</b>	<b>0,06</b>	<b>1,125</b>
Probe1	0,745	2,014	6,866	0,928	0,05			
Probe2	0,706	6,043	1,200	0,327	0,01			
Probe3	0,656	11,445	5,053	4,406	0,04			
Probe4	0,634	6,257	5,353	2,643	0,04			
Probe5	0,285	5,706	7,728	7,742	0,14			
Probe6	0,379	7,960	7,316	7,681	0,10			
Probe7	0,826	6,879	6,459	2,690	0,04			
<b>Lautsprecher</b>						<b>310,00</b>	<b>1,93</b>	<b>0,125</b>
Probe1	0,331	16,040	127,800	310,000	1,93			

<sup>50</sup> Gesamtgewicht

<sup>51</sup> AAS-Konzentration

**Tabelle 6.0.6:** Durchschnittlicher Nd-Gehalt der Laufwerke eines PCs

Laufwerk	ØNd-Gehalt
CDROM	976,99
Festplatte	3620,94
Diskette	115,52 <sup>52</sup>
Mainboardlüfter	4,45
Netzteillüfter	3,77
Lautsprecher	310,00
Gesamt PC	5031,67

**Tabelle 6.0.7:** Durchschnittlicher Nd-Gehalt der Laufwerke eines Laptops

Laufwerk	ØNd-Gehalt
CDROM	926,94
Festplatte	1120,91
Diskette	1144,05 <sup>53</sup>
Lüfter	2,40
Lautsprecher	626,32
Gesamt Laptop	4446,94

Mit Hilfe des durchschnittlichen Nd-Gehaltes und der angegebenen durchschnittlichen Anzahl pro Laufwerk wurden die durchschnittlichen Nd-Gehalt der Laufwerke berechnet. Dies zeigt Tabelle 6.0.6. Ebenso wurde für die Laptops verfahren, was Tabelle 6.0.7 zeigt. Die entsprechenden Messwerte sind darunter in Tabelle 6.0.8 zu finden.

**Tabelle 6.0.8:** Messergebnisse der Proben aus Laptops

Name	Einwaage [g]	Gewicht [g]	AAS [mg/L]	Nd-Gehalt [mg]	Nd-Anteil [%]	ØNd-Gehalt [mg]	ØNd-Anteil [%]	ØAnzahl/Laufwerk
<b>Festplatten</b>								
<b>Magnete</b>								
Probe1	0,22	4,09	1003,00	933,18	22,82	<b>780,66</b>	<b>21,95</b>	1
Probe2	0,27	2,98	1118,00	628,14	21,08			
<b>Drehmotor</b>								
Probe1	0,26	1,94	1222,00	457,42	23,59	<b>340,25</b>	<b>22,66</b>	1
Probe2	0,17	1,03	757,80	223,08	21,74			
<b>CDROM</b>								
<b>Drehmotor</b>								
Probe1	0,18	2,22	850,00	514,48	23,21	<b>469,04</b>	<b>24,86</b>	1
Probe2	0,18	1,60	933,20	423,60	26,51			
<b>auf/zumotor</b>								
Probe1	0,22	0,22	793,90	39,70	18,21	<b>31,64</b>	<b>14,00</b>	1
Probe2	0,11	0,24	224,30	23,58	9,79			
<b>Lasermagnete</b>								
Probe1	0,19	1,16	602,70	185,98	16,05	<b>185,98</b>	<b>16,05</b>	2
<b>Laserspeichermotor</b>								
Probe1	0,23	0,23	1085,00	54,30	23,46	<b>54,30</b>	<b>23,46</b>	1
<b>Lautsprecher</b>								
Probe1	0,28	2,25	1752,00	702,77	31,30	<b>626,32</b>	<b>27,89</b>	2
Probe2	0,24	2,25	1171,00	549,87	24,49			
<b>Diskette</b>								
<b>Drehmotor</b>								
Probe1	0,34	4,94	1373,00	995,39	20,15	<b>1032,74</b>	<b>21,49</b>	1
Probe2	0,20	4,69	919,50	1070,09	22,82			
<b>Drehmotor, außen</b>								
Probe1	0,15	0,15	12,35	0,62	0,41	<b>0,62</b>	<b>0,41</b>	0,5
<b>Lasermotor</b>								
Probe1	0,20	0,44	875,60	98,63	22,28	<b>111,00</b>	<b>21,59</b>	1
Probe2	0,12	0,59	507,40	123,40	20,90			
<b>Lüfter</b>								
Probe1	0,17	0,98	10,92	3,13	0,32	<b>2,40</b>	<b>0,32</b>	1
Probe2	0,16	0,51	10,62	1,67	0,33			

## Messwerte der Mobiltelefone

**Tabelle 6.0.9:** Messwerte der Proben aus Mobiltelefonen

Magneteaus:	Einwaage	AAS-Konzentr.	Nd-Gehalt	Nd-AnteilMagnet	GewichtohneAkku	Nd-Anteil
	g	mg/l	mg		[g]	□
Motorola Timepart Kopfhörer	0,1895	546,1	46,28	14,41	83,21	0,06
Motorola Timepart Motor	0,1232	379,5		15,40		
Samsung SGH	0,486	2300	115	23,66	89,82	0,13
Nokia 6610	0,0863	286,1	14,305	16,58	59,4	0,02
Motorola Talkabout SE1908AB173	0,6326	1485	74,25	11,74	83,21	0,09
Fritzbox	0,4357	1418	70,9	16,27	77,83	0,09
Siemens M55	0,2361	464,1	23,205	9,83	56,83	0,04
Siemens S35	0,2985	421	21,05	7,05	71,62	0,03
Motorola VSeries 66 Kopfhörer	0,3897	509,6	35,26	6,54	63,47	0,06
Motorola VSeries 66 Motor	0,0692	195,6		14,13		
Siemens C35 Kopfhörer	0,3054	430	28,88	7,04	70	0,04
Siemens C35 Motor	0,0513	147,6		14,39		
Nokia 3200 Kopfhörer	0,0978	213,4	25,92	10,91	60	0,04
Nokia 3200 Motor	0,1678	305		9,09		
Nokia 3310 Kopfhörer	0,3467	1294	78,235	18,66	90,61	0,09
Nokia 3310 Motor	0,2013	270,7		6,72		

Telefon	Bauteil	Gewicht Magnet [g]	Nd-Gehalt [mg]	Gewicht Telefon [g]	Nd-Anteil Magnet [%]	Nd-Anteil Telefon [%]
Motorola 1	Lautsprecher	0,190	27,310	83,00	14,41	0,06
	Motor	0,12	18,98		15,41	
Motorola2	Lautsprecher	0,39	25,48	63,00	6,54	0,06
	Motor	0,07	9,78		14,13	
Nokia 1	Lautsprecher	0,10	10,67	60,00	10,91	0,04
	Motor	0,17	15,25		9,09	
Nokia 2	Lautsprecher	0,35	64,70	90,00	18,66	0,09
	Motor	0,201	13,530		6,72	
Siemens1	Lautsprecher	0,305	21,500	70,000	7,04	0,04
	Motor	0,05	7,38		14,39	
Durchschnittlich				73,20	11,73	0,06

Telefon	Bauteil	Gewicht Magnet [g]	Nd-Gehalt [mg]	Gewicht Telefon [g]	Nd-Anteil Magnet [%]	Nd-Anteil Telefon [%]
Siemens 2	Lautsprecher	0,24	23,21	57,00	9,83	0,04
Siemens 3	Lautsprecher	0,30	21,05	72,00	7,05	0,03
Motorola 3	Lautsprecher	0,63	74,25	83,00	11,74	0,09
	Lautsprecher	0,49	115,00	90,00	23,66	0,13
Nokia 3	Lautsprecher	0,086	14,31	59,00	16,58	0,02
Durchschnittlich				72,20	13,77	0,06

# Detaillierte Beschreibung der Demontage von Computern und Laptops

Um an die neodymhaltigen Teile eines PCs zu gelangen, muss man ihn komplett auseinander bauen. Dazu wurde zunächst das Computergehäuse, das meistens mit Kreuzschlitzschrauben zusammen gehalten wird, entfernt. Dann konnten die ebenfalls mit Kreuzschlitzschrauben befestigten Einzelbauteile, wie die Festplatte, das CD-ROM Laufwerk, ggf. das Diskettenlaufwerk und das Netzteil lösen und entnehmen. Anschließend mussten diese Teile weiter zerlegt werden.

## Festplatte

Die Festplatte ist nach dem Lösen der Halterungsschrauben durch nach hinten Ziehen aus dem PC-Gehäuse zu lösen. Nach dem Abziehen aller Kabel kann die Festplatte entnommen werden und mit Hilfe von Torx 8 (tw. Torx 10) Schraubendrehern der Deckel abgehoben werden. Dabei ist zu beachten, dass mindestens eine Schraube nicht sichtbar, sondern unter der bedruckten Folie des Deckels versteckt ist. Mit dem gleichen Schraubendreher können die enthaltenen Magnete los geschraubt und heraus genommen werden. In einer Festplatte befinden sich je nach Typ ein bis zwei übereinander liegende Magnete. Sie sind durch ihre magnetische Kraft an die Halterungen gebunden und können manuell nicht davon gelöst werden. Erst bei der Entmagnetisierung im Muffelofen fällt der Magnet von der Halterung.

Als nächstes werden die Torxschrauben, die die Speicherplatten halten heraus geschraubt. Dann lassen sich zwei Halterungsringe entfernen und die erste der Scheiben heraus nehmen. Das Lösen der zweiten Scheibe ist meist etwas mühsamer und gelingt am besten mit einem Schraubenzieher als Hebel. Man löst die Scheibe von allen Seiten immer wieder an, bis sie nachgibt und nach oben abspringt. Dabei sollte man nicht zu viel Druck auf einmal ausüben, da die Scheibe zersplittern könnte. In den betrachteten Festplatten befanden sich maximal zwei Scheiben, heutzutage sind jedoch Platten mit bis zu fünf Schichten üblich ([www.golem.de](http://www.golem.de), 2012). Unter den Scheiben befindet sich der Motor, der sie zum Lesen und Beschreiben dreht. Bei den untersuchten Festplatten wurden zwei verschiedene Bauweisen gefunden:

1. Der Motor kann mit weiteren Torxschrauben am Gehäuse der Festplatte gefestigt sein. So lässt er sich zwar leicht heraus schrauben, besitzt aber einen Rand, der gewaltfrei nicht von Rest des Motors zu trennen ist. Durch Einspannen in einen Schraubstock lässt sich der Rand abbrechen und die Rotorabdeckung hebt sich an. Mit Hammer und Meißel lassen sich Rotor und Stator von einander trennen. Im Inneren befindet sich ein poröser Permanentmagnetring, der magnetisch am Stahl haftet. Durch das Trennen von Rotor und Stator ist er meist in kleine Stücke zerbrochen, die am Rotor oder Stator hängen. Durch erneutes Einspannen in den Schraubstock lässt sich der Stahl verbiegen und der restliche Magnet gewinnen. Die Bruchstücke sind bereits klein genug, um für einen Aufschluss verwendet zu werden. Beim Einfüllen in einen Probenbehälter sollte man beachten, dass die Probe immer noch magnetisch ist und kleine Bruchstücke sich an den Schraubstock gehängt haben könnten.
2. Bei der zweiten Bauweise ist der Motor direkt mit dem Gehäuse verbunden. Oft lässt er sich mit Hilfe von Hammer und einem Durchtreiber von unten heraus schlagen. Teilweise muss jedoch ein Schraubendreher als Hebel und ein heraus Hämmern von oben versucht werden. Dies ist sehr mühsam und gelingt meist erst nach einiger Zeit. Anschließend kann über das bereits erwähnte Einspannen in einen Schraubstock der Permanentmagnet in Bruchstücken gewonnen werden.

Die untersuchten PCs enthielten ein bis drei Festplatten.

## **Das CD-ROM Laufwerk**

Das CD-ROM Laufwerk lässt sich nach dem Lösen der Schrauben nach vorne heraus schieben. Dann können die restlichen Schrauben gelöst und die Abdeckung entfernt werden. Durch abschrauben aller Platinen und Abbrechen einiger Plastikhalterungen lassen sich alle Einzelteile des Laufwerkes gewinnen: Ein CD-ROM Laufwerk besitzt drei Motoren.

Der erste Motor dreht die eingelegte CD. Er ist nach dem Rausschrauben auf einer kleinen Platine befestigt, die den Stator bildet und sich mit Hammer und Meißel lösen lässt. Außen auf diesem Motor befindet sich ein Permanentmagnetring. Er dient zum Festhalten der CD und kann mit einem Schraubenzieher gelöst werden. Innen im Rotor befindet sich ebenfalls ein Magnetring der durch magnetische Kraft und Kleber fest an den Stahl gebunden ist. Durch Einspannen in einen Schraubstock lässt er sich zersplittern, wie bereits bei den Festplatten beschrieben.

Der zweite Motor ist für das Öffnen und Schließen des Laufwerkes nötig. Er befindet sich an der Seite des Laufwerkes. Durch ganz leichten Druck im Schraubstock springt der Deckel ab und die innere Spule kann mit einer Zange entnommen werden. Sollte die Spule fest sitzen hilft das Verformen des Motors durch wechselndes Einspannen in den Schraubstock. Dabei löst sich auch der enthaltene Magnetring, bei dem es sich anders als bei den bisher beschriebenen Motoren um einen kunststoffgebundenen Magneten handelt. Der Magnetring wurde nur leicht an die Motorhülle geklebt und lässt sich durch das Verformen als Ganzes entnehmen.

Der dritte Motor ist für die Positionierung des Lasers zuständig. Er wurde in zwei verschiedenen Bauweisen gefunden. Die erste Bauform ist rund und besteht im Inneren aus Spulen und einem zylinderförmigen Permanentmagneten an der Drehstange. Die zweite ist quaderförmig und enthält kleine stabförmige Neodymmagnete als Stator und ebenfalls einen zylinderförmigen Magneten an der Drehstange als Rotor. An diese Magnete zu gelangen ist sehr schwierig. Sie zerbrechen leicht, haften aber an einander und fallen nicht heraus. Somit sollte man zunächst versuchen den Rotor in der Mitte mit einer Zange heraus zu ziehen oder von hinten durch zu schlagen. Man kann auch die Hülle des Motors aufsägen, dies ist aber sehr mühsam.

Neben der Linse der Lasereinheit befinden sich zwei kleine Magnete. Sie sind für die Feinjustierung des Lasers zuständig. Diese Magnete sind unterschiedlich befestigt. Einige halten nur durch magnetische Anziehungskraft, andere sind zusätzlich angeklebt. Wenn sich die Magnete mit Hilfe eines flachen Spatels nicht lösen lassen, hilft eine Entmagnetisierung im Muffelofen.

Bei einem DVD-Laufwerk befand sich in der Abdeckung oberhalb des Drehmotors ein weiterer Permanentmagnet, dessen Funktion unklar ist.

Die untersuchten PC enthielten ein bis zwei CDROM bzw DVD Laufwerke.

## **Das Diskettenlaufwerk**

Nach Lösen der Halterungsschrauben lässt sich das Diskettenlaufwerk nach hinten herausziehen. Nach dem Abnehmen der Verkleidung findet man einen runden Motor, der für das Drehen der Scheibe in einer Diskette zuständig ist. Eine Platine, auf der eine Spule befestigt ist, bildet den Stator. Der Rotor besitzt außen ein paar sehr kleine Magnete. Im Inneren befindet sich ein Rotorring. Rotor und Stator (=Platine) lassen sich mit mittels Schraubenzieher und Hammer trennen. Die gleiche Methode sollte man zum Lösen des kunststoffgebundenen Magnetings nehmen, da er nur locker eingeklebt/ingelegt ist. Ein Einspannen in den Schraubstock ist nicht zum empfehlen, da der Rotor sehr weich ist und vollkommen verbiegen würde.

Der zweite Motor positioniert den Laser zum Lesen und Schreiben auf der Diskette. Es ist die gleiche Bauweise wie sie auch beim CDROM-Laufwerk vorkommt. Der Motor enthält nur Spulen und keine Permanentmagnete.

Die untersuchten PCs enthielten null bis ein Diskettenlaufwerke.

### **Der Mainboardlüfter**

Auf dem Mainboard wird die CPU meist durch einen extra Lüfter gekühlt. Diesen entfernt man am besten mit einer Kneifzange aus seiner Halterung, sodass ein Herausschrauben des Mainboards nicht nötig ist. Mit der gleichen Zange oder mit einem Schraubstock werden zunächst die Rotorblätter abgebrochen. Dann muss der Deckel mit Schraubenzieher und Hammer entfernt werden, die darunter liegende Platine geht meist ebenfalls ab. Durch Einspannen in den Schraubstock lässt sich das Plastikgehäuse entfernen und man erhält einen metallischen Ring, in dem der kunststoffgebundenen Magnet liegt. Durch Verformen im Schraubstock lässt er sich entnehmen.

Die betrachteten Computer enthielten jeweils einen CPU-Lüfter.

### **Das Netzteil**

Durch Lösen der Halterungsschrauben kann der Netzteilkäfig entnommen und aufgeschraubt werden. In einem gefundenen Netzteil befanden sich sogar zwei Lüfter, wie auf der rechten Seite der Abbildung zu sehen ist. Analog dem CPU-Lüfter wird der Netzteillüfter entnommen und bearbeitet. Bei Netzteil sollte man aus Sicherheitsgründen darauf achten, andere Teile so wenig wie möglich zu berühren.

In jedem Computer waren ein bis zwei Netzteile enthalten. Die Laptops besaßen einen Gehäuselüfter, der Mainboard und Netzteil kühlte.

### **Lautsprecher**

In einem Computer befand sich ein Lautsprecher. Nach dem Abreißen der Membran ließ sich in der Mitte ein Neodymmagnet erkennen.

Nur einer der untersuchten Computer enthielt einen Lautsprecher. Die Laptops enthielten jeweils zwei Lautsprecher.