

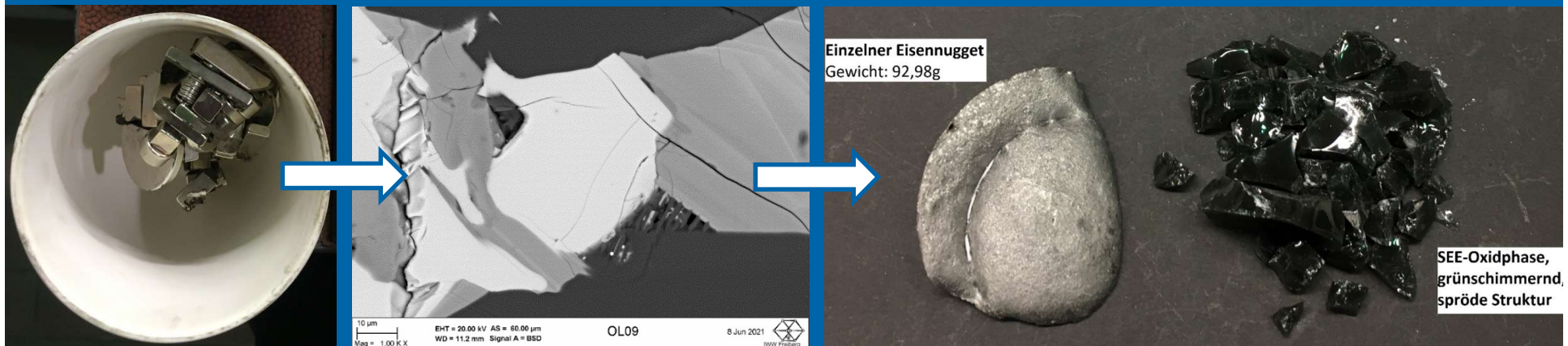


TECHNISCHE UNIVERSITÄT
BERGAKADEMIE FREIBERG
Die Ressourcenuniversität. Seit 1765.

Project
No.21028



Chancen pyrometallurgischen Magnetrecyclings durch angepasste Schlackensysteme



Institut für Nichteisenmetallurgie und Reinststoffe
Ludwig Blenau, Dr. Olga Fabrichnaya, Oliver Lonski, Daniel Vogt, Prof. Dr.-Ing.
Alexandros Charitos

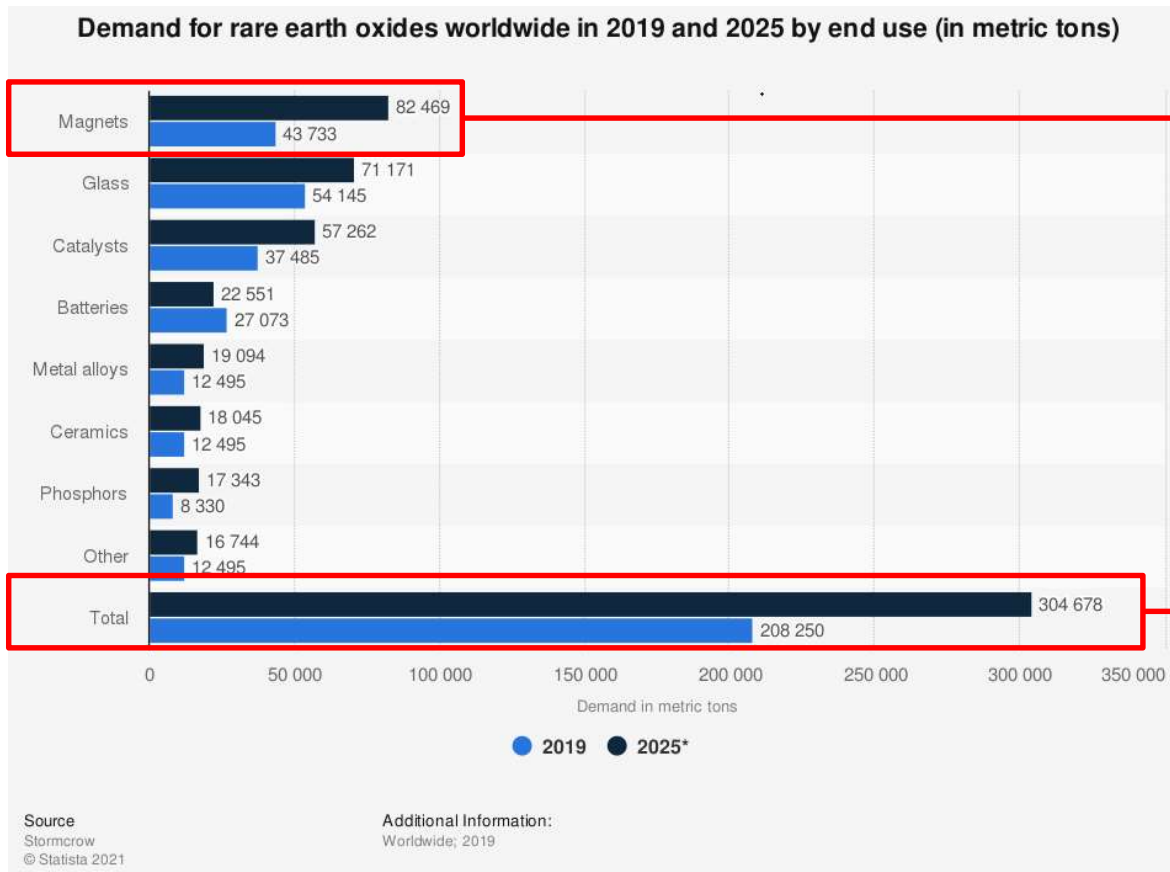


NdFeB-Magneten: Bedarf



- Nd, Pr und Dy essentiell für **REPM (Rare Earth Permanent Magnets)**
- **Ca. ¼ des SEE-Bedarfs für REPM¹** [1] Firdaus et al. 2016
76 % Nd & 70 % Pr für REPM² [2] Yang et al. 2016
- **China ist Hauptproduzent** von SEE Metallen und Magneten
- In allen 4 Listen der „**Critical Raw Materials**“ der EU zwischen 2010-2020 aufgeführt

SEE: Bedarf



Für Magneten

82,469 t in 2025

43,733 t in 2019

Gesamt

304,678 t in 2025

208,250 t in 2019

Zusammensetzung NdFeB-Magnet

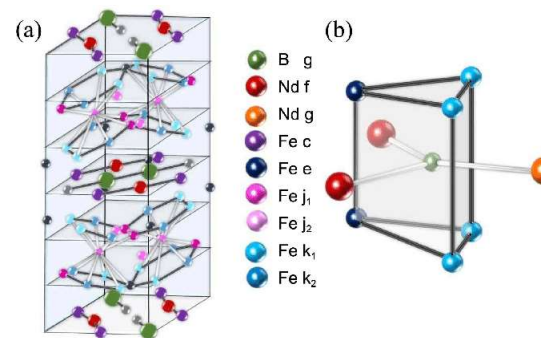
Typische Zusammensetzung

Hauptelemente (Gew. %)	<p>Nd: 23-31</p> <p>Pr: 0-7</p> <p>Dy: 1,3-5</p> <p>Fe: 65-70</p> <p>B: 0,9-1,2</p> <p>La: 0-2</p>
Beschichtung und Zuschläge (Gew. %)	<p>Co: 0-1</p> <p>Al: 0-0,3</p> <p>Ni: 0-0,3</p> <p>Nb: 0-0,6</p>
Kontaminanten	<p>C, Ca, N,</p> <p>Si, O</p>

Firdaus et al., 2016

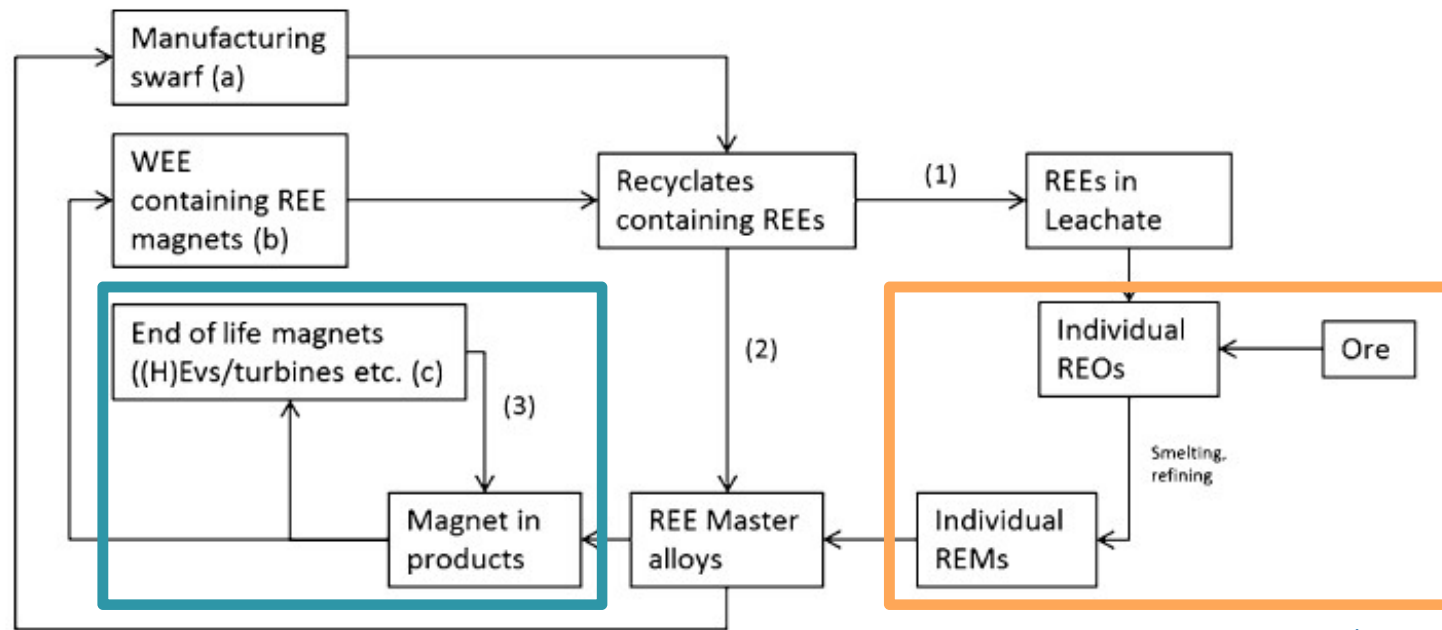


L. Blenau



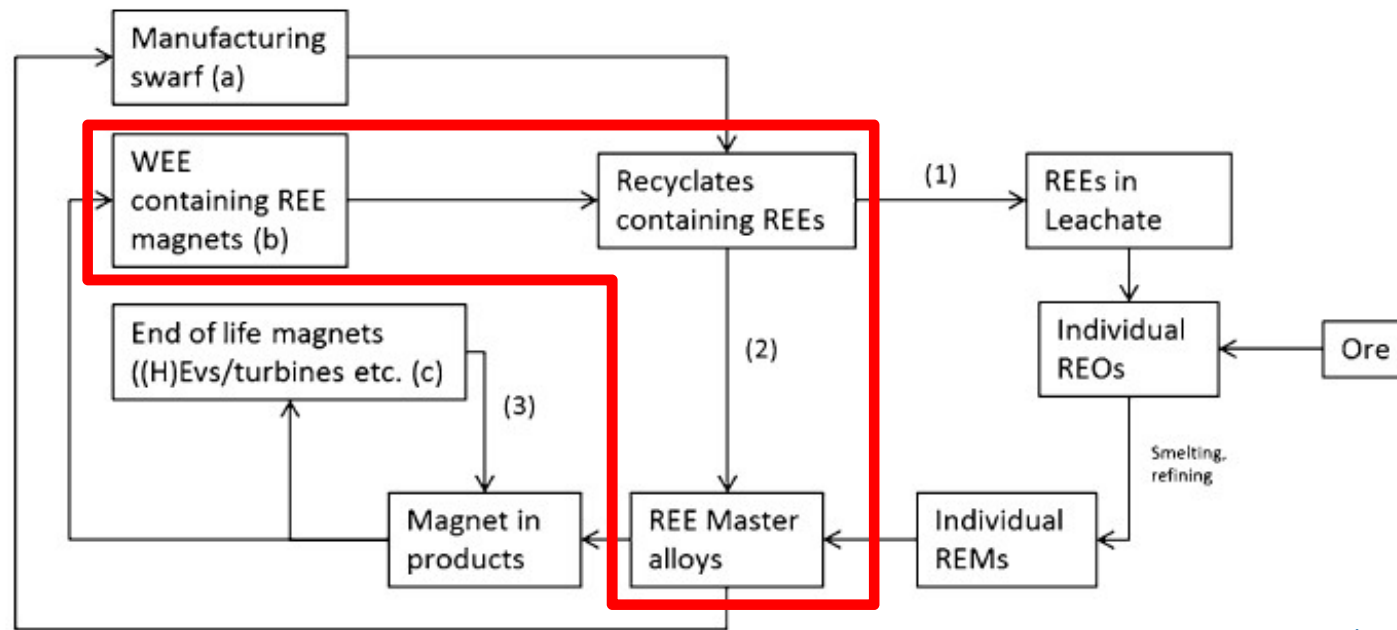
Jadhav et al., 2014

Nd₂Fe₁₄B
 SEE typischerweise
 überstöchiometrisch
 vorhanden



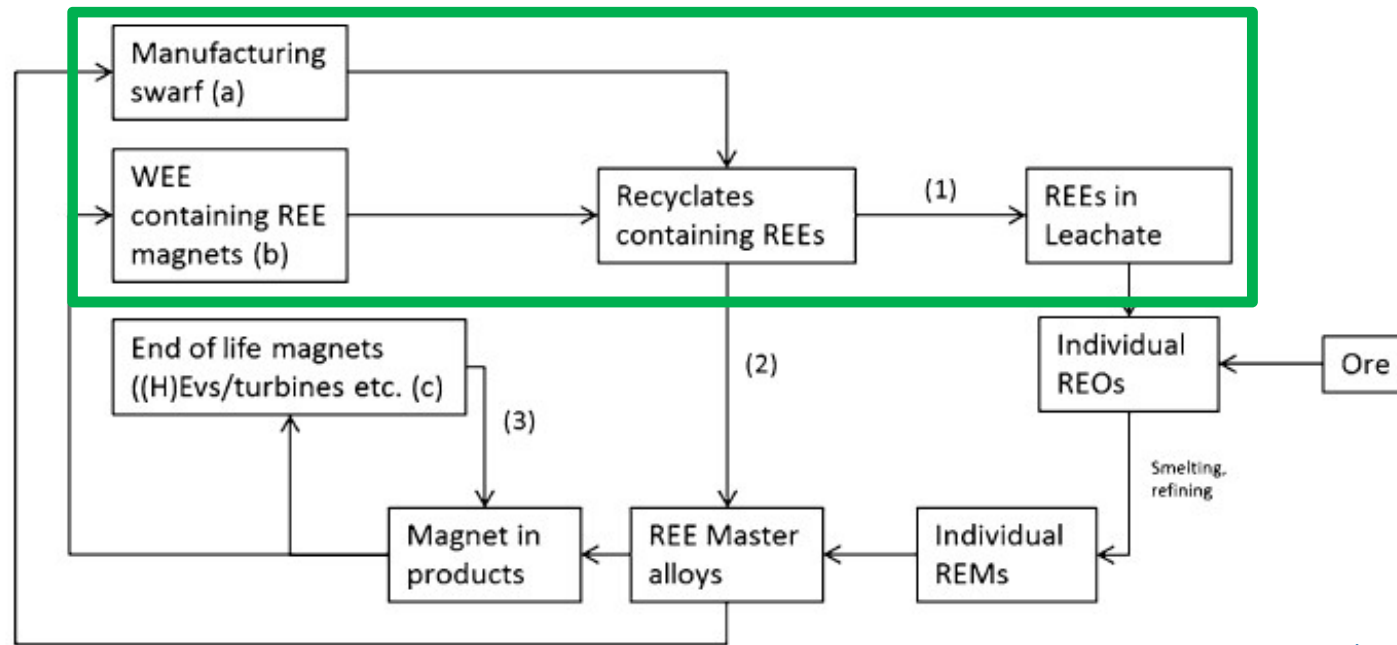
Binnemans et al. 2013,
Takeda et al. 2014

- **Primäre SEE/Nd Gewinnung**
- **Wiederverwendung von Magneten, optimalerweise im Produktionsprozess bedacht**



Binnemans et al. 2013,
Takeda et al. 2014

- **Direktes pyrometallurgisches Recycling**
 - Einfaches Aufschmelzen oft nicht möglich
 - Kontamination (Beschichtung, Anhaftungen, Korrosion) vorhanden



Binnemans et al. 2013,
Takeda et al. 2014

- **Rückgewinnung der Elemente aus REPM**
 - Hydrometallurgische und Pyrometallurgische Ansätze vorhanden
 - **Es findet momentan kein wirtschaftliches REPM-Recycling statt!**



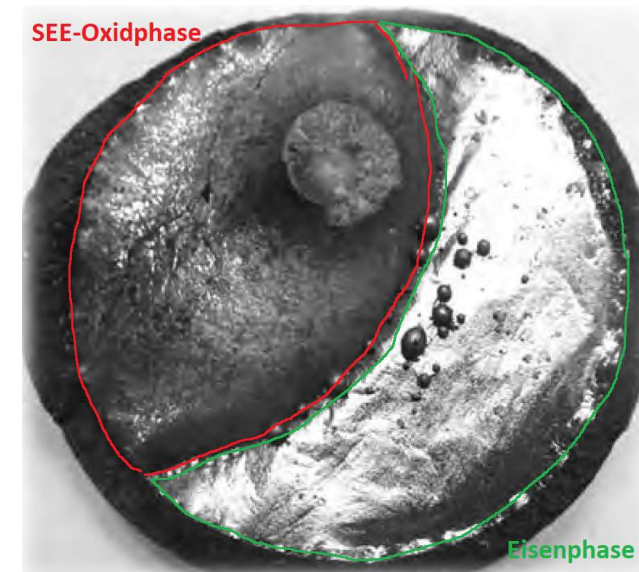
Recycling: Pyrometallurgisch



- **Ansatz:** Fe als Metall und Nd/SEE in Oxidform zurückgewinnen
- Benötigt deutlich weniger Wasser und Lösungsmittel (Säuren) als reine Hydrometallurgisches Recycling
 - ⇒ Die Teiloxidation von NdFeB Magneten ist exotherm
 - ⇒ Verbessert dem Wärmebilanz von dem Prozess
- Ni, Cu, Au, Ag aus SEE-Schrotten verbleiben in der Metallphase, Al wird in oxidierter Form später abgetrennt

- **Kruse et al. 2017**
 - SEE aus REPM Produktionsschlämmen
 - 1550°C, Graphittiegel
 - Eisenphase & 90 Gew.-% SEE-Oxid mit 10 Gew.-% B_2O_3 + Al_2O_3 Phase

- **Bian et al. 2015**
 - REPM Bruchstücke
 - 1000°C geröstet, danach 1550°C
 - Carbothermisch reduziert, Fe-B Verbindung & 95% reine SEE Oxidphase



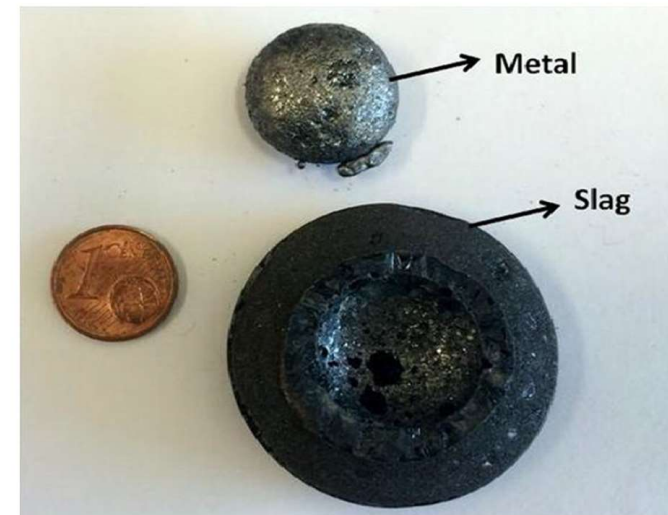
Kruse et al. 2017

- **Borra et al. 2016**
 - SEE aus Rotschlamm
 - 1500°C, CaSiO₃ zugegeben
 - Aus der Schlackephase:
⇒ selektives lösen von REE

- **Elwert et al. 2014**
 - Al₂O₃-CaO-MgO-P₂O₅-SiO₂ Schlackesystem
 - 1500-1600°C
 - Silicophosphatphase konzentrieren
SEE-Oxide bei bis zu 57 Gew. %

- **Le et al. 2016**
 - Nd₂O₃-CaO-SiO₂ Schlackesystem, 1600°C

- **Lohnt sich Überführung in eine CaO-Al₂O₃ schlacke? hilft Phosphor?**



Borra et al. 2016

Die Schlacke als Nd „Collector“ Phase

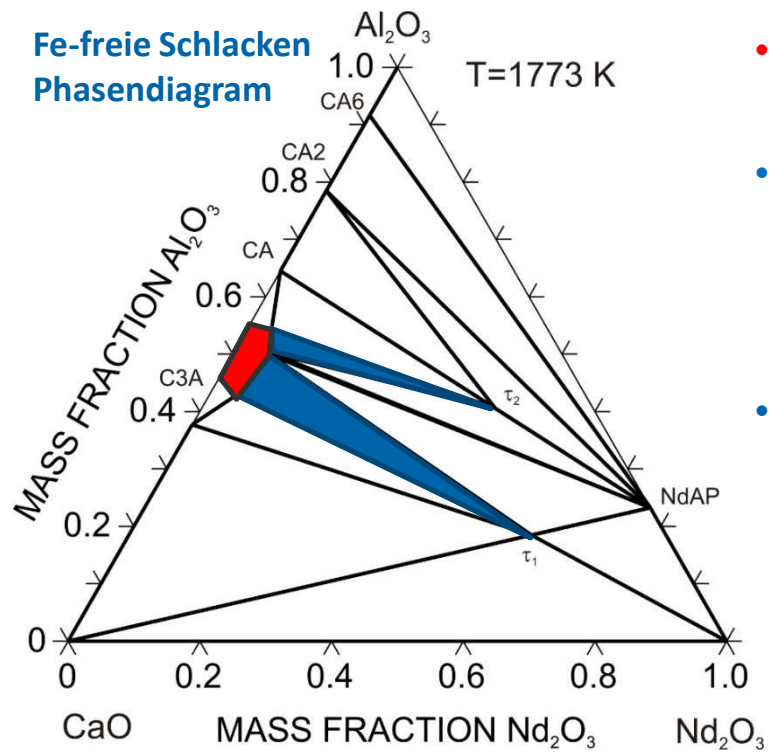
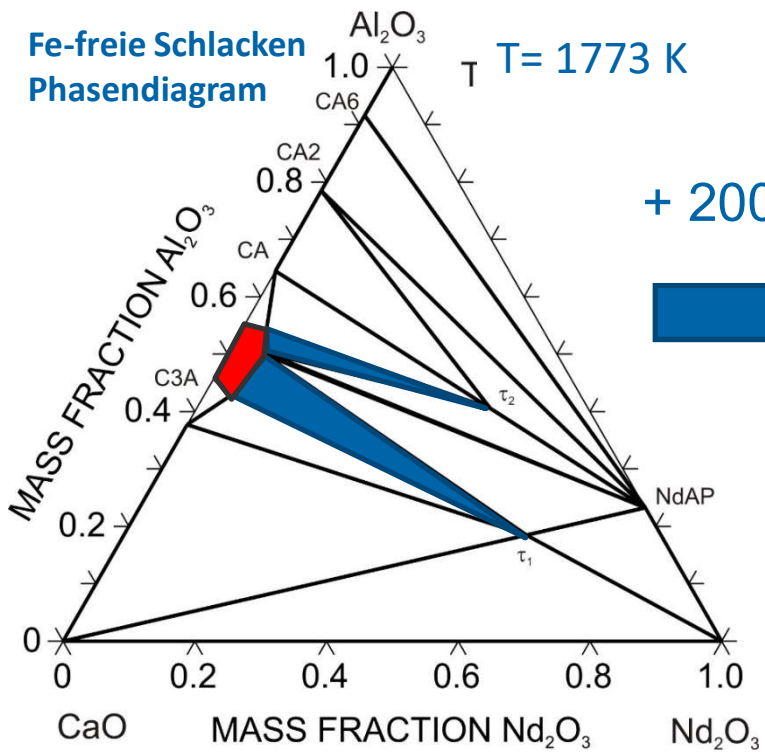


Diagramm: Dr. Fabrichnaya

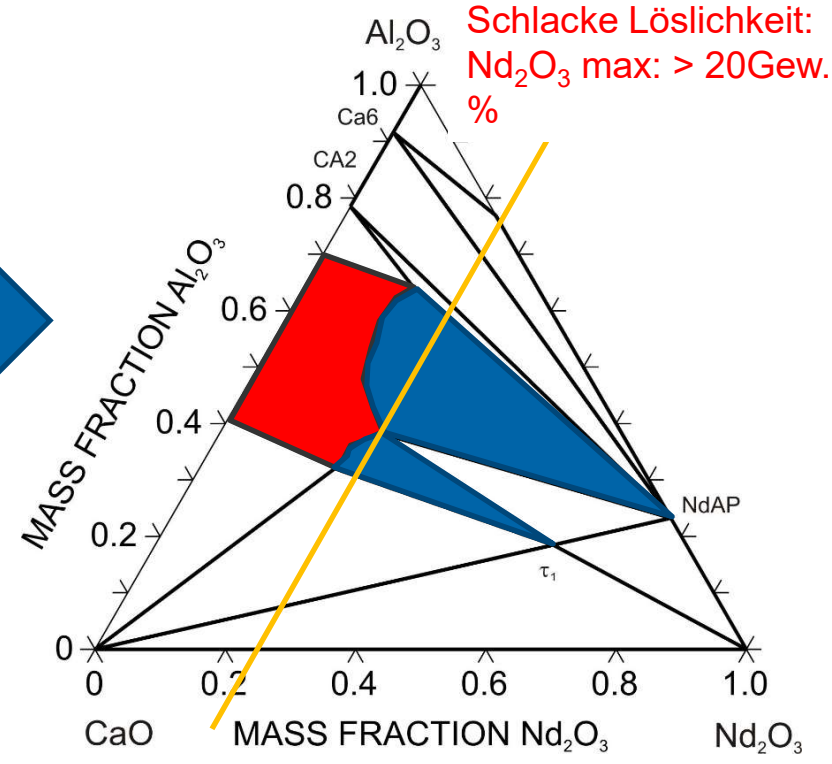
Bzw.
 $(\text{Nd,Pr})_2\text{O}_3$

- **Rote Region**
 - Flüssige Schlacke
- **Blaue Region**
 - 2 Phasen Region
 - Schlacke und Nd-reiches Mineral
- **Feste Phasen**
 - τ_1 : NdCaAlO_4
 - τ_2 : $\text{NdCaAl}_3\text{O}_4$
 - NdAP: NdAlO_3
 - τ_1, τ_2 , durch z.B. Schmelzefiltration trennbar?

Die Schlacke als Nd „Collector“ Phase



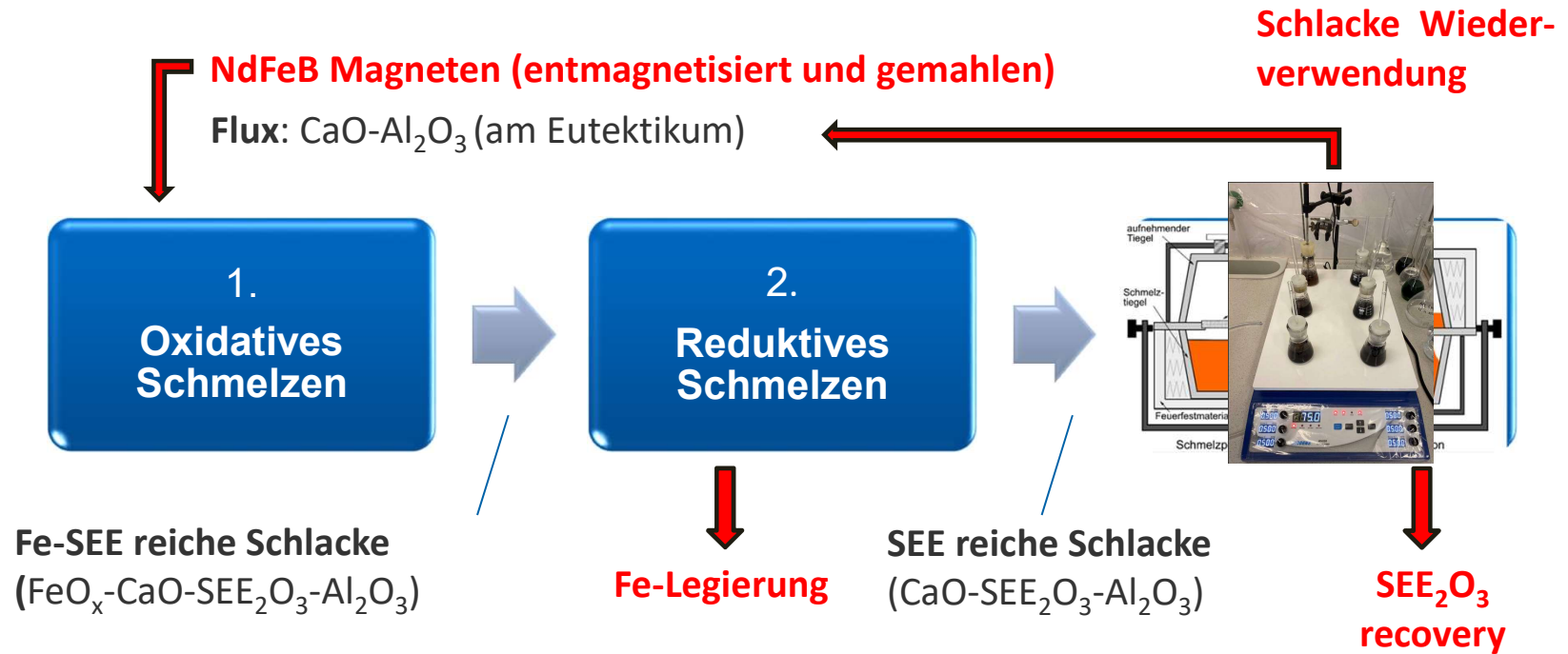
+ 200 K



Bzw.
(Nd,Pr)₂O₃

Diagramme: Dr. Fabrichnaya

Block Diagram: NdFeB Recycling



Versuchsdurchführung



NdFeB Magnete



- Mahlen nach entmagnetisieren
- Magnete sind Pyrophor

Oxide	Gew.-%
Nd ₂ O ₃	5,7
Dy ₂ O ₃	0,2
CaO	43,8
Al ₂ O ₃	35,2
B ₂ O ₃	0,6



1. Oxidatives Schmelzen

T = 1773 K

P = 1 atm

Atmosphäre: Luft

Stoffe:

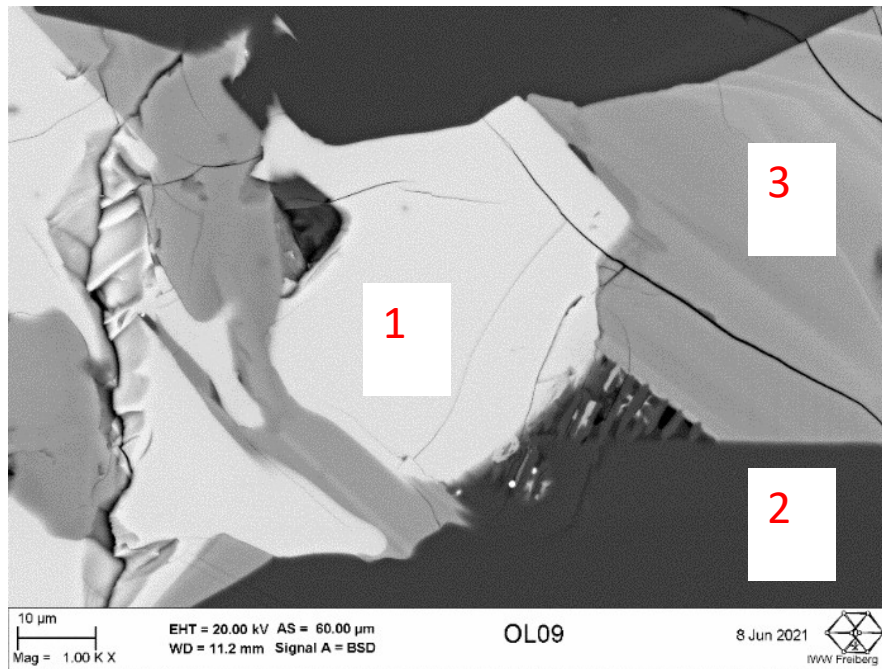
NdFeB: 100 g

CaO-Al₂O₃: 500 g

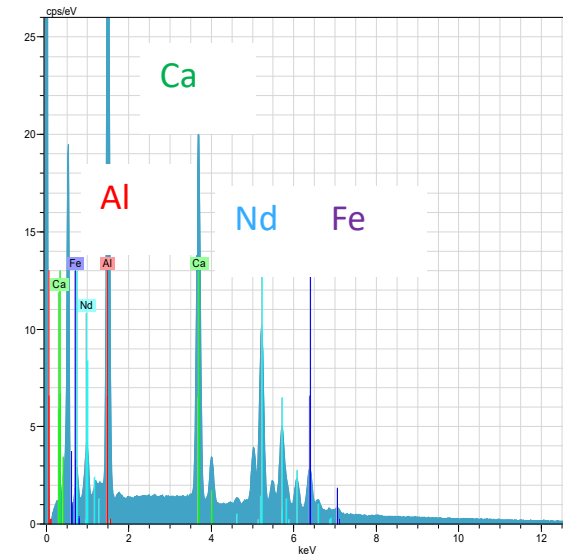
Analogie 1:5

✓ Analogie 1:2,5
auch realisiert





Phase 1



- Phasen
 1. τ_2 Mineralphase:
(Nd,Pr)CaAl₃O₄
 2. CaAl₂O₄ (Nd < 0.3 wt.-%)
 3. Fe-reiche Phase

Pyrometallurgische Eisenreduktion

- **Carbothermische Reduktion (100 g Schlacke):**
 - Graphittiegel
 - **4,2-5,7 g Graphit**
 - 928 mbar
 - **300 l/h Ar**
 - 600 k/h bis 1200°C dann 400 K/h bis Zieltemperatur
 - Temperaturen: **1800-2000°C**
 - Haltezeit: **5 min.-1 h**
 - Zusammensetzung REPM:Flux: **1:5 & 1:2,5**

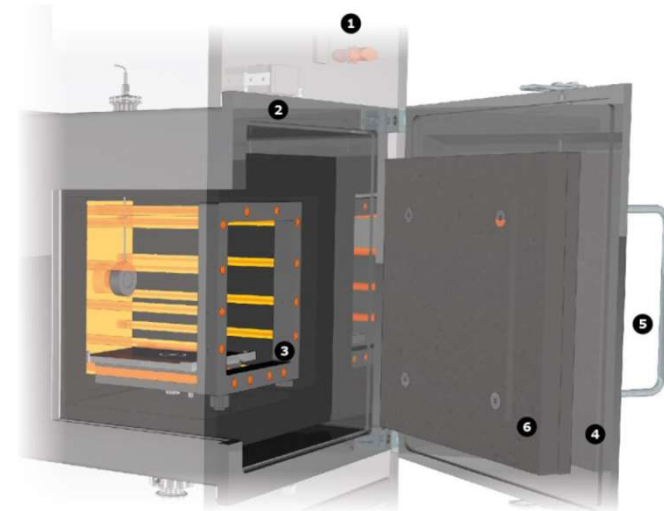


Foto: Carbolite Gero

1900°C, 1 h Haltedauer, 1:2,5 Ausgangsschlacke Karbothermische Reduktion

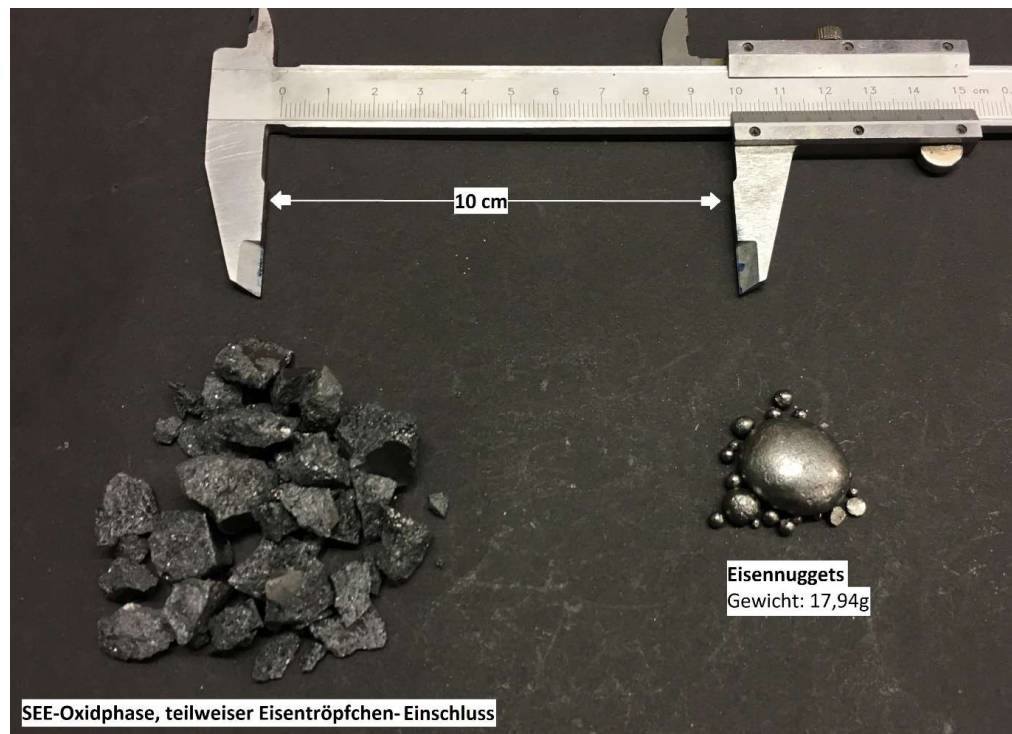
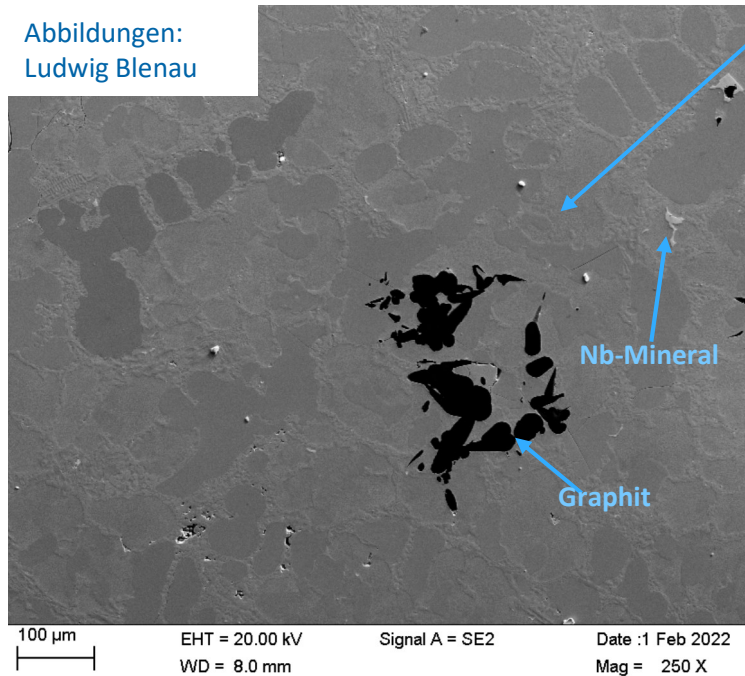


Abbildung: Oliver Lonski

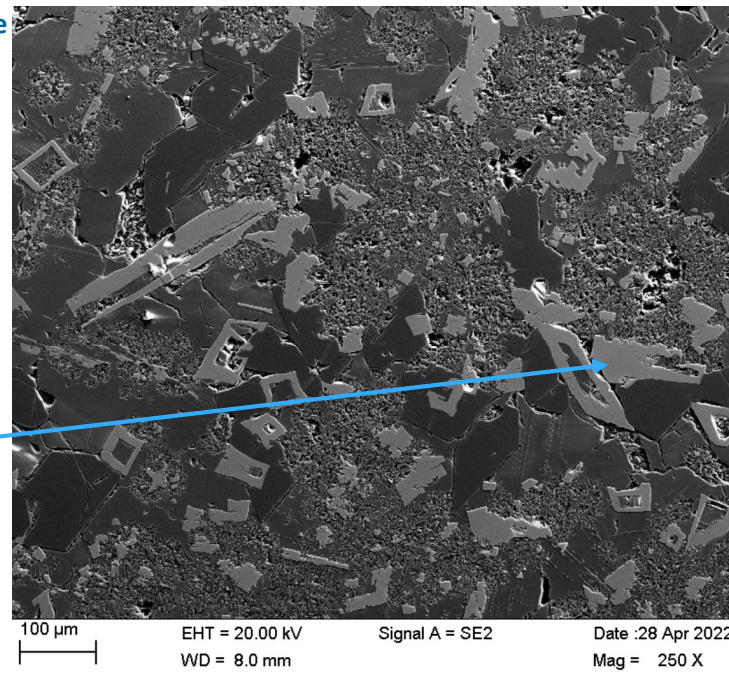
1900°C, 1 h Haltedauer, 1:2,5 Ausgangsschlacke Karbothermische Reduktion

Abbildungen:
Ludwig Blenau



**Metallphase
REM EDX
(wt.%)**
Al: 11,56
Fe: 85,34
Nd: 0,08
Pr: 0,11
Ni: 0,32
C: 2,87

**SEE Mineral
(REM EDX)**
Al: 27,23
O: 17,3
Ca: 14,20
Pr: 9,86
Nd: 31,40



**Gesamtschlacke
(Ausschnitt,
REM EDX)**
O: 20,46
Al: 33,46
Ca: 32,17
Pr: 3,11
Nd: 10,80

ICP-OES:
Al:24,53
B:0,01
Ca: 25,13
Cu:<0,01
Fe: 0,345
Nb: <0,01
Ni:<0,01
Pr: 1,94
Nd: 5,805
Dy 0,02

- Bei längeren Haltedauern und $T \uparrow$ wird die Metallphase Al-reicher (24 wt.% bei 2000°C)
- Eine höhere Magnetkonzentration erhöht den SEE-Mineralanteil entsprechend

Pyrometallurgische Eisenreduktion

- **Neodymothermische Reduktion**
 - 112 g Magnetmaterial unter aufgemahlene Schlacke (100 g)
- 1700°C, 1 h, gemahlene Magneten (voroxidiert)
- 1700°C, 1 h, unbehandelte Magneten

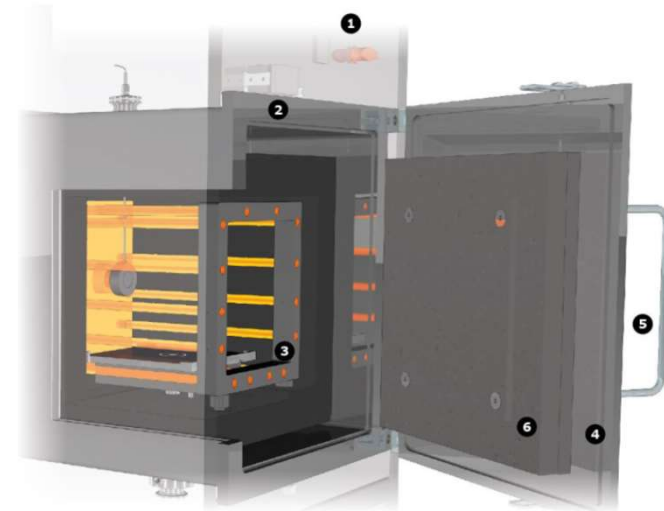
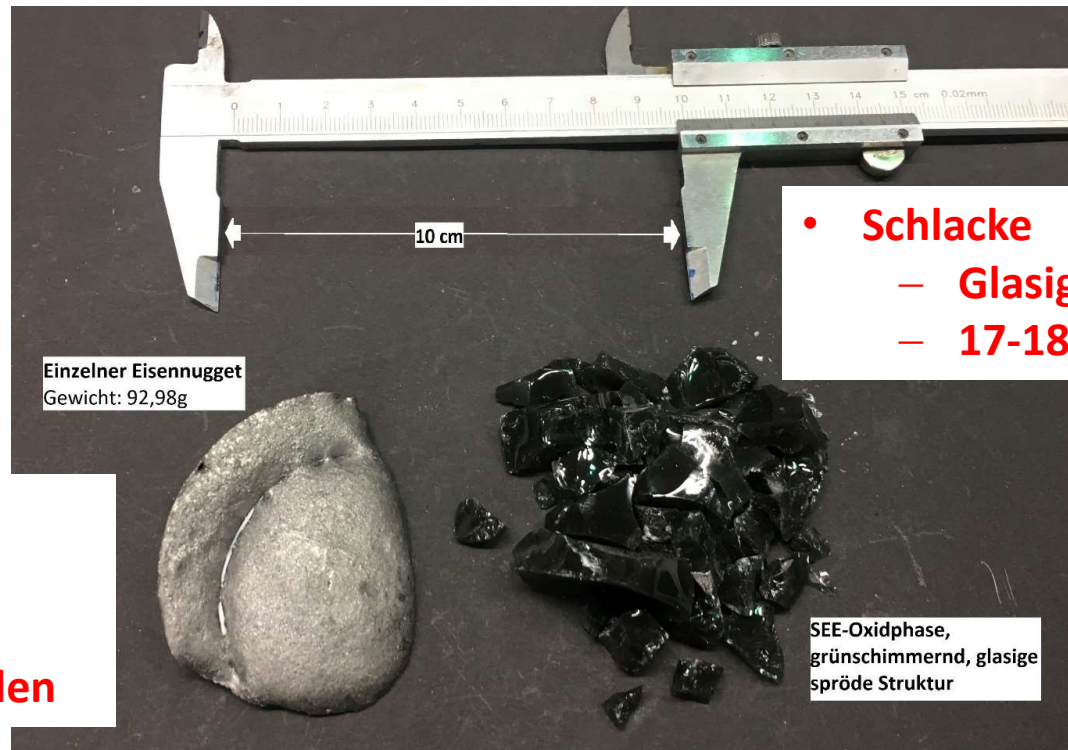


Foto: Carbolite Gero

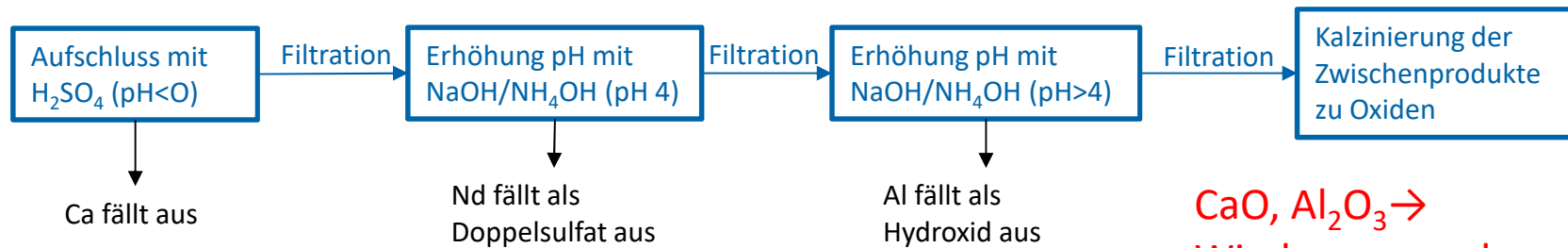
1700°C, 1 h Haltedauer, 1:5 Ausgangsschlacke, neodymothermische Reduktion



- **Eisenphase**
 - Si haltig durch Kontamination
 - Kaum Al vorhanden

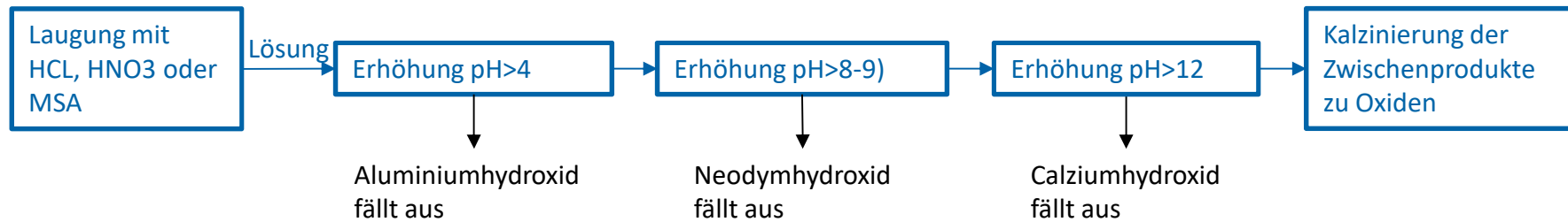
- **Schlacke**
 - Glasig und homogen:
 - 17-18 wt.% SEE

Abbildung: Oliver Lonski



$\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow$
 Wiederverwendung
 $\text{REE}_2\text{O}_3 \rightarrow$
 Schmelzfusselektrolyse

oder



Vergleich mit Primärerz

SEE-Recycling	SEE-Primärerz
15-20 Gew. % SEE-Oxide (bei 1:2,5)	~5 Gew. % SEE-Oxide (Peiro & Mendez, 2013)
SEE Mineral: ~50 Gew. % SEE-Oxide	Monazit: 65-70 Gew. % SEE-Oxide

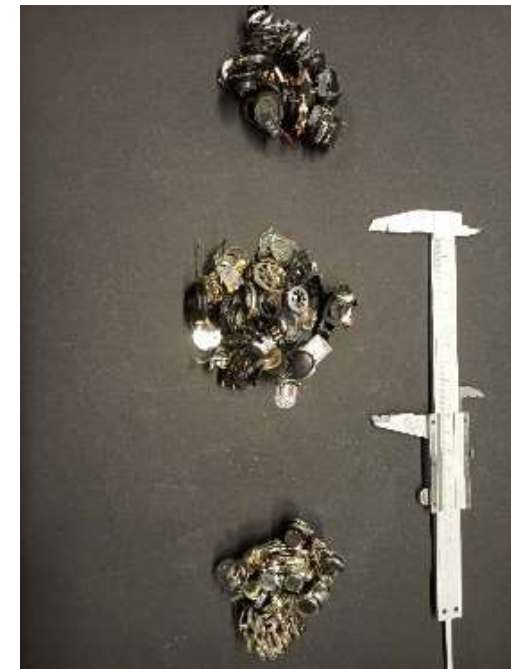
Vorteile Recycling:

- Neben Flotation ist auch **Schmelzfiltration** denkbar, da eine Schmelze vorliegt
- **Keine radioaktiven Bestandteile** im Erz (Th, U)
- **Nd, Pr, Dy liegen in optimalem Verhältnis vor** (kaum La, Ce)
- Es können auch niedrigkonzentrierte Schlämme integriert werden

- **SEE-Recycling zunehmend bedeutend:**
 - Nd, Pr, Dy Bedarf wird um 700 %-2600 % bis 2037 steigen¹
[1]Alonso et al. 2012
- **Pyrometallurgischer Prozess**
 - Konzentration von SEE aus REPM in $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ Schlacke
 - Alle Elemente außer SEE, Ca und Al in einer Legierung abgeführt
 - SEE-reiches künstliche Mineral: τ_2 (Nd,Pr) CaAl_3O_4 mit ca. 40 Gew. % SEE / 50 Gew. % SEE_2O_3

Künftige Forschung

- Schlackensystem optimieren
- Hydrometallurgische Route praktisch umsetzen
- Schmelzflusselektrolyse durchführen



Magnete aus Handylautsprechern
(L. Blenau)

Vielen Dank!



Institut für Nichteisen-Metallurgie und Reinstoffe - INEMET

TU Bergakademie Freiberg

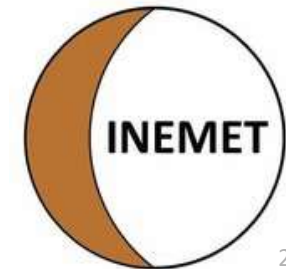
Leipziger Straße 34

09599 Freiberg

Tel.: +49(0)3731 39-2303/2051

Email: alexandros.charitos@inemet.tu-freiberg.de

ludwig.blenau@inemet.tu-freiberg.de



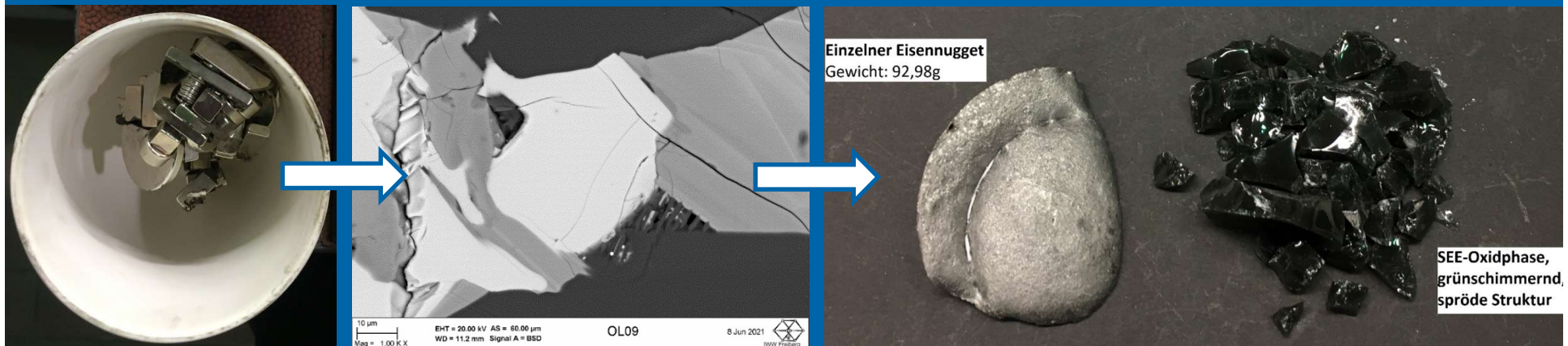


TECHNISCHE UNIVERSITÄT
BERGAKADEMIE FREIBERG
Die Ressourcenuniversität. Seit 1765.

Project
No.21028

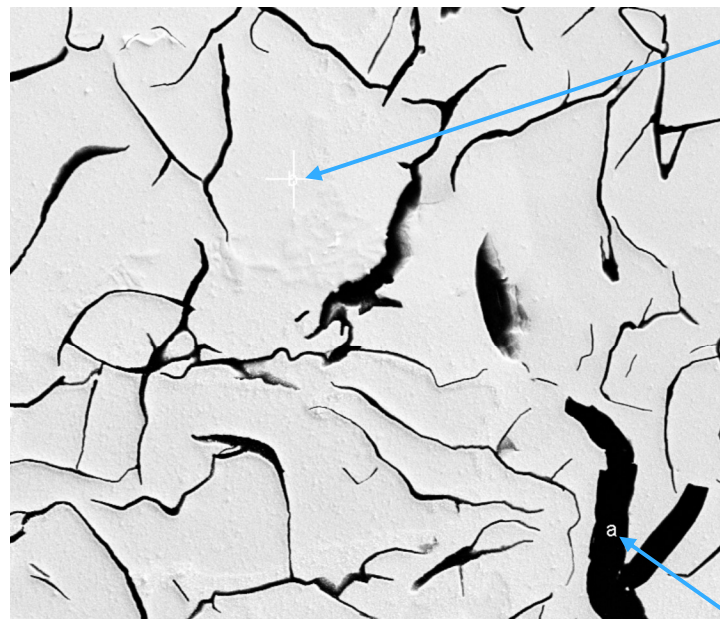


Chancen pyrometallurgischen Magnetrecyclings durch angepasste Schlackensysteme



Institut für Nichteisenmetallurgie und Reinststoffe
Ludwig Blenau, Dr. Olga Fabrichnaya, Oliver Lonski, Daniel Vogt, Prof. Dr.-Ing.
Alexandros Charitos

1700°C, 1 h Haltedauer, 1:5 Ausgangsschlacke, “neodymothermisch” reduziert



Metallphase
REM EDX
(wt.%)
Si: 9,11
Fe: 89,42
Nd: 0,11
C: 1,37

Graphit

20 µm | EHT = 20.00 kV | Signal A = SE2 | Date :5 May 2022
WD = 8.1 mm | Mag = 1.00 K X



Gesamtschlacke
(Ausschnitt,
REM EDX)

O: 25,95
Al: 11,73
Si: 33,05
Ca: 12,07
Pr: 4,12
Nd: 13,10

**Glasig und
homogen**

17-18 wt.% SEE!

100 µm | EHT = 20.00 kV | Signal A = SE2 | Date :1 Apr 2022
WD = 6.8 mm | Mag = 100 X

Abbildungen:
Ludwig Blenau

Eine Si/SiO₂ Kontamination hat zu geringeren Viskositäten geführt -> übergelaufen -> Ofen mit Ar abgeschreckt -> Glasige Schlacke entstanden. Neodymothermische Reduktion funktioniert spontan auch mit Si.