

Aufbereitung von Neodym Magneten aus Elektroantrieben (SEEL)

Abschlussbericht

Gefördert durch



Projekt AZ 3533701

Projektlaufzeit Juni 2020 – Dezember 2021

Dr. M.Völker,
fem Forschungsinstitut Edelmetalle und Metallchemie
Katharinenstraße 17
73525 Schwäbisch-Gmünd
voelker@fem-online.de

Inhalt

Abkürzungen	3
Abbildungen	3
Tabellen.....	3
Zusammenfassung	4
1. Einführung.....	5
1.1 Rahmenbedingungen Vorbehandlung und Demontage.....	5
1.2 Vorarbeiten Aufbereitung	7
1.3 Vorarbeiten zur werkstofflichen Nutzung von Magneten	7
2. Materialien	8
3. Charakterisierung der Organik.....	11
4. Wärmebehandlung.....	13
5. Rohmagnete nach Wärmebehandlung	15
6. Reinigung entmagnetisierter Altmagnete.....	17
6.1 Elektrolytische Wasserstoff-Decreпитierung	17
6.2 Saure Beize	17
6.3 Alkalische Beize	18
6.4 Qualitätsbewertung gereinigter Sekundärmaterialien	19
7. Kostenschätzung.....	21
8. Fazit.....	21
Anhang Messmethoden und Qualitätssicherung.....	22
Literatur.....	24

Abkürzungen

ICP-OES	Induktiv gekoppelte Plasma Emissionsspektroskopie
HDD	Festplattenlaufwerke
IR	Infrarotspektroskopie
LIBS	LaserInducedBreakdownSpektroskopie
NIB	NeodymEisenBor-Magnete
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
REM	Rasterelektronenmikroskopie
EDX	Energiedispersive Röntgenfluoreszenz Analyse, Röntgenmikroanalyse
SEE	Seltene Erden Elemente

Abbildungen

Abbildung 1: Verwertungskaskade	5
Abbildung 2: Prozesskette.....	6
Abbildung 3: Untersuchungsobjekte.....	10
Abbildung 4: Glühverlust versus Metall-Oxidation	11
Abbildung 5: Thermogravimetrie von Klebern	12
Abbildung 6: Stufenglühung von Klebern.....	13
Abbildung 7 wärmebehandelte Rotoren	13
Abbildung 8: polymerbeschichtete Magnete nach Entmagnetisierung.....	14
Abbildung 9: Cu/Ni-beschichtete Magnete nach Entmagnetisierung.....	15
Abbildung 10: Cu/Ni-Pore nach Decrepitierung	15
Abbildung 11: entmagnetisierter SR II- Magnete	16
Abbildung 12: Pyrolysekoks nach Entmagnetisierung.....	16
Abbildung 13: Cu/Ni-Schicht nach saurer Beize	17
Abbildung 14: REM/EDX von Oberflächenbelägen nach Säure-Ätzen	18
Abbildung 15: Sauerstoffzunahme gegen Referenzmaterial	20
Abbildung 16: RFA-Messungen, Richtigkeit nach Justierungen.....	22
Abbildung 17 Probenentnahme und Sauerstoffgehalte.....	23

Tabellen

Tabelle 1: Beschreibung der Untersuchungsobjekte.....	9
Tabelle 2: Organikfracht von Rotoren	11
Tabelle 3: Oxidation bei der Entmagnetisierung.....	18
Tabelle 4: Zusammensetzung entmagnetisierter und gereinigter Altmagnete.....	19
Tabelle 5: Zusammensetzung von Automobil NIB-Magneten	20
Tabelle 6 Laborvergleich.....	22
Tabelle 7: Zusammensetzung von RFA-Standards.....	22

Zusammenfassung

Aktuell befinden sich elektrisch angetriebene Automobile in dem durch vergleichsweise kleine Absatzzahlen und andauernde Weiterentwicklung gekennzeichneten Stadium der Markteinführung. Dies stellte für die hier dargestellten Arbeiten eine wesentliche Erschwernis hinsichtlich der Beschaffung von realistischem Untersuchungsmaterial für die ins Auge gefassten Untersuchungen dar. Bei etablierten Altfahrzeugverwertern sind demontierte elektrische Antriebe derzeit nicht erhältlich. Akquiriertes Versuchsmaterial sind aus Erprobungsfahrzeugen zweier süddeutscher Hersteller demontierte Rotoren.

Wärmebehandlung

Die durchgeführten Arbeiten konzentrieren sich zunächst auf die thermische Entmagnetisierung. Wegen der bei der Zersetzung der enthaltenen Polymere (Kleber, Lacke) gebildeten äußerst übelriechende Emissionen, kann eine Wärmebehandlung im technischen Maßstab unter hiesigen immissionsrechtlichen Rahmenbedingungen nur mit adäquater Abgasbehandlung (z.B. katalytische Nachverbrennung) betrieben werden.

Die Klärung der technischen Rahmenbedingungen der Wärmebehandlung in einem kommerziell verfügbaren gasbeheizten Ofen mit katalytischer Abgasnachverbrennung erfolgte im Austausch mit dem in das Projekt eingebundenen Industrieofenbauer. Es ergaben sich wesentlich zwei limitierende Faktoren. Die Abgasbehandlung ist nicht für die Behandlung halogenorganischer Substanzen ausgelegt. In den angestellten Untersuchungen ergaben sich keine Anhaltspunkte für die Verwendung halogenierter Polymere. Ferner begrenzt der Stoffumsatz in der gegebenen Abgasbehandlung die Menge der im Input enthaltenen Organik. Umgekehrt begrenzt die Organik-Fracht des Materials die im Aggregat behandelbare Chargengröße. Die im Material vorhandene Organik wurde nach Art und Menge bestmöglich charakterisiert. Kleber und Beschichtungen wurden aus unbehandelten Rotoren aufwändig manuell isoliert und mit Infrarotspektroskopie qualitativ identifiziert. Das Zersetzungsverhalten in Abhängigkeit von der Temperatur wurde mit Thermogravimetrie charakterisiert und mit gestuften Glühversuchen abgesichert. Es wurde festgestellt, dass Fortschritte der Motorfertigung bei neueren Rotor – Typen zu einer Verminderung der in den Rotoren enthaltenen Organik-Fracht geführt haben, was sich günstig auf die mögliche Durchsatzleistung eines Wärmebehandlungsofens auswirkt.

Hinsichtlich Temperatur und Dauer optimierte Behandlungsparameter der Wärmebehandlung dienen, über die relativ triviale Entmagnetisierung hinaus, der vollständigen Elimination der Organik aus den Rotoren, da Klebstoffreste die Abtrennung der entmagnetisierten Magnete erschweren und relevante Störstoffe für die werkstoffliche Verwertung darstellen, die mit dem folgend dargestellten Aufbereitungsprozess nicht entfernt werden können.

Aufbereitung

Für eine werkstoffliche Verwertung müssen entmagnetisierte Magnete von Oberflächenoxiden, Pyrolysekoks und gegebenenfalls vorhandenen metallischen Korrosionsschutzbeschichtungen befreit werden. Es wurden Kupfer/Nickel-, Zink- und Lackbeschichtungen angetroffen. Kupfer/Nickelbeschichtungen können nur mit sauren oxidierenden Beizen entfernt werden. Der Prozess ist mit einem starken Angriff auf das Grundmaterial verbunden und wegen der damit verbundenen erheblichen Zielstoffverluste nicht empfehlenswert. Gemessen am Mengenpotential sind Cu/Ni-beschichtete Magnete aus HDD und Tauchpumpen gegenüber lackierten oder verzinkten aus der Elektromobilität unbedeutend.

Zinkschichten, Oxide und Pyrolysekoks können durch kombinierten Beizangriff eines alkalischen Mediums und Selbst-Abrasion der Magnete in einer rotierenden Trommel zufriedenstellend entfernt werden.

1. Einführung

Im Folgenden wird ein Ansatz zur werkstofflichen Verwertung von alten NIB-Magneten aus permanent erregten Elektromotoren entlang einer mehrstufigen Verwertungskaskade beschrieben, der an bestehenden Strukturen der Verwertung von Altfahrzeugen und der Instandsetzung und Wartung industrieller Antriebe anknüpft. Es wird eine Aufbereitung für von diesen Akteuren zu demontierende magnethaltigen Komponenten (Rotoren) zu einem Magnetmaterial untersucht, das ausreichend rein ist, um in der pulvermetallurgischen Herstellung von Sintermagneten Verwendung zu finden.



Abbildung 1: Verwertungskaskade

Die Untersuchung konzentriert sich auf Antriebe von Elektrofahrzeugen, weil für diesen Sektor die höchsten Steigerungsraten und der zukünftig mengenmäßig mit Abstand größte Anteil an der Gesamtproduktion von NIB-Magneten zu erwarten sind¹. Wie schnell und in welcher Form sich die politisch gewünschte Verkehrswende von Verbrennern zu Elektrofahrzeugen vollziehen wird, ist gegenwärtig offen, weshalb an dieser Stelle auf die Diskussion vorgelegter Stoffstromanalysen und abgeleiteter Prognosen von in der Zukunft erwartbaren Recycling-Mengen verzichtet wird. Zeitlich erscheinen Abschätzungen auf der Basis von Absatzwachstum und erwarteter Lebensdauer von Elektrofahrzeugen plausibel, nach denen ansteigende Rückläufe von Altmaterial ab 2030 - 2035 zu erwarten sind^{1,2,3}. Als zweite Quelle werden industrielle Elektromotoren betrachtet⁴.

1.1 Rahmenbedingungen Vorbehandlung und Demontage

Hinsichtlich der Ausrichtung auf Elektrotraktionsmotoren aus Automobilen ist ein Blick auf bestehende Strukturen der Altfahrzeugverwertung lohnend.

„Im Jahr 2018 fielen rund 560.000 Altfahrzeuge in Deutschland an. Bei der Verwertung dieser Altfahrzeuge wurden die vorgeschriebenen Recycling- und Verwertungsquoten eingehalten. Gleichzeitig gab es jedoch schätzungsweise rund 310.000 Fahrzeuge mit unbekanntem Verbleib.“⁵

Seitens der „Letzthalter“ besteht nach §4 der Altfahrzeugverordnung⁶ eine Überlassungspflicht an zugelassene Verwertungsbetriebe. Dem steht im Geiste des Produktverantwortungsprinzips nach §3 eine Rücknahmepflicht von Altfahrzeugen durch die Hersteller gegenüber. Da diese nach §3 Abs. 4 erlischt wenn Fahrzeugen „wesentliche Bauteile und Komponenten“ entnommen werden und andererseits die ökonomische Logik von Altfahrzeugverwertern stark von der Demontage und dem Handel mit Gebrauchtteilen bestimmt ist^{7,8}, kommt den Verwertungsbetrieben bei der für die Magnet-Rückgewinnung essentiellen Demontage der Antriebseinheiten eine Schlüsselstellung zu. Nach der Binnenlogik dieser Akteursgruppe wird eine Voranreicherung mittels Demontage nur dann erfolgen, wenn mit dem erzeugten Sekundärmaterial Erlöse erzielt werden, die den Demontageaufwand rechtfertigen.

Da im Vergleich zur Prozesskette der Primärproduktion die kosten- und emissionsintensiven Schritte der hydrochemischen SEE-Trennung nebst Schmelzelektrolyse zur Metallerzeugung eingespart werden, birgt die werkstoffliche Verwertung Chancen für eine größere Wertschöpfung in der Recyclingindustrie.

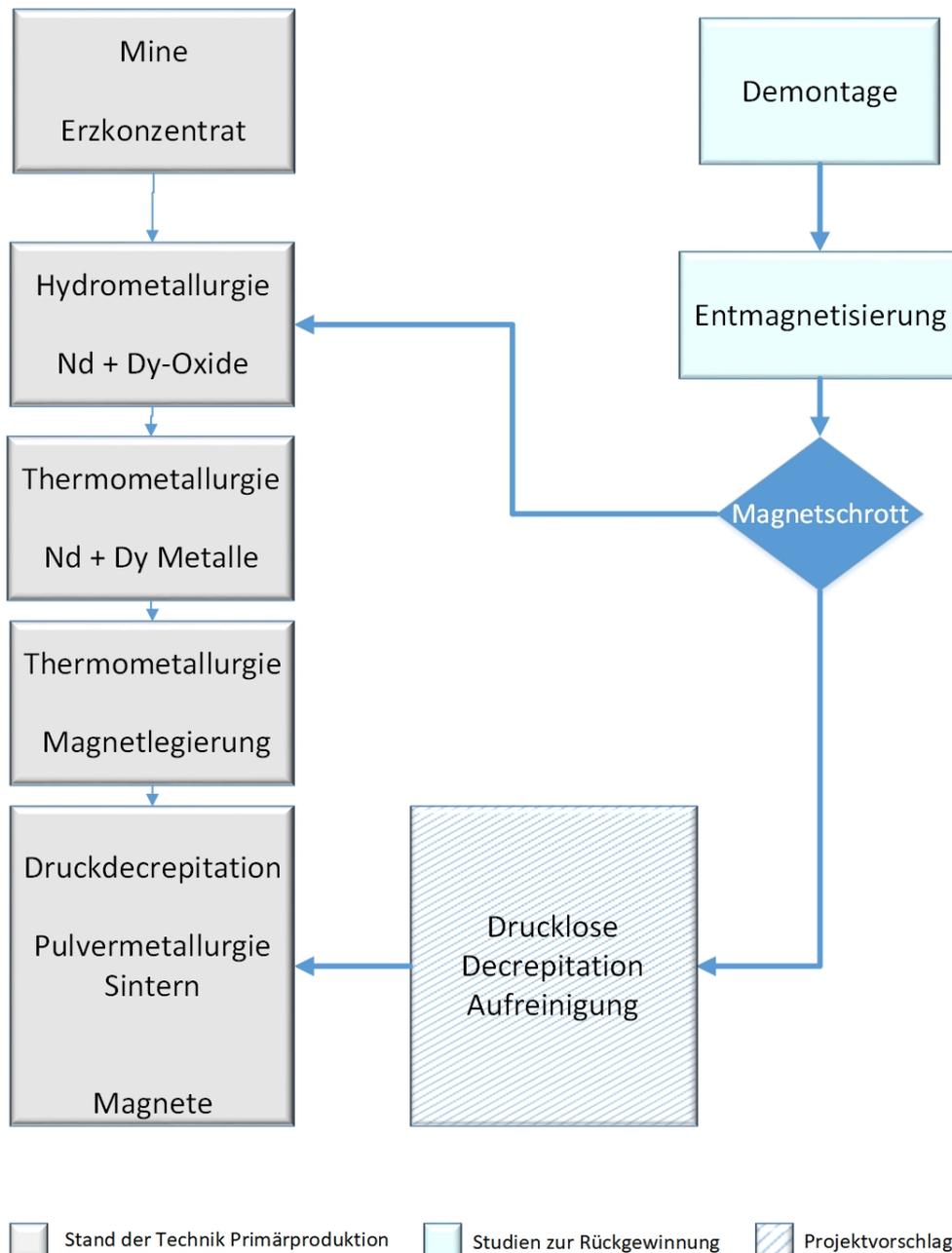


Abbildung 2: Prozesskette

Von diesen betriebswirtschaftlichen Erwägungen abgesehen legt die technische Logik der Prozesskette nahe, Antriebe von Elektrofahrzeugen vor dem Schreddern zu demontieren. Von Altfahrzeugverwertern trockengelegte und ausgeschlachtete Altkarosserien werden in Groß-Schreddern weiterverarbeitet. In deren Hauptprodukt Schredder Stahl ist Kupfer aus metallurgischen Gründen ein limitierter Störstoff. Groß-Schredder schließen Elektromagnete wie zum Beispiel Anlasser und Lichtmaschine konventioneller Fahrzeuge in der Regel nicht auf, sortieren sie wegen ihrer Elektroblechkerne jedoch magnetisch in die Stahlfraktion. Dort werden sie bislang in Handlese Strecken aus dem Produkt entfernt. Rotoren der Antriebsmotoren in Elektrofahrzeugen ähneln vom Aufbau und den mechanischen Eigenschaften geblechten elektromagnetischen Rotoren von bisher in Fahrzeugen verbauten

Elektromaschinen, so dass ein vergleichbares Verhalten in Schreddern zu erwarten ist. Da sie erheblich schwerer und größer als bisherige Komponenten und überdies stark magnetisch sind, erscheinen erhebliche Prozessstörungen, wie durch Anhaftung an Stahlkomponenten verursachte Blockaden von Fördereinrichtungen und eine erschwerte Separierung in der Handauslese vorprogrammiert, wenn Antriebe nicht vor dem Schredder entfernt werden⁹.

In Bezug auf Altmaterial aus Industrieanwendungen sind insbesondere Antriebe in Werkzeugmaschinen relevant. Aufgrund ihrer geringeren Masse haben permanent erregte hier gegenüber rein elektromagnetischen Motoren Vorteile hinsichtlich Geschwindigkeit und Positioniergenauigkeit. Antriebe sind häufig Spezialanfertigungen, die durch spezialisierte Dienstleister gewartet und repariert werden. Aus dabei zerlegten Motoren können, wenn eine Reparatur unwirtschaftlich ist, mit geringem Aufwand ebenfalls Magnet-Rotoren separiert werden¹⁰.

1.2 Vorarbeiten Aufbereitung

Die Rotoren enthalten Organik in Form der zur Fixierung der Magnete verwendeten Kleber und gegebenenfalls Korrosionsschutzlacke auf den Magneten selbst. Beide werden bei der Entmagnetisierung zersetzt und können in Form von anhaftendem Pyrolysekoks Auswirkungen auf die Qualität des isolierten Magnetmaterials haben. In¹ fand sich z.B. Hinweise auf unzersetzte und schwer zu entfernende Kleberrückstände auf den Magneten nach der Entmagnetisierung. Nach unserem besten Wissen wurden die Art der Organik, ihr Verhalten bei der thermischen Entmagnetisierung und deren Einfluss auf die Qualität der so erzeugten NIB-Sekundärmaterialien bisher nicht vertieft untersucht.

Möglichkeiten, NIB-Magnete aus Läufern permanent erregter Motoren mit Hilfe von potentiell automatisierbaren Auspressvorrichtungen im Originalzustand mit anschließender Entmagnetisierung oder nach vorheriger thermischer Entmagnetisierung zu demontieren, wurden bereits demonstriert^{1,3}. Ein Autor der Studie MORE¹ bemerkt in einer späteren Publikation¹¹ allerdings zutreffend, dass die Behandlung eines Gemischs von Antrieben am Markt vertretener Hersteller für einzelne Typen passende Werkzeuge erfordern würde, was angesichts der existierenden Typenvielfalt einen entsprechenden Prozesses erheblich verkompliziert.

Für diese Untersuchung wurde darum der Ansatz einer Entmagnetisierung in einem Kammerofen gewählt. Daran anschließend können die Magnete mittels mechanischer Aufbereitung und Größenklassierung von den Stahlkomponenten getrennt werden.

1.3 Vorarbeiten zur werkstofflichen Nutzung von Magneten

In den Vorarbeiten wurden umfangreiche Versuche zur Herstellung neuer Magnete aus Sekundärmaterial beschrieben, die in diesem Rahmen nur cursorisch dargestellt werden können.

Einschmelzen und Schnellerstarrung

Durch Stripp-Casting oder Melt-Spinning werden Materialien zur Herstellung von polymergebundenen Magneten erzeugt. Vorteil dieses Magnettyps ist eine hohe Designfreiheit in der Formgebung. Nachteilig sind bis zu 20-30 % SEE Verluste während des Einschmelzens¹², eine im Vergleich zu Sintermagneten deutlich geringere Energiedichte und ein auf 10-15 % des Gesamtmarkts begrenztes Absatzpotential der polymergebundenen Variante¹³.

Herstellung von Sintermagneten nach Wasserstoffdecrepitation.

Massive Altmagnete können in gleicher Weise wie bei der Herstellung von Sintermagneten aus Primärmaterial durch Hydrierung in ein Pulver umgewandelt und nach Sieben, Jet-Mahlung und Pressen zu neuen Magneten versintert werden¹⁴⁻¹⁶. In älteren Untersuchungen wiesen die Produkte gegenüber Magneten aus primären NIB-Legierungen jedoch verringerte makroskopische Dichte¹⁷, Remanenz und Koerzitivkraft auf¹⁸⁻²⁰. Dies hängt mit Verunreinigungen wie Oxiden und Kohlenstoff in den Altmagneten zusammen, die das Sintern der magnetisch orientierten, gepressten Grünkörper behindern. Inzwischen wurde wiederholt gezeigt, dass durch Zugabe von reinem Nd-Hydrid und oder Dysprosium-reichen Vorlegierungen und eine Diffusionsglühung nach dem Sintern dieser Degradation entgegengewirkt und magnetisch mit Neeware vergleichbare Produkte hergestellt werden können^{17,21-25}.

Qualitätsziele

Aufgrund der oben dargestellten Gegebenheiten wurden in der Literatur Grenzwerte tolerierbarer Verunreinigungen für eine werkstoffliche Wiederverwertung formuliert. Definiert wurde zum Beispiel „Der Gehalt an zusätzlich eingebrachtem Sauerstoff (O) darf nicht höher als 0,03 Gew.-% und der an Kohlenstoff (C) nicht höher als 0,01 Gew.-% gegenüber dem eigentlichen Grundmaterial betragen“^{1, 26}. Nach¹⁷ können bei Zugabe von Neodymhydrid hochwertige Magnete auch aus Vormaterial mit maximal 0,5 % Sauerstoff erzeugt werden.

Für diese Arbeit wird als zusätzlicher selbstbezoglicher Qualitätsmaßstab die Zusammensetzung des Bulkmaterials der Magnete selbst verwendet. Als Bulkmaterial ist das Kernmaterial entmagnetisierter Altmagnete zu verstehen, von dem nach der Behandlung möglicherweise noch verbliebene Verunreinigungen durch gründliches Nassschleifen manuell entfernt wurden.

2. Materialien

Die Untersuchungen konzentrieren sich wie geplant auf Rotoren aus dem Automobilsektor. Stand heute ist der Marktanteil batterieelektrische Automobile so gering, dass keine Altfahrzeuge und wahrscheinlich nur sehr wenige Unfallfahrzeuge vorhanden sind, aus denen Altmaterial entnommen werden könnte. Die im Projekt untersuchten Antriebe stammen aus der Demontage von Versuchs- und Erprobungsfahrzeugen zweier süddeutscher Hersteller. Da Oberklassen- und Massenmodelle sich hinsichtlich Konstruktion und eingesetzten Werkstoffen unterscheiden können, wurde darauf geachtet Antriebe möglichst unterschiedlicher Leistungsklassen zu untersuchen. Versuche, bei Altautoverwertern Antriebe aus Hybridfahrzeugen zu akquirieren, waren erfolglos. Obwohl laut Kraftfahrtbundesamt in der BRD 2019 mehr als 100 000 Hybridfahrzeuge zugelassen waren, wurden laut einem online-Ersatzteil-Verband von 75 Altfahrzeugverwertern Stand 2018 nur 6 Hybrid-Unfallfahrzeuge mit Totalschaden registriert. Antriebsmotoren wurden daraus nicht entnommen.

Neben Fahrantrieben wurden Rotoren aus großen Tauchpumpen untersucht, die in der Trinkwassergewinnung und der Wasserlösung von Bergwerken eingesetzt werden. Sie unterscheiden sich von ersteren durch einen relativ höheren Zielstoffgehalt, einen einsatzbedingt höheren Korrosionsschutz der Magnete mit mehrlagiger Cu/Ni Beschichtung und, infolge der bauartbedingten Wasserkühlung des Motors, geringere Dysprosium-Gehalte. Folgend sind die Versuchsobjekte zusammenfassend beschrieben.

Bezeichnung	RI I	SR I	SR II	SR IIIa	SR IIIb	SR IIIc
Anwendung	Tauchpumpe		Automobil			
Typ	Rotor mit Welle	Rotor Nabenmotor		Rotor Zentralmotor		
Masse [kg]	36,9 ^a (17,2) ^b	1,5	12,4	11,8	24,6	35,6
Magnetanteil [%]	21,3 ^a (45,3) ^b	13,0	13,9	15,9	6,8	7,8
Magnetbeschichtung	Cu/Ni	Zn	Zn	Polymer	Polymer	Polymer
Anmerkungen	a:Rotor incl. Welle		b: trennbare Magnetsegmente ohne Welle			

Tabelle 1: Beschreibung der Untersuchungsobjekte

Das allen Objekten gemeinsame Konstruktionsprinzip hat Ähnlichkeit mit dem klassischen Aufbau der Rotoren elektromagnetisch erregter Motoren. Es besteht wesentlich aus gestanzten und auf einer Welle zu Paketen verpressten weichmagnetischen Elektroblechen. In Aussparungen der Blechpakete sind teils Magnete verklebt, teils dienen sie als Kühlkanäle.

SR III-Typen repräsentieren den neuesten Entwicklungsstand und liefern somit die gegenwärtig beste Prognose für zukünftig zu erwartender Altmaterial-Qualitäten.

Die Muster SR I und II repräsentieren einen historisch 3 – 5 Jahre älteren Entwicklungsstand. Laut einem Firmeninsider werden solche Nabenmotoren als Antriebskonzept für Automobile im betreffenden Unternehmen nicht mehr weiterentwickelt.

Tauchpumpen sind hinsichtlich des Magnetinventars mengenmäßig eine Nischenanwendung. Von Interesse sind sie als Modell für die Behandlung galvanisch beschichteter Magnete.

RI I



SR I



SR II



SR IIIa



SR IIIb



SR IIIc

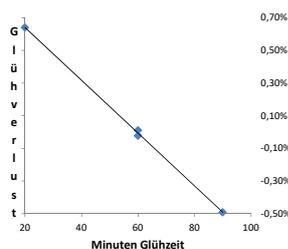


Abbildung 3: Untersuchungsobjekte

3. Charakterisierung der Organik

Menge und Eigenschaften der in zu entmagnetisierenden Rotoren enthaltenen Organik sind vor dem Hintergrund der katalytischen Abgasnachverbrennung des für die Entmagnetisierung ins Auge gefassten kommerziellen Kammerofens zu betrachten. Der Stoffumsatz in diesem Aggregat limitiert nach Aussage des Ofenbauers die Menge der im Input enthaltenen Organik und damit, bei gegebener Organik-Fracht des Input-Materials, die behandelbare Chargengröße. Standardmäßig werden derartige Öfen laut Hersteller kontrolliert auf eine vorgegebene Temperatur aufgeheizt, auf dieser definiert gehalten, um anschließend passiv wieder auf 150 °C abzukühlen²⁷. Durch die große Wärmekapazität von Ofen und Behandlungsgut geschieht das Aufheizen und Abkühlen des Ofens relativ träge, so dass ein Zyklus bis zu 24 h in Anspruch nimmt. Der durch den Hersteller vorgegebene Ablauf soll Verpuffungen von Pyrolysegasen im Ofen ausschließen und kann durch Anwender nicht verändert werden, begrenzt aber die Chargengröße für Rotoren aus E-Automobilen und den Durchsatz einer Pilotanlage entsprechend Tabelle 2 auf etwa 400 kg/d. Die folgend dargestellten Untersuchungen dienen dem besseren Verständnis der Zersetzung der in den Rotoren enthaltenen Organik während der Wärmebehandlung. Das Risiko einer Verpuffung von Pyrolysegasen könnte beherrscht werden, indem über die Heizrate des Ofens die Freisetzung von Crackprodukten zeitlich gestreckt wird. Da dies zugleich einer Überlastung der katalytischen Nachverbrennung entgegenwirkt, könnten chargenbezogen größere Organikfrachten toleriert und die Durchsatzleistung gesteigert werden.

Die Organik-Fracht im Behandlungsgut wird klassisch als Glühverlust über die Massenabnahme nach der Wärmebehandlung ermittelt. Bei dem untersuchten Material ist dieser Ansatz allerdings mit einem systematischen Fehler behaftet, weil gleichzeitig zur Zersetzung der organischen Bestandteile unvermeidlich eine oberflächliche Oxidation der Stahlkomponenten und Magnete in den Rotoren stattfindet, die mit einer Massen-Zunahme verbunden ist. Konstruktionsbedingt haben die Typ SR III - Rotoren größere Elektroblechpakete und eine entsprechend größere oxidierbare Oberfläche, was zur Folge hat, dass nach Glühung bei diesen Typen teilweise kein wägbare Gewichtsverlust festgestellt werden konnte. Für diese Objekte wurde darum der Glühverlust von händisch im Originalzustand mit Kleber und Polymerbeschichtung isolierten Magneten verwendet. Die besondere Oxidationsempfindlichkeit der Magnetlegierungen kann im Extremfall bei geringem Organik Anteil aber auch in diesem Fall zu einer Gewichtszunahme und somit scheinbar negativen Glühverlusten führen, wie in Abbildung 4 am Beispiel unterschiedlich lange geglühter originaler SR III-Magnete gezeigt ist. Ähnliche Tendenzen wurden in abgeschwächter Form bei Variation von Behandlungsdauer und Behandlungstemperatur in den in Kapitel 4 beschriebenen Wärmebehandlungsexperimenten an ganzen Rotoren festgestellt. Zur Abschätzung der Organik-Frachten in Tabelle 2 wurden darum konservativ nur die jeweils höchsten gemessenen Masseverluste verwendet, die bei kleinster Glühzeit und –zeit gefunden wurden. Mit dem vom Ofenbauer vorgegeben Orientierungswert der mit der Abgasnachverbrennung verträglichen Organik-Menge wurden die Frachten im Behandlungsgut schließlich in maximale Chargengrößen übersetzt.



Typ	Organik-fracht	Chargen-größe
	kg/t	t
RI I	13,3	0,23
SR II	8,1	0,37
SR IIIb	6,5	0,46

Tabelle 2: Organikfracht von Rotoren

Abbildung 4: Glühverlust versus Metall-Oxidation

Zur genaueren Charakterisierung wurde in Form von Klebern und Korrosionsschutz-Beschichtungen der Magnete vorhandene Organik aus unbehandelten Rotoren manuell isoliert und die Polymere qualitativ mit IR identifiziert. Zur Charakterisierung des Zersetzungsverhaltens in Abhängigkeit von der Temperatur wurden Thermogravimetrie-Untersuchungen genutzt, die durch gestufte Glühversuche abgesichert wurden. An nach der Wärmebehandlung regelmäßig auftretenden *Ausblühungen* (Abbildung 7) ist erkennbar, dass zur Fixierung von Magneten Klebstoffe und Vergussmassen mit anorganischen Füllern verwendet werden. Bei der Entmagnetisierung aus den Polymeren entstehende gasförmige Zersetzungsprodukte treiben die Füllstoffe aus den Rotorkörpern heraus.

Mit RFA ist in diesen Aschen nur Silizium nachweisbar. Im Infrarotspektrum zeigen sich charakteristische SiO_2 -Absorptionsbanden. Es handelt sich bei den Füllstoffen folglich um Kieselsäure. Die SiO_2 -Absorptionsbanden finden sich leider gleichermaßen in den Spektren der originalen Klebstoffe, was die Identifizierung der organischen Bindemittel erschwert. Wird der Störeinfluss in den IR-Spektren der präparierten Vergussmassen rechnerisch eliminiert, lassen sich durch Abgleich mit Spektren-Bibliotheken in den Typen RI I und SR II mit einiger Wahrscheinlichkeit Polyamide oder mit Polyaminen gehärtete Epoxidharze identifizieren, wogegen die Spektren der SR III –Typen auf Phenolharze hindeuten. Das nachstehend wiedergegebene Thermogravimetrie-Diagramm beschreibt das Zersetzungsverhalten von Klebern aus RI I und SR II an Luft als Massenverlust einer Probe in einem mit $20^\circ/\text{min}$ aufgeheizten Ofen. Aus SR III Typen konnte keine für diese Untersuchungsmethode ausreichende Menge Polymer isoliert werden. Im Graph als „Onset“ markierte Punkte bei 350° bzw. 414°C zeigen die beginnende der Zersetzung der Polymere an.

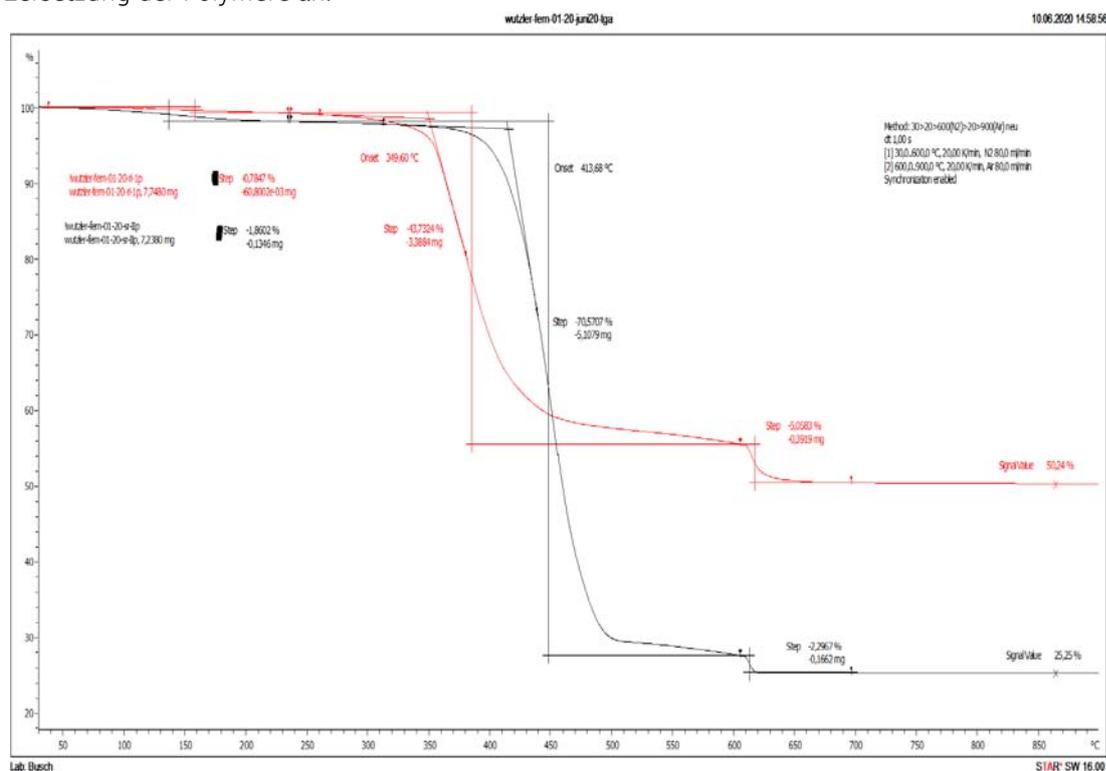


Abbildung 5: Thermogravimetrie von Klebern

Sequentielle Glühversuche führen zu qualitativ übereinstimmenden Ergebnissen (Abbildung 6). Vergussmassenproben aus SR II Rotoren wurden mit unterschiedlichen Starttemperaturen in 50° Schritten an Luft geblüht und nach jedem Schritt der Massenverlust ermittelt.

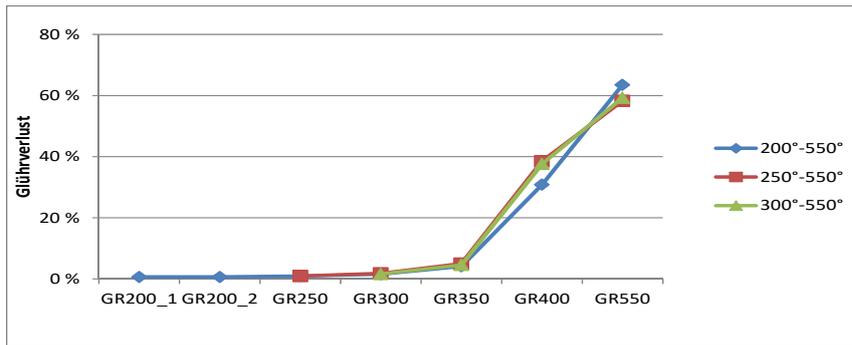


Abbildung 6: Stufenglühung von Klebern

Auf der Grundlage dieser Ergebnisse erscheint ein Behandlungsprotokoll denkbar, mit dem die Zykluszeit verkürzt und die Durchsatzleistung der Entmagnetisierung entsprechend gesteigert werden kann:

Wird der Ofen bei 350 ° beschickt, verkürzt sich die Abkühlzeit. Die Ofentemperatur sinkt infolge der Wärmeaufnahme durch den Input nach Erfahrungen aus den eigenen Versuchen zunächst um 50 – 100°, so dass anfänglich nur eine geringe Abgasbelastung zu erwarten ist. Im Lichte der Thermogravimetrie-Untersuchung erscheint es denkbar, der Ofen anschließend langsam in den Bereich der Onset-Temperatur und nach einer Haltezeit schließlich auf die zur vollständigen Zersetzung der Organik erforderliche Temperatur aufzuheizen. Da das Behandlungsgut der Ofentemperatur aufgrund der Wärmeleitung mit zeitlicher Verzögerung folgt, erscheint es so möglich, die Freisetzung von Crackprodukten zu verlangsamen und eine Überlastung der Nachverbrennung zu vermeiden. Durch das kleinere Arbeitsfenster des Ofens zwischen 350 und 500 °C verringert sich die für Aufheizen und Abkühlen notwendige Zeit.

Mit einem derartigen Behandlungsprotokoll erscheint es denkbar die Durchsatzleistung gegenüber der Standardbetriebsweise zu verdoppeln, bzw. im Zweischichtbetrieb zu verdreifachen. Technisch erscheint es möglich auf diesem Wege die Zykluszeit zu verringern und die Durchsatzleistung der Wärmebehandlung zu steigern. Eine derartige Betriebsweise bedeutet allerdings einen Eingriff in die Ofensteuerung, die voraussetzt, den Hersteller von Produkthaftungsrisiken frei zu stellen.

4. Wärmebehandlung

Ein für die chargenweise Entmagnetisierung demontierter Alt-Rotoren geeigneter Kammerofen sollte aus logistischen Gründen und wegen der schwierigen Handhabung hochmagnetischer Objekte ohne Umpacken mit Standardgitterboxen zu beschicken sein.



Abbildung 7 wärmebehandelte Rotoren

Die Versuche wurden in einem programmregulierten elektrisch beheizten Kammerofen mit Abluftabsaugung durchgeführt. Gewogene Rotoren wurden von Raumtemperatur auf eine vorgegebene Temperatur aufgeheizt, die für eine definierte Zeit gehalten wird, nach der der Ofen passiv auskühlt. Anschließend wurden die Versuchsobjekte zurückgewogen. Aus den Typen RI I, SR I und –II konnten die Magnete anschließend mechanisch herausgeklopft werden. Bei ungenügender Glüh­temperatur und –



dauer (z.B. 400°/30 min) gelingt dies nicht oder unvollständig. Auf den Magneten bleiben in diesen Fällen erhebliche Mengen Kleber zurück oder polymerbeschichtete Magnete verkleben zu Paketen (vgl. Abbildung 8 oben). Bei 500° Glüh­temperatur und 90 Minuten Haltezeit brennt die Organik dagegen weitgehend vollständig ab und die Magnete liegen vereinzelt vor (vgl. Abbildung 8 unten). Vor der weiteren Verarbeitung werden isolierte Magnete auf einem Sieb von Ascheanhaftungen befreit.

Abbildung 8: polymerbeschichtete Magnete nach Entmagnetisierung

Bei den jüngeren SR III – Rotoren sind zunächst zwei für die Weiterverarbeitung wichtige Unterschiede zu den anderen Typen festgestellt worden:

1. Die Objekte erfordern tendenziell längere Behandlungszeiten. Vermutlich liegt dies an einen durch die kompaktere Bauart der Blechpakete erschwerten Zutritt von Sauerstoff.
2. Die Freisetzung der Magnete nach der Wärmebehandlung aus diesen Typen ist bauartbedingt erheblich erschwert. Sie konnte in den Versuchen nur durch Auftrennen der Blechpakete bewerkstelligt werden. Für den mechanischen Aufschluss derartiger Materials kommen entweder ein Querstromzerspaner¹ oder speziell für sogenannte „meatballs“ entwickelte Aggregate^{28,29} in Frage. Meatballs sind die in Kapitel 1.1 erwähnten in Groß-Schreddern nicht aufgeschlossenen, geblechten Elektromagnete, deren mechanische Eigenschaften den hier untersuchten Rotoren ähneln. Experimentell kann die mechanische Aufbereitung gegenwärtig mangels Masse an Versuchsmaterial nicht erprobt werden.

5. Rohmagnete nach Wärmebehandlung

Cu/Ni beschichtete Magnete

Die Beschichtung wird während der Wärmebehandlung oberflächlich oxidiert. Aschen des Kieselsäurefüllers aus dem Kleber bilden teils fest haftende Beläge und es kommt zu Enthftung der Cu/Ni-Beschichtung. Gelegentlich kommt es durch die mechanische Beanspruchung bei der Trennung des Magnet-Elektroblech-Verbunds und bei der Entfernung der Aschen auf einem Schwingsieb zum Bruch der Magnete und zu Ausbrüchen bestoßener Kanten (Abbildung 9). Bei einem Decrepitierungsversuch wurde außerdem ein weitgehend intakter Magnet mit einer lokalisierten, an einen Auswurfkrater erinnernden Struktur gefunden (Abbildung 10). Da eine Nickelschicht für Wasserstoff weitgehend undurchlässig ist, wird dieser Effekt als Hinweis auf Poren oder mechanische Beschädigungen in der galvanischen Beschichtung interpretiert, durch die Wasserstoff eindringt und infolge des größeren Volumens der gebildeten Hydride die Beschichtung gesprengt wird.



Abbildung 9: Cu/Ni-beschichtete Magnete nach Entmagnetisierung



Abbildung 10: Cu/Ni-Pore nach Decrepitierung

Verzinkte Magnete

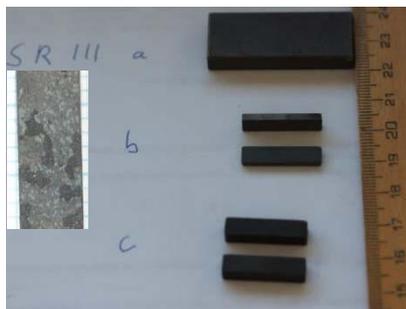
Bei der Zink-Beschichtung dieser Objekte wurde im Unterschied zu Cu/Ni beschichteten Magneten keine Delamination festgestellt. Die mit RFA bestimmte Zn-Schichtdicke beträgt im Mittel $2,2 \mu\text{m}$ (SD $0,26 \mu\text{m}$, $n = 48$). Oberflächlich sind nach Absieben von losen Aschen Anhaftungen von Pyrolysekoks erkennbar.



Abbildung 11:
entmagnetisierter SR II- Magnete

Polymerbeschichtete Magnete

Die Magnete sind makroskopisch nach Sieben von ungleichmäßigen schwarzen Belägen bedeckt, die sich in der eingebetteten Aufnahme im Stereomikroskop als relativ fest haftende Inseln präsentieren



(Abbildung 12). Gezielt entnommene Magnetbruchstücke mit solchen Belägen zeigen im Vergleich zu unbelegten Fragmenten messbar erhöhte Kohlenstoffgehalte. Es handelt sich wohl um (im Vergleich zu den verzinkten Magneten massivere) Rückstände von Pyrolysekoks. Dieser Befund ist konsistent mit dem Nachweis von Phenolharzen in Kap. 3 und der Erfahrungstatsache, dass aromatische Gruppen enthaltende Polymere zu vermehrter Koks-Bildung neigen.

Abbildung 12: Pyrolysekoks nach Entmagnetisierung

6. Reinigung entmagnetisierter Altmagnete

6.1 Elektrolytische Wasserstoff-Decrepitierung

Der im Antrag vorgeschlagene Ansatz einer Zerlegung von kathodisch geschalteten Altmagneten mit Hilfe von elektrolytisch erzeugtem Wasserstoff wurde zunächst in umfangreichen Parameterexperimenten mit dem Ziel weiterentwickelt, die Stromausbeute und die Produktivität, i.e. die spezifisch pro Masse- und Zeiteinheit erzeugte Menge von Hydridpulver zu steigern. Diesbezüglich konnten gegenüber den vor Projektstart durchgeführten Versuchen wesentliche Verbesserungen erzielt werden. Erste Untersuchungen zur Bewertung der Produktqualität im Sinne der Qualitätsziele aus Abschnitt 1.3 zeigten aber, dass Produkte aus diesen Versuchen 2 – 2,4 % Sauerstoff aufgenommen haben und somit für die Herstellung von Sintermagneten untauglich sind. Chemisch ist es zwar denkbar, die Oberflächenoxide durch Beizen analog Kapitel 6.2 zu entfernen, doch würde dies aufgrund der großen Oberfläche des Pulvers vorhersehbar mit hohen SEE-Verlusten in die die Beize und entsprechend schlechten Ausbeuten erkaufte werden müssen. Die Wirtschaftlichkeit eines solchen Unterfangens erscheint fraglich. Es wurde darum entschieden, diesen Ansatz nicht weiter zu verfolgen. Werden die in Kapitel 6.3 und 6.2 dargestellten Reinigungsoperationen stattdessen direkt auf entmagnetisierte Magnete angewendet, ergibt sich im Vergleich zum ursprünglich angedachten Ansatz ein schlanker Prozess. Er führt zu einem Rohstoff, der direkt in die Wasserstoff-Decrepitierung des bestehenden industriellen Prozesses der Herstellung von Sintermagneten eingeführt werden könnte.

6.2 Saure Beize

Zunächst wurden geprüft, ob galvanische Zink und Kupfer/Nickel Beschichtungen durch Ätzen mit Mineralsäuren entfernt werden können. Diese Versuche waren erfolglos, weil galvanische Beschichtungen auf 3D-Objekten in der Regel mit variablen Dicken abgeschieden werden (Hundeknocheneffekt). In einen Beizprozess resultiert daraus eine Freilegung von Grundmaterial neben noch nicht vollständig abgetragenen inselförmigen Beschichtungsresten bei gleichzeitig hohem Zielstoffverlusten, da die unedlere NIB-Legierung stärker angegriffen wird als die Beschichtung.



(Abbildung 13). Aufgrund dieses Sachverhalts wurden die Untersuchungen auf in der Galvanotechnik bewährte Stripper ausgedehnt, die selektiv Beschichtungen entfernen sollen ohne das Grundmaterial zu schädigen. Sie basieren meist auf starken Komplexbildnern für die Beschichtungselemente in Kombination mit Inhibitoren, die das Substrat passivieren. Auch diese Agentien erwiesen sich für die stark oxidierten Materialien leider als untauglich.

Abbildung 13: Cu/Ni-Schicht nach saurer Beize

Des Weiteren wurde untersucht, ob mit einer Säurebehandlung im Anschluss an die alkalische Beize Oxidschichten entfernt und so der Sauerstoffgehalt des Materials verringert werden kann. Die Magnete reagieren bereits in verdünnten Mineralsäuren heftig unter starker Wasserstoffentwicklung und es wurden Ausbeuten unter 90 % des Einsatzmaterials gemessen. Saures Ätzen schmälert die Ausbeute über den rein chemischen Beizabtrag hinaus, indem der entstehende naszierende Wasserstoff ähnlich wie bei der Decrepitierung feste Hydride von der massiven NIB-Legierung absprengt. Nach dem Trocknen bleiben auf den Magneten abwischbare schwarze Beläge zurück. Durch Wischen auf eine Goldfolie übertragen zeigen sie im REM/EDX die typischen Elemente von NIB-Legierungen (Abbildung 14) und werden als Hydridpartikel interpretiert. In diversen Versuchen gelang in stark verdünnten Säuren bei kurzen Ätzzeiten von 1 – 5 Min den Materialverlust auf 2-4 % zu senken.

Im Lichte der in Kapitel 6.4 nicht eindeutig belegten Verminderung der Sauerstoffgehalte, der Zielstoffverluste durch Hydrierung und im Interesse eines möglichst schlanken Reinigungsprozesses wird ein zusätzlicher saurer Ätzschritt als insgesamt nicht lohnend eingeschätzt.

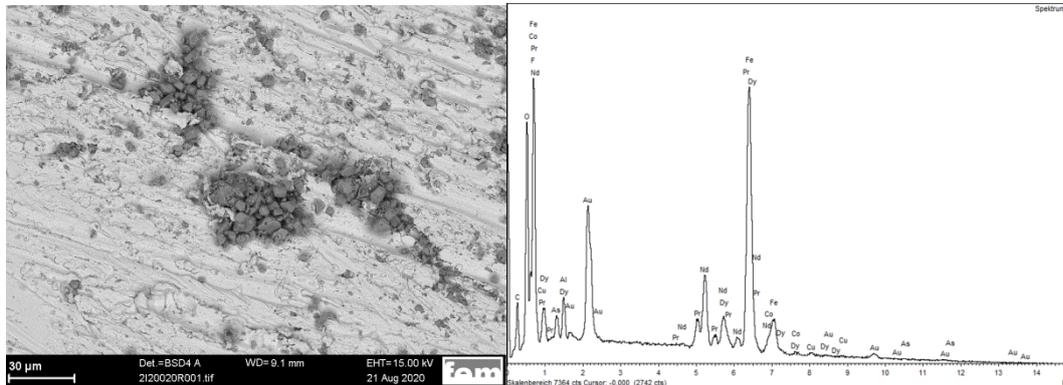


Abbildung 14: REM/EDX von Oberflächenbelägen nach Säure-Ätzen

6.3 Alkalische Beize

Entmagnetisierte Magnete wurden nach Absieben von Asche in 1 M Natronlauge 3 Stunden bei Raumtemperatur in einem Rollfass (ca 40 Umdrehungen/min) bzw. einem Überkopfschüttler (5 Umdrehungen/min) behandelt. Das Beizgut wird anschließend auf einem bewegten Sieb mit Leitungs- und VE-Wasser 4 mal gewaschen, um anhaftenden Reste der Beize und Feststoffabrieb zu entfernen und schließlich im Vakuum getrocknet.

Die mechanische Beanspruchung der spröden Magnetlegierungen während dieser Operation führt zu Ausbrüchen an Kanten und Ecken der Magnete. Im anschließenden Waschvorgang geht dieser Abrieb verloren. Dies zeigt sich in größeren Ausbeuten an gereinigtem Magnetmaterial bei niedrigerer Rotationsgeschwindigkeit (99,4 % bei 5 UpM versus 92,9 % bei 40 UpM). Die Behandlung entfernt Zinkbeschichtungen als lösliche Zinkate. Die Überprüfung mit RFA zeigt nach der Beize aber noch eine verbleibende dünne Zinkschicht von etwa 20 nm an. Wahrscheinlich handelt es sich um bei der Wärmebehandlung in das Grundmaterial diffundiertes Zink, vergleichbar der bei der Feuerverzinkung von Stahl bekannten Zink-Eisen-Legierungsschicht³⁹. Durch Ablösen der Schicht mit Salzsäure kann aus der Zinkkonzentration in der Säure bezogen auf das Magnetmaterial eine verbleibende Zink-Konzentration von 10 mg/kg berechnet werden. Zusätzlich zum chemischen Beizabtrag kommt es durch die Gutbewegung zu einer dem Gleitschleifprozess vergleichbaren Selbstabration, durch die von den Oberflächen sowohl Pyrolysekoks-Rückstände als auch Oberflächenoxide abgetragen werden (Tabelle 3). Im Vergleich zu den hier vorgestellten Ergebnissen im Kilogrammaßstab kann ein technischer Prozess sogar eine höhere Reinigungseffizienz erreichen, wenn in einem Gutbett von einigen hundert Kilogramm durch das Eigengewicht höhere Druckkräfte auf einzelne Magnete einwirken. Hier wird eine Optimierung zwischen Reinigungserfolg und gegebenenfalls gleichsinnig anwachsenden Verlusten von Feinmaterial erforderlich sein.

mittlerer Sauerstoffgehalt	%	RSD	n
Bulk (geschliffen)	0,100	4%	8
roh nach Entmagnetisierung	0,163	4%	4
alkalisch gebeizt	0,123	12%	4

Tabelle 3: Oxidation bei der Entmagnetisierung

Cu/Ni-Beschichtungen können alkalisch nicht entfernt werden. Im Lichte der Befunde zum sauren Beizen sind solche Magnete für eine rohstoffliche Verwertung prädestiniert.

6.4 Qualitätsbewertung gereinigter Sekundärmaterialien

Die Qualität der durch Beizen aufbereiteten Altmagneten ist in Tabelle 4 für die einzelnen Typen und nach der Entmagnetisierung angewendeten Reinigungsvarianten beschrieben. Farblich abgehoben ist als Referenz jeweils die Zusammensetzung von Kernmaterial, i.e. von Magneten, bei denen alle Oberflächen mit eventuell noch verbliebenen Resten von Verunreinigungen mit Hilfe einer metallographischen Tellerschleifmaschine entfernt wurden. Metallische Legierungsbestandteile und Verunreinigungen wurden mit ICP-OES bestimmt, Sauerstoff und Kohlenstoff mit den jeweiligen Standardverfahren Schmelzextraktion und Verbrennungsanalyse.

[%]	SR II (Zink)			SR IIIa (Lack)			SR IIIb (Lack)		SR IIIc (Lack)	
	geschl.	alkalisch	alkalisch u. sauer	geschl.	alkalisch	alkalisch u. sauer	geschl.	alkalisch	geschl.	alkalisch u. sauer
Legierungsbestandteile										
Nd	22,5	22,5	22,5	17,4	17,4	17,5	26,3	25,7	20,1	20,2
Pr	0,1	0,1	0,1	5,3	5,3	5,4	0,1	0,09	6,1	6,1
Dy	8,8	8,7	8,7	8,4	8,4	8,4	4,6	4,5	4,8	4,8
Tb	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	0,46	0,44	0,55	0,43
B	1,0	1,0	1,0	1,0	0,98	0,98	1,0	0,96	1,0	0,96
Co	2,2	2,2	2,2	2,5	2,5	2,5	2	1,9	0,96	0,97
Cu	0,17	0,16	0,15	0,18	0,18	0,19	0,15	0,17	0,093	0,093
Al	0,19	0,18	0,18	0,68	0,68	0,68	0,27	0,27	0,14	0,14
Nichtmetallverunreinigungen										
C	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,07	0,06	0,07
O	0,20	0,23	0,21	0,14	0,14	0,15	0,09	0,12	0,09	0,11
Spurenverunreinigungen										
Cr	0,014	0,015	0,015	0,007	0,007	0,008	0,006	0,006	0,01	0,01
Ga	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Mn	0,032	0,032	0,032	0,014	0,014	0,014	0,012	0,012	0,014	0,014
Mo	0,008	0,008	0,008	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,014	0,014
Na	0,01	0,013	0,011	0,015	0,015	0,013	0,012	0,011	0,009	0,01
Ni	0,014	0,016	0,015	0,003	0,003	0,003	0,002	0,002	0,005	0,005
P	0,009	0,01	0,008	0,008	0,007	0,008	0,007	0,008	0,008	0,007
Pb	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
S	<0,001	<0,001	0,001	0,001	0,002	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001
Si	0,07	0,06	0,06	0,08	0,08	0,08	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Ti	0,004	0,003	0,003	0,005	0,005	0,005	0,004	0,004	0,005	0,005
V	0,003	0,003	0,003	0,002	0,002	0,002	0,001	0,001	<0,001	<0,001
W	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Zn	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002

Tabelle 4: Zusammensetzung entmagnetisierter und gereinigter Altmagnete

Metalle

Das Spektrum der untersuchten metallischen Verunreinigungen orientiert sich an einem Standarduntersuchungsprogramm für Stähle. Zusätzlich wurden Gallium als in einzelnen NIB-Legierungen verwendeter Zusatz, Zink als Beschichtung von SR II-Typen und Natrium als Hauptbestandteil der alkalischen Beize untersucht.

Im Rahmen der Messunsicherheit ergeben sich im Vergleich zur Referenz keine Hinweise auf einen Eintrag von zusätzlichen metallischen Verunreinigungen.

Kohlenstoff und Sauerstoff

Während keine nennenswerte Zunahme von Kohlenstoff in den gereinigten Magneten festzustellen war, ist deren Sauerstoffgehalt leicht gestiegen. Abbildung 15 verdeutlicht dies anhand der Differenz zwischen dem geschliffenen Referenzen und gebeizten Materialien. Die Versuche mit einer zusätzlichen sauren Behandlung nach der alkalischen Beize können den erhofften Effekt einer weiteren Senkung des Sauerstoffgehalts nicht eindeutig belegen. Insgesamt bewegt sich die Zunahme aber im Bereich der strengen Forderung von 0,03 % nach¹: Hinzuweisen ist aber auf die Messunsicherheit der eigenen Untersuchungen. Sie liegt deutlich über der Unsicherheit des Analysenverfahrens bei Referenzmaterialien und deutet auf Einflüsse von Oberflächenoxiden hin, da es aufgrund der Sprödigkeit des NIB-Materials praktisch nicht möglich war Messproben mit definierter Geometrie, i.e. gleichbleibenden Anteilen der Originaloberfläche zu entnehmen (vgl. Anhang).

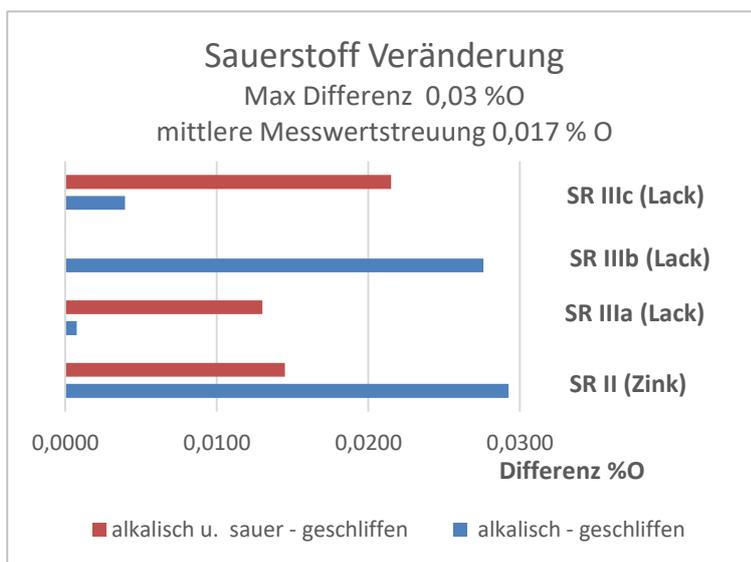


Abbildung 15: Sauerstoffzunahme gegen Referenzmaterial

Materialdiversität

Die prozesssichere Erzeugung von Magneten mit stabilen Eigenschaften ist nur mit Sekundärmaterial denkbar, dass seinerseits eine stabile Zusammensetzung aufweist. Unter dieser Voraussetzung bleibt die Materialdiversität zu diskutieren. Tabelle 5 zeigt Unterschiede aktuell verbauter Magnete in der Verwendung von Didym (NdPr-Mischmetall) an Stelle von Neodym, in der Temperaturstabilisierung mit Dysprosium versus Dysprosium + Terbium sowie den Nebenbestandteilen Al, Co und Cu. In künftigen Altmaterial ist eine zufällige Mischung solcher Typen zu erwarten. Im Interesse möglichst gleichmäßig zusammengesetzter Sekundärmaterialien erscheint es empfehlenswert Rotoren unterschiedlicher Leistungsklassen (Größen) separat weiter zu verarbeiten. Alternativ wäre eine Sortierung der Altmagnete mit Hilfe von RFA- oder LIBS-Detektoren denkbar.

%	Nd	Pr	Dy	Co	B	Tb	Al	Cu
SR II-0	22,5	0,1	8,8	2,2	1,0	<0,02	0,19	0,17
SR IIIa-0	17,4	5,3	8,4	2,5	1,0	<0,02	0,68	0,18
SR IIIb-0	26,3	0,1	4,6	2	1,0	0,46	0,27	0,15
SR IIIc-0	20,1	6,1	4,8	0,96	1,0	0,55	0,14	0,09

Tabelle 5: Zusammensetzung von Automobil NIB-Magneten

7. Kostenschätzung

Es wurde eine sehr konservative Abschätzung der Behandlungskosten der Entmagnetisierung und der Reinigung in einer Pilotanlage durchgeführt. Investitionskosten beruhen auf einem kommerziellen gasbeheizten Kammerofen und einer konventionellen Trommelgalvaniklinie mit 4stufiger Spüle und Warentransportsystem.

Für die Wärmebehandlung wurden der Ankauf von Rotorschrott zum Doppelten des Preises von Stahlschrott, Ofen-Abschreibung, Arbeitszeit, Energiekosten und Erlöse für den als Nebenprodukt anfallenden Stahlschrott berücksichtigt. Eingerechnet wurden ferner Gemeinkosten von 50 % der vorgenannten Kosten für die Nutzung gemeinsamer Infrastruktur, wenn eine Pilotanlage in einem bestehenden Verwertungsbetrieb errichtet wird.

Bei einem Durchsatz von 1 t/d ergeben sich Kosten von 2,84 €/kg Magnete. In diesem Kostengerüst machen Fixkosten für die Abschreibung und der Gemeinkostenzuschlag etwa 45 % der Gesamtkosten aus. Es können demnach für eine Anlage mit größerem Durchsatz beträchtliche Skaleneffekte erwartet werden.

Für die Reinigung wurden Abschreibungen der Trommelgalvanikanlage, Arbeitszeit und Kosten für Energie, Chemikalien und Abwasserbehandlung sowie der obige Gemeinkostenzuschlag berücksichtigt. Bei einem Durchsatz von 1 t/d in der Wärmebehandlung fallen ca. 140 kg Rohmagnete an und es ergeben sich Kosten von 3,86 €/kg Magnete. Für diesen Behandlungsschritt wurde eine modifizierte Galvanoanlage für die Beschichtung von Schüttgütern angenommen, deren Kapazität erheblich über der in einer Tonne Rotorschrott enthaltenen Magnetmenge liegt. Zur Illustration möglicher Skaleneffekte wurden die Kosten der Reinigung berechnet, wenn diese Anlage mit ihrer nominellen Durchsatzleistung betrieben wird. Unter diesen Voraussetzungen verringern sich die geschätzten Behandlungskosten auf 0,77 € / kg gereinigter Magnete.

Die Summe der Kosten für Wärmebehandlung und Reinigung beträgt für eine wirtschaftlich ungünstige Pilotanlage 7,70 €/kg Magnete. Wiederum konservativ können diese ohne Berücksichtigung Formkosten für das Erschmelzen einer Legierung dem Wert des SEE-Rohstoffinhalts der NIB-Magnete SR IIIa bis SR IIIc in Tabelle 5 gegenübergestellt werden. Sie markieren die Untergrenze der von einem Magnethersteller aufzuwendenden Kosten bei der Herstellung von NIB-Magneten aus Primärrohstoffen. Berechnet zu durchschnittlichen Marktpreisen für Dysprosium, Neodym und Terbium in den Jahren von 2015 – 2019³¹ ergeben sich für den Wert des Rohstoffinhalts 38 – 65 \$/kg NIB-Legierung.

8. Fazit

Die Herstellung von NIB-Sintermagneten unter Verwendung von Altmaterial befindet sich in den Vereinigten Staaten im Stadium der industriellen Umsetzung³². Das hier für Altmaterial aus dem Bereich Elektromobilität vorgeschlagene Verfahren basiert auf marktverfügbaren und ausgereiften technischen Apparaten und ist darum mit überschaubaren Risiken realisierbar. Die konservativen Abschätzungen belegen aus unserer Sicht auch wenn gegenwärtig nicht seriös abschätzbaren Transportkosten und Kosten der mechanische Aufbereitung zur Magnetabtrennung einbezogen werden, dass in wirtschaftlicher Hinsicht ausreichende Verteilungsspielräume bestehen, um für die Akteure der vorgeschlagenen Verwertungskaskade mindestens kostendeckende Erlöse zur Herstellung des Sekundärprodukts und verminderte Rohstoffkosten in der der finalen Produktion neuer Magnete zu finanzieren.

Anhang Messmethoden und Qualitätssicherung

ICP-OES

Die Richtigkeit der ICP-Messungen wurde mit zufriedenstellendem Ergebnis durch parallele Bestimmung der SEE eines Magnetmaterials in dem spezialisierten Labor GANZHOU BULAITE NEW RESOURCES Co., LTD abgesichert, das die Metalle mit wellenlängen-dispersiver Röntgenfluoreszenz bestimmt.

Parameter	F-236 NdFeB		fem Ri1		fem Ri2	
	fem	Ganzhou	fem	Ganzhou	fem	Ganzhou
Dy ₂ O ₃	1,87	1,85	3,18	3,28	10,05	9,59
Nd ₂ O ₃	28,23	27,97	22,98	22,51	26,13	25,16
Pr ₆ O ₁₁	7,97	6,84	7,19	6,11	0,33	0,18

Tabelle 6 Laborvergleich

RFA-Standards

RFA-Analysen mit den in der Altmetallverwertung inzwischen verbreiteten energiedispersiven-Röntgenfluoreszenz-Analysatoren sind aufgrund der relativ geringen spektralen Auflösung bei der Untersuchung von NIB-Material mit systematischen Fehlern behaftet. Es kommt häufig zu erheblichen Überbefunden von Dysprosium. Im Dienste einer verlässlicheren Wertermittlung im Handel mit solchen Altmaterialien wurden darum im Projekt drei Korrekturstandards mit ansteigenden Dysprosium-Konzentrationen hergestellt. Sie repräsentieren HDD-Magnete mit geringem, Magnete aus Tauchpumpen mit mittlerem und Magnete aus Traktionsmotoren mit hohem Dy-Gehalt.

[Masse %]	B	Co	Cu	Dy	Nd	Pr	Tb	Fe
RFA-NIB 1	0,99	0,50	0,06	1,34	24,70	5,10	0,05	Rest
RFA-NIB 2	0,92	0,95	0,18	2,70	19,80	6,00	2,30	Rest
RFA-NIB 3	1,00	2,20	0,15	8,90	22,60	0,09	<0,002	Rest

Tabelle 7: Zusammensetzung von RFA-Standards

Ein mit den Standards -2 und -3 justiertes Gerät lieferte gegenüber den geräteinternen standardlosen Quantifizierungsverfahren wesentlich verbesserte Ergebnisse. Dies zeigen die folgend dargestellten RFA-Ergebnisse verschiedener NIB Proben im Vergleich mit der Referenzmethode ICP-OES.

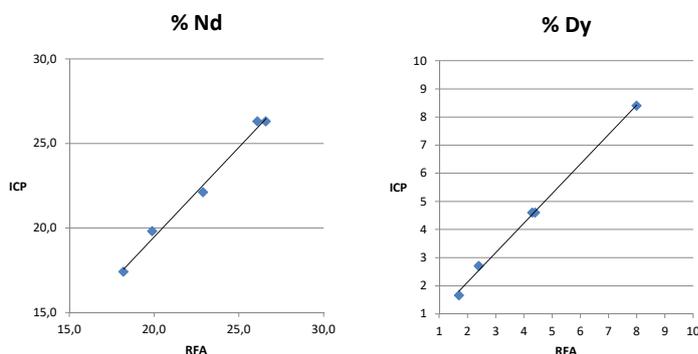
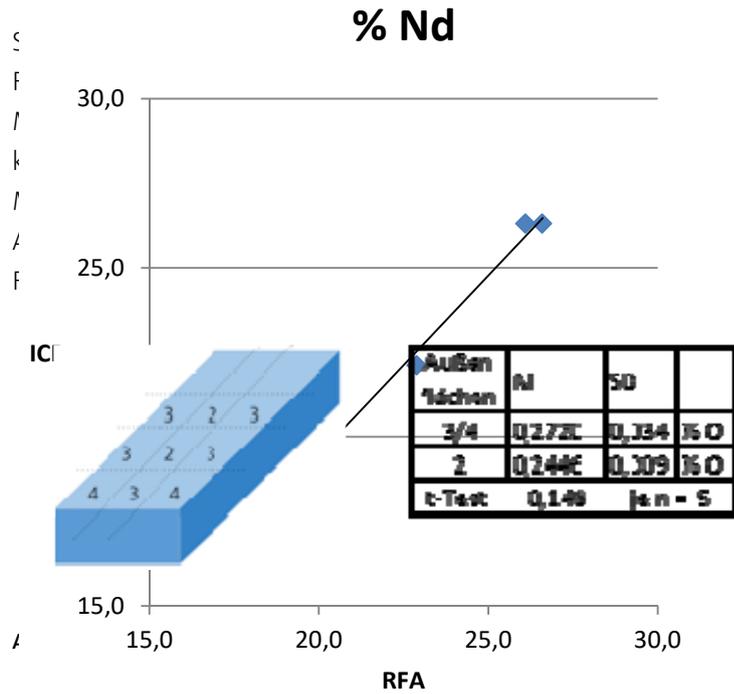


Abbildung 16: RFA-Messungen, Richtigkeit nach Justierungen



n an einem entmagnetisierten
Zahl der Außenflächen der zur
ligkeit des Materials nur begrenzt
beeinflussen die Ergebnisse, wie
rs mit unterschiedlicher Zahl von
ehalts werden in dieser Arbeit die

Literatur

- ¹ Bast, U, Blank, R., Buchert, M., Elwert, T., et al., Abschlussbericht zum Verbundvorhaben: Recycling von Komponenten und strategischen Metallen aus elektrischen Fahrtrieben (MORE), BMBF FKZ: 03X4622 Projektträger: PTJ, Jülich (2014)
- ² Propfe, B., Dissertation Stuttgart (2016)
- ³ Auerbach, R et al., Schlussbericht zum Verbundvorhaben RECVAl-HPM Innovative Reuse- und Recycling-Wertschöpfungskette für Hochleistungspermanente Magnete, BmBF_Fkz 033RF002 (2017)
- ⁴ Buchert, M; Manhart, A.; Bleher, D.; Sutter, J.; Untersuchung zu Seltenen Erden: Permanentmagnete im industriellen Einsatz in Baden-Württemberg, Öko-Institut, Freiburg 2014
- ⁵ Anonym, Umweltbundesamt 16.07.2020, <https://www.umweltbundesamt.de/themen/schaetzungsweise-rund-310000-fahrzeuge-unbekanntem>; download November 2020
- ⁶ Verordnung über die Überlassung, Rücknahme und umweltverträgliche Entsorgung von Altfahrzeugen (Altfahrzeug-Verordnung - AltfahrzeugV) zuletzt geändert durch Art. 118 V v. 19.6.2020; <http://www.gesetze-im-internet.de/altautov/AltfahrzeugV.pdf>, download 11/2020
- ⁷ Knode, M. in Recycling und Rohstoffe Bd 2, Thomé Kozmiensky, K. Goldmann, D. (Hrsg), S. 505 Nietwerder-Neuruppin, (2009)
- ⁸ Jin Tian, Ming Chen; Waste Management 56 (2016) 384–395
- ⁹ Pers. Mitteilung Richter GmbH, Essen (insolvent), 2017
- ¹⁰ Daul, J.; Völker, M., Ansätze zur Etablierung einer Prozesskette für die Rückgewinnung von Neodym und Dysprosium aus Sekundärmaterialien (SERecBW), Abschlussbericht für das Ministerium für Wirtschaft Baden-Württemberg, FEM, Schwäbisch Gmünd (2017)
- ¹¹ Elwert, T. et al.; J. Sustain. Metall. (2017) 3:108–121; DOI 10.1007/s40831-016-0085-1
- ¹² Yang, Y. et al.; J. Sustain. Metall. (2017) 3:122–149; DOI 10.1007/s40831-016-0090-4
- ¹³ Binnemans, K. et al.; J. Sustain. Metall. (2018) 4:126–146; <https://doi.org/10.1007/s40831-018-0162-8>
- ¹⁴ DE19843883C1.pdf , Patenterteilung: 7.10.99
- ¹⁵ Rare Earth Magnet Recovery for Environmental and Resource Protection (Grant no: 310240); Final Publishable Report on behalf of REMANENCE Consortium (2012); <https://cordis.europa.eu/docs/results/310/310240/final1-remanence-final-report-v1.pdf> download 11.2020
- ¹⁶ Walton, A.; et al.; Journal of Cleaner Production 104 (2015) 236-241
- ¹⁷ Diehl, O. et al. "Journal of Sustainable Metallurgy (2018) 4:163–175; <https://doi.org/10.1007/s40831-018-0171-7>
- ¹⁸ Zakotnik, M.; Harris, I.R.; Williams, A.J.; J. Alloy. Compd. 2008, 450, 525-531
- ¹⁹ Schebek, L. et al. In Thomé Kozmiensky, K. Goldmann, D. (Hrsg); Recycling und Rohstoffe Bd 12, 393-410, Nietwerder-Neuruppin, (2013)
- ²⁰ Auerbach, R et al., Schlussbericht zum Verbundvorhaben RECVAl-HPM Innovative Reuse- und Recycling-Wertschöpfungskette für Hochleistungspermanente Magnete, BmBF_Fkz 033RF002 (2017)
- ²¹ Zakotnik, M. ; Harris, I.R.;Williams, A.J.; Journal of Alloys and Compounds 469, 314 (2009)
- ²² M. Zakotnik, C.O. Tudor Waste Management 44 (2015) 48–54
- ²³ Prokofev, P.A. et al., Materials 2020, 13 (14), 3049; doi:10.3390/ma13143049
- ²⁴ D. Proserpi, A.I. et al.; Journal of Magnetism and Magnetic Materials 460 (2018); 448-453; doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.04.034>
- ²⁵ Li, Y.;et al.; Journal of Magnetism and Magnetic Materials 517 (1 January 2021); 167278; <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.167278>
- ²⁶ Elwert, T.; Goldmann, D.; Roemer, F.; Schwarz, S.; J. Sustain. Metall. (2017) 3:108–121
- ²⁷ Pers. Mitteilung Fa. Nabertherm 06.04.21
- ²⁸ <https://sicontechnology.com/en/meatball-processing/>;
<https://www.bhs-sonthofen.de/filtration/showroom/news/2019/meatballs-effizient-recyclen-dank-rotorshredder>;
<https://www.engineeredrecycling.com/en-US/metals-processing-systems.html>
- ²⁹ Fowler, J., Meatball Separators, Scrap 103 (January/february 2011)
<https://www.scrap.org/home/all-scrap-articles/equipment-focus-meatball-separators>, Download 03/2016
- ³⁰ https://www.feuerverzinken.com/fileadmin/Uploads_Glinde/Arbeitsblaetter/A_Korrosionsschutz_Feuerverzinken/haerteverlaufneu.jpg download 15.07.20

-
- ³¹ DERA Deutsche Rohstoffagentur, Preismonitor Juli 2020, https://www.deutsche-rohstoffagentur.de/DERA/DE/Aktuelles/Monitore/07-20/2020-07preismonitor.pdf?__blob=publicationFile&v=3, Download 07.2020
- ³² <https://www.urbanminingco.com/index.php?cat=home>, Abruf 08.2021