

Bernhard-von-Cotta-Preis 2019:

Die Feststoffchlorierung – Ein neues Verfahren für das Recycling Seltener Erden Tom Lorenz

Smartphones, LEDs, Windkraftanlagen, Akkumulatoren, Elektrofahrzeuge und Katalysatoren; in all diesen Bereichen spielen Seltene Erden eine entscheidende Rolle. Zu dieser Elementgruppe gehören insgesamt 17 unedle Metalle mit besonderen Eigenschaften. Namentlich sind es Scandium, Yttrium, Lanthan und die 14 Lanthanoiden. Die meisten dieser Metalle lassen sich heute aus unserem Leben nicht mehr wegdenken. Dabei besteht die wichtigste Anwendung dieser Elemente in den Permanentmagneten, in denen insbesondere Neodym, Praseodym, Samarium, Terbium, Gadolinium und Dysprosium eingesetzt werden. Seltenerdhaltige Legierungen gehören zu den stärksten derzeit bekannten Magneten mit den höchsten magnetischen Energiedichten und werden vor allem in Lautsprechern, HDD-Festplatten oder Elektromotoren verwendet.

Das Paradoxon der Seltenerdgewinnung

Bislang wird der weltweite Bedarf an Seltenen Erden beinahe ausschließlich durch den Bergbau gedeckt. Entgegen dem, was der Name suggeriert, sind die meisten Metalle der Gruppe nicht selten. Das Seltenerdmetall Cer kommt so häufig vor wie Kupfer. Dies spiegelt sich auch in der Rohstoffsituation wider. Derzeit werden jedes Jahr etwa 170.000 t an Seltenen Erden abgebaut. Die bekannten Vorkommen enthalten jedoch mehr als 120 Mio. t. Obwohl damit die Versorgung mit diesen wichtigen Elementen für die nächsten Jahrhunderte gesichert erscheint, gelten die Seltenen Erden in den USA, Australien und der Europäischen Union als kritische Wertmetalle. Der Grund liegt darin, dass die Produktionskapazitäten zu 71 Prozent in China liegen und lokale, handelspolitische Entscheidungen dadurch immer wieder zu einer globalen, künstlichen Verknappung führen.^[1] Diese Situation sorgt seit Jahren für ein hohes Versorgungsrisiko. Vor diesem Hintergrund wurde in Freiberg, aber auch weltweit, die Forschung, die sich mit dem Recycling der Seltenen Erden beschäftigt, intensiviert. Zum einen soll damit das Versorgungsrisiko verringert werden, zum anderen ergibt sich damit auch für Wissenschaftler die Gelegenheit, mit einem neuartigen Recyclingverfahren zu einem nachhaltigeren Umgang mit den verfügbaren Ressourcen beizutragen.

Ammoniumchlorid statt Salzsäure

Der entscheidende Nachteil bei der Entwicklung eines effizienten, nasschemischen Recyclingverfahrens offenbart sich bei näherer Betrachtung des Ausgangsstoffs. Die Seltenerdmetalle wurden anfangs gefeiert, enthalten sie doch mit bis zu 35 Gew.-% im Vergleich zu den besten Erzen die vier- bis fünffache Menge an Seltenen Erden.^[2] Der Vergleich hinkt, denn im Bergbau sind es nicht die Erze, die nasschemisch weiterverarbeitet werden, sondern von Begleitmineralen befreite Erzkonzentrate mit Seltenerdgehalten von über 60 Gew.-%. Zudem bestehen die Magneten meist zu zwei Dritteln aus Eisen (Fe₁₄Nd₂B-Magneten) oder Cobalt (SmCo₅ oder Sm₂Co₁₇).^[3] Werden die Magnetlegierungen zu Beginn des Recyclingverfahrens in Mineralsäuren gelöst, reagieren Eisen und Cobalt mit. Dabei werden bis zu 80 % der eingesetzten Säure durch die beiden Übergangsmetalle verbraucht und entsprechend nur 20 % durch die Seltenen Erden. Eisen und Cobalt müssen im Nachgang von den Seltenen Erden wieder

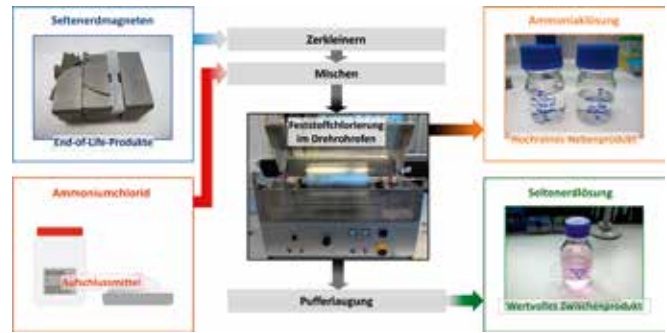
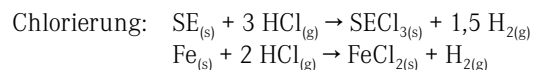


Abb. 1: Aufschluss der Seltenen Erden aus Altmagneten mittels Feststoffchlorierung

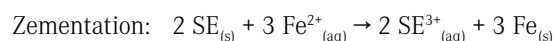
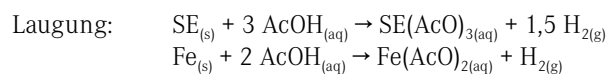
abgetrennt werden, wodurch weitere Prozessschritte notwendig sind. Dadurch werden Recyclingverfahren ineffizient und stellen keine ernsthafte Konkurrenz zur Bergbauproduktion dar. Soll ein Recycling möglich werden, müssen die Probleme mit den konventionell eingesetzten Säuren umgangen werden. An der Bergakademie Freiberg wurde dazu seit 2013 an der Feststoffchlorierung geforscht, bei der Magnete statt durch Salzsäure mit Ammoniumchlorid aufgeschlossen werden.

Überführung in wasserfreie Metallchloride

Das Verfahren ist dabei nicht kompliziert. Die Altmagneten werden zunächst zu einem Pulver mit Partikeln $\leq 100 \mu\text{m}$ gemahlen. Anschließend wird dieses mit der entsprechenden Menge an festem Ammoniumchlorid vermischt und in einen Drehrohrenofen eingebracht (Abbildung 1). Durch das Aufheizen auf 225 bis 325 °C zersetzt sich das Ammoniumchlorid langsam in Ammoniak und Chlorwasserstoff. Ersterer verlässt den Reaktor, ohne zu reagieren, und kann anschließend über einen Gaswäscher in Form einer Ammoniaklösung gewonnen werden. Nur der Chlorwasserstoff reagiert mit dem Magnetpulver und überführt alle enthaltenen Metalle in die entsprechenden wasserlöslichen Metallchloride.^[2]



Diese können im nächsten Schritt in einem verdünnten Acetattampfer aufgelöst und weiterverarbeitet werden. Der Puffer stellt den pH-Wert auf 3 ein und ist notwendig, um das Ausfällen von Akaganait $\beta\text{FeO}(\text{OH},\text{Cl})$ zu verhindern. Zudem wird durch den Puffer die Seltenerdausbeute weiter erhöht. Die enthaltene Essigsäure AcOH reagiert mit den Magnetmetallen, die im Chlorierungsschritt nicht vollständig umgesetzt wurden. Außerdem reagieren Fe²⁺-Ionen aus der Pufferlösung mit metallischen Seltenen Erden in einer Redoxreaktion (o. a. Zementation), wobei diese als SE³⁺-Ionen in Lösung gehen und sich metallisches Eisen abscheidet.



Am Aufschluss sind demnach eine ganze Reihe verschiedener Reaktionen beteiligt, die schließlich die Seltenen Erden aus den Magneten in die Lösung überführen. Um die Ausbeuten

Zielgröße:

Seltenerausbeute

Faktoren und Faktorbereiche (-1| 0|+1):

NH ₄ Cl-Masse	0,5 1,75 3,0 g
Temperatur	225 275 325 °C
Verweilzeit	20 85 150 min
Puffermasse	2,5 13,75 25,0 g

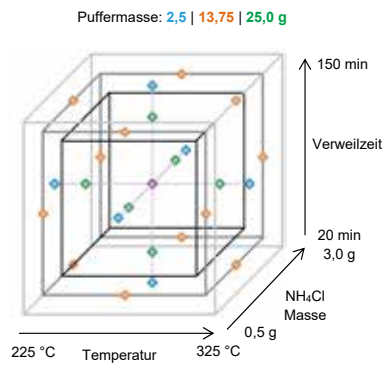


Abb. 2: 3⁴-Box-Behnken-Plan für die simultane Optimierung der Feststoffchlorierung und der Pufferlaugung (Versuchspunkte)

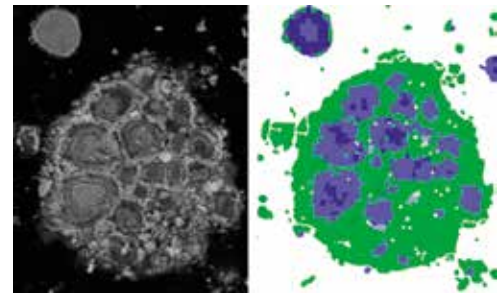


Abb. 3: Unterstöchiometrisch chlorierte Fe₁₄Nd₂B-Magnetpartikel bestehend aus stark eisenhaltigen Kernen (blau) und einer Hülle aus Seltenerdchloriden (grün). Das Magnetpulver wurde hierfür mit einem Mineral Liberation Analyzer (FEI, USA) untersucht.

zu maximieren, wurden sowohl der Chlorierungsschritt als auch die Pufferlaugung sehr aufwendig anhand statistischer Versuchspläne (3³- und 3⁴-Box-Behnken-Plan) optimiert. Dabei wird ein mathematisches Modell über einen Algorithmus an die experimentellen Ergebnisse aus einem vorgegebenen Schema an Versuchspunkten angenähert (Abbildung 2), um eine Modellgleichung zu erhalten. Diese beschreibt, wie die Seltenerausbeute von der Chlorierungstemperatur, der Verweilzeit, der NH₄Cl-Menge und dem eingesetzten Essigsäurepuffer abhängt. Mit der Modellgleichung lassen sich anschließend die Versuchsbedingungen ermitteln, bei denen die Seltenerausbeute maximal wird. Die höchste Ausbeute mit 84 Prozent wurde bei 285 °C, einer Verweilzeit von 146 min und einem NH₄Cl-Magnet-Verhältnis von 3:1 erreicht. Die eingesetzte 0,5 M Pufferlösung entsprach dabei einem Essigsäure-Magnet-Verhältnis von 0,63:1. Die SmCo-Magneten erreichten unter diesen Bedingungen bereits quantitative Seltenerausbeuten.

Mit den erstellten mathematischen Modellen aus den Versuchsplänen konnten nicht nur die Ausbeuten verbessert werden, sie erlauben zudem Vorhersagen über das Reaktionsverhalten. Im Falle der Magneten lässt sich anhand der Modelle eine selektive Chlorierung der Seltenen Erden vorhersagen, die nur dann zu beobachten ist, wenn unterstöchiometrische NH₄Cl-Mengen eingesetzt werden. Nach der Untersuchung der Feststoffproben vor und nach der Feststoffchlorierung mit einem Mineral Liberation Analyzer – einer automatisierten Variante der Rasterelektronenmikroskopie – wurde die Ursache für die Selektivität gefunden: Stehen nur unterstöchiometrische Mengen an Chlorwasserstoff zur Verfügung, reagiert dieser bevorzugt mit den Seltenen Erden auf der Oberfläche der Magnetpartikel. Dies führt zur Ausbildung einer Schicht, die beinahe ausschließlich aus Seltenerdchloriden besteht, während im Inneren extrem eisenhaltige Partikelkerne zurückbleiben, deren Eisengehalt bis zu 94 Gew.-% beträgt (Abbildung 3).

Die Möglichkeit, die Selektivität zu nutzen, hat einen großen Einfluss auf die Durchführung der Feststoffchlorierung. Im überstöchiometrischen Bereich werden sowohl Eisen als auch die Seltenen Erden nach maximal drei Kreisläufen vollständig chloriert. Im unterstöchiometrischen Bereich lässt sich der NH₄Cl-Bedarf hingegen um 83 % reduzieren und der Reaktordurchsatz um den Faktor 40 erhöhen.^[2] Beides beeinflusst stark die Effektivität und Wirtschaftlichkeit des Verfahrens. Allerdings muss dafür auch auf 20 % der enthaltenen Seltenen Erden verzichtet werden. Die erarbeiteten Modelle erlauben eine sehr exakte Schätzung der Ausbeuten sowie einen stufenlosen Wechsel zwischen diesen beiden Betriebsarten. Dadurch lässt sich die

Feststoffchlorierung äußerst flexibel an aktuelle Marktbedingungen und die Rohstoffsituation anpassen.

Zusammenfassung

Der direkte Vergleich von Feststoffchlorierung und saurem Aufschluss mit Salzsäure zeigt, dass die Kombination aus Chlorierungsschritt und Pufferlaugung mit weniger als der halben Menge an Chemikalien (-55 %) auskommt und zugleich zu einer Reduzierung der Chemikalienkosten um mindestens 51 % führt. Die Ammoniaklösung, die als Nebenprodukt des Chlorierungsschritts anfällt, ist zu 99,9998 % rein und kann beispielsweise in die Düngemittelproduktion verkauft werden. Abhängig vom erzielbaren Preis lassen sich die Chemikalienkosten noch weiter senken. Da auf den Einsatz von Mineralsäuren verzichtet wird, entstehen zudem keine stark sauren Abwässer, und die sonst obligatorische Neutralisation entfällt ebenso. Der Nachteil in der Entwicklung eines neuen Verfahrens besteht derzeit noch im wissenschaftlichen und finanziellen Aufwand, der in die Überführung aus dem Labor in die tatsächliche Produktion investiert werden muss. So müssen beispielsweise neue Reaktoren entwickelt, getestet und optimiert werden. Das braucht Zeit, aber die nächsten Schritte werden bereits gegangen: Gegenwärtig wird auf einer ersten Demonstrationsanlage bei der Firma FNE Entsorgungsdienste Freiberg GmbH die Feststoffchlorierung von Seltenerd magneten im Kilogrammabmaß untersucht. Bei Erfolg wird die Feststoffchlorierung in den nächsten Jahren dazu beitragen, das Seltenerdrecycling wirtschaftlicher und zugleich nachhaltiger zu gestalten.

Danksagung

Der Einstieg in die Feststoffchlorierung war nicht leicht, und umso mehr schätze ich meine Kollegen und Freunde, die mich in den letzten Jahren mit Rat und Tat unterstützt haben. Mein Dank gilt Herrn Prof. Martin Bertau, der mir das Vertrauen schenkte und die Freiheit gab, diese Methode so eingehend untersuchen zu können. Ich danke den vielen Kollegen, vor allem Herrn Sebastian Hippmann, Frau Anja Obst und Frau Sabine Gilbricht, auf deren Erfahrung ich bei zahlreichen Analysen bauen konnte. Vielen Dank auch an die Mitarbeiter des Betriebsbereichs der Fakultät, die mir mit großem Engagement sowohl die Sublimationsreaktoren als auch den Drehrohrföfen gebaut haben. Wenn ich mich in den letzten Jahren auf eines verlassen konnte, dann auf die rückhaltlose Unterstützung durch meine Freunde, meine Eltern und meinen „kleinen“ Bruder. Ich danke Euch für alles!

Literaturverzeichnis

- 1 J. Gambogi, *Mineral Commodity Summaries 2019, Rare Earths*, 2019.
- 2 T. Lorenz, *Dissertation*, TU Bergakademie Freiberg, Freiberg, 2018.
- 3 a) T. Lorenz, M. Bertau, *Journal of Cleaner Production* 2019, 118980;
b) T. Lorenz, M. Bertau, *Journal of Cleaner Production* 2019, 215, 131.