

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges

Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum

6. März 2014 (06.03.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2014/033004 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

B03C 1/00 (2006.01) H01F 1/057 (2006.01)

C01F 17/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/067264

(22) Internationales Anmeldedatum:

20. August 2013 (20.08.2013)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2012 017 418.7

30. August 2012 (30.08.2012)

DE

(71) Anmelder: FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR
FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG
E.V. [DE/DE]; Hansastrasse 27c, 80686 München (DE).

(72) Erfinder: TEGEL, Marcus; Schneebergstrasse 35, 01277
Dresden (DE). RÖNTZSCH, Lars; Wallotstrasse 31,
01309 Dresden (DE). WEISSGÄRBER, Thomas; Am
Feldrain 38, 01328 Dresden (DE). KIEBACK, Bernd;
Obere Bergstrasse 2d, 01728 Possendorf (DE).

(74) Anwalt: PFENNING, MEINIG & PARTNER GBR; An
der Frauenkriche 20, 01067 Dresden (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,
RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH,
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,
ZM, ZW.

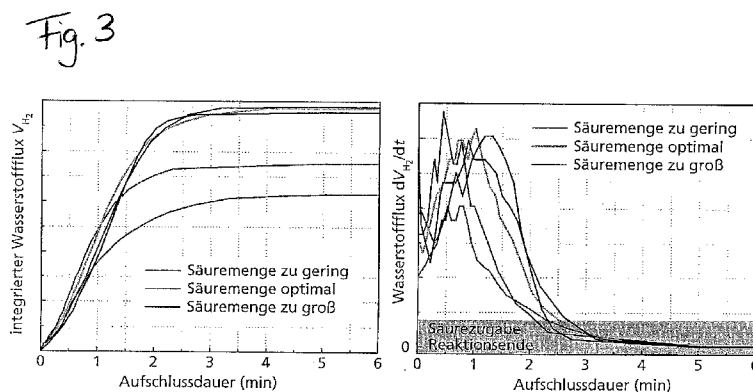
(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE,
SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: METHOD FOR RECLAIMING NEODYMIUM OXIDE FROM A STARTING MIXTURE

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR WIEDERGEGWINNUNG VON NEODYMOXID AUS EINEM AUSGANGSGEMISCH



integrierter Wasserstoffflux V_{H_2} = Integrated hydrogen
flux V_{H_2}

Säuremenge zu gering = Acid amount too small

Säuremenge optimal = Acid amount optimal

Säuremenge zu groß = Acid amount too large

Aufschlussdauer (min) = Breakdown duration (min)

Wasserstoffflux dV_{H_2}/dt = Hydrogen flux dV_{H_2}/dt

Säurezugabe = Acid addition

Reaktionsende = Reaction end

(57) Abstract: The invention relates to a method for reclaiming Nd_2O_3 from starting mixtures/scrap containing NdFeB. The aim of the invention is to specify possibilities for effectively reclaiming neodymium oxide in order to recover a high proportion from unsorted waste/scrap at reduced cost. In the method according to the invention, a hydrometallurgical breakdown process is performed, in which acid is added, while the volumetric flow rate of hydrogen released during the hydrometallurgical breakdown process or the entire released hydrogen volume is simultaneously determined. The volumetric flow rate of hydrogen released or the entire hydrogen volume is used as a controlled variable for the amount of added acid and/or to determine the end of the hydrometallurgical breakdown process.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Wiedergewinnung von Nd_2O_3 aus Ausgangsgemischen/Schrott, in denen NdFeB enthalten ist. Aufgabe der Erfindung ist es, Möglichkeiten für eine effektive Wiedergewinnung

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



von Neodymoxid anzugeben, um aus unsortiertem Abfall/Schrott einen hohen Anteil mit verringertem Aufwand rückgewinnen zu können. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird ein hydrometallurgischer Aufschluss unter Zugabe einer Säure, bei gleichzeitiger Bestimmung des während des hydrometallurgischen Aufschlusses freigesetzten Wasserstoffvolumenstroms oder des gesamten freigesetzten Wasserstoffvolumens durchgeführt. Der freigesetzte Wasserstoffvolumenstrom oder das gesamte Wasserstoffvolumen wird/werden als Regelgröße für die Menge an zugegebener Säure eingesetzt und/oder zur Bestimmung der Beendigung des hydrometallurgischen Aufschlusses genutzt.

Verfahren zur Wiedergewinnung von Neodymoxid aus einem
Ausgangsgemisch

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Wiedergewinnung von Nd_2O_3 aus
Ausgangsgemischen/Schrott, in denen NdFeB enthalten ist (der Begriff NdFeB
umfasst dabei alle Neodym-Eisen-Bor-Magnetwerkstoffe, auch solche, die zur
Veränderung der physikalischen Eigenschaften zusätzlich Praseodym, Terbium
oder Dysprosium enthalten).

10 Neodym ist gegenwärtig das Seltenerdmetall mit der höchsten Nachfrage. Vor
allem aufgrund seines vielfältigen Einsatzgebiets in leistungsfähigen NdFeB-
Permanentmagneten für Festplatten, Lautsprecher sowie für effiziente Moto-
ren und Generatoren besteht ein hoher Bedarf. Weiterhin findet Neodymoxid
(Nd_2O_3) Verwendung als Dotierungsmittel für Gläser, Laserkristalle, Kondensa-
15 toren und als Polymerisationskatalysator zur Polybutadienkautschuk-
herstellung. Aufgrund einer weiter zunehmenden Bedeutung elektrischer An-
triebe und Generatoren (Elektromobilität, Windkraft), bei gleichzeitiger Ver-

knappung von Neodym als Rohstoff auf dem Weltmarkt wird ein effizientes, umweltfreundliches und kostengünstiges Recyclingverfahren von Neodym aus Schrott zu einer vordringlichen Aufgabe im Bereich des Recyclings seltener Erden.

5

Zur Wiedergewinnung von Neodym aus sortenreinem NdFeB-Material kommen bei der Herstellung von NdFeB-Magneten bislang hauptsächlich rein pulvermetallurgische Verfahren, wie die Wasserstoffversprödung (HD oder auch HDDR-Prozesse) zum Einsatz (siehe hierzu McGuiness *et al.*, *J. Mater. Sci.* **1986**, 21, 4107 und McGuiness *et al.*, *J. Mater. Sci.* **1989**, 24, 2541). Diese Verfahren benötigen jedoch sehr hohe Ausgangsreinheiten der zu recycelnden Ausgangsmaterialien, da ansonsten die Ausbeute unzureichend ist und so gefertigte Magnete nur minderwertige Eigenschaften erreichen. Probleme bereitet insbesondere teilweise korrodiertes Magnetmaterial, das für das Recycling durch Wasserstoffversprödung eine aufwändige vorangehende Entfernung von Oxid- und Hydroxidschichten erfordert. Auf gesinterten NdFeB-Magneten ist außerdem meist eine Schutzschicht aus Zinn, Nickel, Aluminium oder ein Sprüh- bzw. Tauchlack aufgebracht. Dies kann für das Recycling durch Wasserstoffversprödung sehr hohe prozesstechnische Anforderungen bedeuten und verhindert in den meisten Fällen einen Recyclingprozess bei magnetischem Material unterschiedlicher Herkunft und Zusammensetzung. Ein weiteres Problem stellen gebundene Magnete dar, bei denen der ungesinterte NdFeB-Werkstoff in einen Kunststoff, wie z.B. einem Epoxidharz eingebettet ist, was aufgrund der nur eingeschränkten Möglichkeiten zur Stofftrennung durch Wasserstoff-Versprödungsverfahren einen effizienten Recyclingprozess ebenfalls verhindert.

10

15

20

25

30

35

Neben pulvermetallurgischen sind auch verschiedene hydrometallurgische Recyclingprozesse bekannt, die durch nasschemische Verfahrensweisen prinzipbedingt bessere Möglichkeiten der Stofftrennung bieten. Gemäß der Offenbarung von WO 94/26665 A1 erfolgt der Aufschluss des zu recycelnden NdFeB-Materials beispielsweise durch oberflächliche Oxidation von NdFeB mittels NaOH zu Nd_2O_3 , das dann in Essigsäure gelöst, durch Einengen selektiv als Neodymacetat auskristallisiert, fluoriert und im letzten Schritt zu elementarem Neodym reduziert wird. Bei diesem Verfahren ist unter anderem die nur oberflächlich ablaufende Oxidation des NdFeB zu Nd_2O_3 , die daraus resul-

tierende sehr langsame Aufschlussgeschwindigkeit und die Notwendigkeit einer kontinuierlichen mechanischen Zerkleinerung während des Aufschlussprozesses bei gleichzeitiger magnetischer Separation von elementarem Eisen, nachteilig.

5

In US 5,129,945 B1 wird beschrieben, dass der Aufschluss von Prozessabfällen der Seltenerd-magnetherstellung mit 2M H_2SO_4 erfolgen kann. Aus der Lösung wird durch Zugabe von NaOH bzw. NH_4OH selektiv das Doppelsalz $\text{NaNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{NH}_4\text{Nd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ gefällt. Für die Trennung von Magnet-schrott unterschiedlicher Zusammensetzung wird bei diesem Verfahren auf die Möglichkeit hingewiesen, dass aufgrund des unterschiedlichen Löslichkeitsprodukts der Doppelsalze Ceriterden (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) und Yttererden (Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) ohne großen Aufwand voneinander getrennt werden können.

10

15

In US 5,129,945 B1 wird das Doppelsalz durch die Zugabe von Flusssäure zu NdF_3 fluoriert, das nach sorgfältiger Trocknung dann calciothermisch wieder zu elementarem Nd reduziert wird. Diese Vorgehensweise ist jedoch aufgrund des Einsatzes und der Freisetzung von Fluorwasserstoff (HF) problematisch. Es ist daher wünschenswert, eine einfachere und umweltfreundlichere Aufarbeitung der Fällungsprodukte zu einem benötigten Rohstoff zu entwickeln. In US 5,129,945 B1 ist auch die Reaktion des Doppelsalzes mit einer Oxalsäurelösung zu Neodymoxalat beschrieben, das durch thermische Behandlung bei 900 °C zu Nd_2O_3 , CO_2 und H_2O zersetzt werden kann. Problematisch ist dabei ein weiterer benötigter Salzmetatheseschritt in Verbindung mit dem Verlust der eingesetzten Oxalsäure.

20

25

Eines der Haupthindernisse für das effektive Recycling von Neodym aus magnetischen Altmaterialien durch hydrometallurgische Prozesse ist jedoch eine nicht vorhandene oder nur unzureichende Steuerung des Aufschlusses bei magnethaltigen Materialien unterschiedlicher Herkunft mit wechselnder Beschaffenheit und Zusammensetzung. Dadurch ist die benötigte Zeit für den Aufschluss je nach Zusammensetzung und Beschaffenheit des zu recycelnden Materials sehr lang (z. B. durch Passivierung und Agglomeration, aber auch nicht anderweitig abtrennbare inerte Fremdmaterialien) und sowohl der Aufschluss selbst als auch die nachfolgende Fällung erfordern einen unnötig ho-

30

35

hen Einsatz an Chemikalien.

Weiterhin ist es problematisch, dass NdFeB-haltiger Schrott/Abfall aus verschiedenen Quellen stark unterschiedliche Verunreinigungen enthalten kann, die in sortenreinen Prozessabfällen bei der Magnetherstellung so nicht vor-
kommen – darunter fallen z.B. andere Seltenerdmagneten wie SmCo. Nach dem Stand der Technik wird in diesem Fall beispielsweise nur die Fällung eines gemischten Doppelsalzes wie $\text{NaNd}_{1-x}\text{Sm}_x(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit anschließender Lösemittelextraktion bzw. Ionentausch zur Separation der Seltenerden vorgenommen. Dieses Vorgehen ist jedoch sehr aufwändig und verhindert einen einfachen Recyclingprozess. Andere Separationswege während des Aufschlusses, wie z.B. durch Wasserstoff-Flotationsverfahren (US 5,238,489 B1), sind in real vorkommenden Altmaterialien aufgrund anderer Verunreinigungen (z.B. durch Kunststoffe) nicht oder nur schwer zu realisieren.

Keines der bekannten Recyclingverfahren kann gemischte, nicht sortenreine magnetische Materialien, die Schwankungen in Zusammensetzung und Beschaffenheit unterliegen, effizient recyceln.

Es ist daher Aufgabe der Erfindung, Möglichkeiten für eine effektive Wiedergewinnung von Neodymoxid anzugeben, um aus unsortiertem Abfall/Schrott einen hohen Anteil mit verringertem Aufwand rückgewinnen zu können.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe mit einem Verfahren, das die Merkmale des Anspruchs aufweist, gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen und Weiterbildungen der Erfindung können mit in untergeordneten Ansprüchen bezeichneten Merkmalen erreicht werden.

Die vorliegende Erfindung löst das Recyclingproblem nicht sortenrein vorliegender NdFeB-Magnetmaterialien mit veränderlicher Zusammensetzung und Beschaffenheit durch eine Kombination verschiedener Verfahrensschritte, die im Folgenden detailliert beschrieben sind.

Zunächst kann eine Vorzerkleinerung des zu recycelnden Materialgemisches, in dem NdFeB enthalten ist, erfolgen.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird ein Ausgangsgemisch, in dem NdFeB enthalten ist, einem hydrometallurgischen Aufschluss unter Zugabe einer Säure, wie beispielsweise insbesondere Schwefelsäure, unterzogen. Gleichzeitig wird die Bestimmung des während des hydrometallurgischen Aufschlusses freigesetzten Wasserstoffvolumenstroms oder des gesamten freigesetzten Wasserstoffvolumens durchgeführt, wobei der freigesetzte Wasserstoffvolumenstrom oder das gesamte Wasserstoffvolumen als Regelgröße für die Menge an zuzugebender Säure eingesetzt und/oder zur Bestimmung des Verlaufs und insbesondere der Beendigung des hydrometallurgischen Aufschlusses genutzt wird.

So kann der Anstieg des freigesetzten Wasserstoffvolumenstroms ermittelt werden und, wenn dieser Anstieg auf einen vorgebbaren Schwellwert abgefallen ist, kann entsprechend reagiert werden.

Bei Unterschreitung eines vorgebbaren Schwellwertes für den Wasserstoffvolumenstrom kann der hydrometallurgische Aufschluss beendet werden, da zumindest der größte Teil einer durch chemische Reaktion in Nd^{3+} umsetzbaren chemischen Verbindung, in der Neodym enthalten ist, umgesetzt worden ist.

Es ist vorteilhaft möglich, die zuzugebende Menge an Säure mittels des Anstiegs des Volumenstroms des freigesetzten Wasserstoffs und/oder seines Integrals zu regeln.

Das in Lösung befindliche Neodym einer bei dem hydrometallurgischen Aufschluss erhaltenen Neodym enthaltenden Lösung kann nachfolgend in Neodymoxid umgewandelt werden, wobei auf Möglichkeiten dazu nachfolgend noch eingegangen wird.

Für eine Anreicherung der Neodymkonzentration einer Neodym enthaltenden Fraktion kann vor der Durchführung des hydrometallurgischen Aufschlusses eine Klassierung von Teilen des Ausgangsgemischs durchgeführt werden. Dabei kann nach unterschiedlichen Größenkriterien klassiert werden. Dies können insbesondere mittlere Fragment-, oder Partikelgrößen und/oder Formfaktoren sein. So können nahezu isotrope Teile von Teilen getrennt klassiert wer-

den, die eine in einer Achse größere Ausdehnung aufweisen, als dies in mindestens einer weiteren Achse der Fall ist.

5 Eine solche Klassierung ermöglicht beispielsweise die Abtrennung kleinerer, relativ isotroper NdFeB-Fragmente von größeren, oft anisotropen Teilen wie Rückplatten oder Spannplatten, die im Ausgangsgemisch vorkommen können. Sie kann zum Beispiel durch Siebverfahren realisiert werden.

10 Bei der Erfindung kann auch mindestens eine Magnetscheidung durchgeführt werden. Dabei werden alle ferro- sowie ferrimagnetischen Materialien wie NdFeB aus einem Ausgangsgemisch/Schrott abgetrennt.

15 Alternativ kann eine Abtrennung aller magnetisierten (remanenten) Materialien im Schrott erfolgen. Zur Abtrennung kann Magnetscheidetechnik eingesetzt werden, die bevorzugt nicht selektiv für alle ferromagnetischen Materialien ist, sondern nur für magnetisierte (remanente) ferro- und ferrimagnetische Materialien, wie insbesondere NdFeB- oder SmCo-Magneten. Im Anschluss an diese Magnetscheidung bzw. ggf. im Anschluss an eine weitere Magnetscheidung kann eine Feinzerkleinerung und Homogenisierung des angereicherten und entmagnetisierten und NdFeB enthaltenden
20 Teils des Ausgangsgemischs/Schrotts mit dem sich daran anschließenden hydrometallurgischen Aufschluss durchgeführt werden.

25 Diese umgekehrte Magnetscheidung kann beispielsweise durch eine technisch vergleichsweise einfache Anpassung konventioneller Magnetscheider durch Substitution der Scheidemagneten oder -spulen durch weichmagnetische ferromagnetische Abscheider (z.B. aus Eisen) realisiert werden. Diese Vorsortierung des magnethaltigen Schrotts ermöglicht zudem die Abtrennung aller nicht gebundenen super-para-, para- und diamagnetischen Fremdstoffe von
30 den Magneten, wie beispielsweise von Kunststoffen. Mit einer umgekehrten Magnetscheidung können auch remanente ferromagnetische Materialien von nicht remanenten ferromagnetischen Materialien aus dem Ausgangsgemisch getrennt werden. Der Vorteil dieses Verfahrensschritts besteht damit in einer starken Anreicherung von NdFeB, was die benötigten Chemikalienmengen für
35 den nachfolgenden hydrometallurgischen Aufschluss deutlich verringert und dessen Anfälligkeit für eventuell störende Fremdmaterialien erheblich redu-

ziert. Zudem wird die Zeitdauer für den Aufschluss stark reduziert, da weniger Fremdmaterialien und Fremdstoffe mit aufgeschlossen werden müssen.

5 Nach Erhitzen des abgetrennten magnetisierten Materials über die Curietemperatur von NdFeB (583 K) kann im Anschluss optional eine erneute Magnetscheidung analog zum ersten Verfahrensschritt erfolgen, um Werkstoffe mit höherer Curie-Temperatur (z.B. SmCo, AlNiCo) vom entmagnetisierten NdFeB abzutrennen und damit den NdFeB-Gehalt im Ausgangsmaterialgemisch (Schrott) weiter anzureichern. Eventuell vorhandene Anhaftungen
10 von NdFeB an noch magnetisierte Materialien stören diesen Prozess nicht wesentlich, da solche Materialien meist Minoritätsbestandteile des Ausgangsmaterialgemischs/Schrotts sind. Diese physikalische Abtrennung von insbesondere SmCo noch vor dem hydrometallurgischen Aufschluss ist technisch deutlich einfacher zu realisieren, als eine aufwändige chemische Trennung der verschiedenen Seltenerden mittels Lösemittlextraktion bzw. Ionenaustausch nach dem Aufschlussprozess. Sind außer NdFeB keine weiteren Seltenerd-
15 magneten im Ausgangsgemisch/Schrott enthalten, kann die Entmagnetisierung statt durch Erhitzen über die Curie-Temperatur auch mittels eines elektromagnetischen Wechselfeldes erfolgen. Eine Entmagnetisierung sollte jedoch für eine nachfolgende mechanische Feinzerkleinerung und den hydrometallurgischen Aufschluss zur Verhinderung eines Zusammenhaftens der gemahlenen Partikel durchgeführt werden.

25 Im nächsten Schritt kann die Feinzerkleinerung und Homogenisierung des angereicherten und entmagnetisierten Schrotts erfolgen. In vielen Versuchen wurde die Partikelgrößenverteilung des gemahlenen Schrotts für einen optimierten Aufschluss untersucht. Dabei haben sich mittlere Partikelgrößen im Bereich von 100 µm bis 250 µm als günstig für den hydrometallurgischen Aufschluss hinsichtlich einer geringen Mahldauer, einer großen Aufschlussgeschwindigkeit und einer optimalen Ausbeute erwiesen.
30

Eine entsprechende Feinzerkleinerung ist anstatt über mechanische Prozesse auch durch eine Versprödung des mittels Magnetscheidung angereicherten NdFeB-haltigen Schrotts mit Wasserstoff möglich (in diesem Fall entfällt auch
35 die Notwendigkeit einer vorangehenden Entmagnetisierung von noch remanentem Material). Dabei kann bei einer chemischen Reaktion von NdFeB mit

Wasserstoff ein neodymhaltiges Metallhydrid gebildet werden. Beim hydrometallurgischen Aufschluss freigesetzter Wasserstoff kann sowohl für eine Versprödung, wie auch für die Bildung des Neodym enthaltenden Metallhydrids genutzt werden.

5

Da sich die Sprödigkeit bzw. Hydrierbarkeit des NdFeB im Ausgangsgemisch/Schrott jedoch stark von der Sprödigkeit vorhandener Fremdmaterialien (z.B. Ni) unterscheidet, sollten die Mahl-/ bzw.

10

Wasserstoffversprödungsparameter für einen optimierten Aufschluss individuell an die Zusammensetzung des Ausgangsgemischs/Schrotts angepasst werden. In der vorliegenden Erfindung können die Mahlparameter (z.B. Rotationsgeschwindigkeit, Durchsatz, Mahldauer) bzw. Wasserstoffversprödungsparameter (beispielsweise Wasserstoffdruck, Wasserstoffmassenstrom, Temperatur, Reaktionsdauer) erstmals im laufenden Prozess für die jeweilige

15

aktuelle Schrottzusammensetzung optimiert werden. Als regelungstechnische Messgröße kann dabei der freigesetzte Wasserstoffvolumenstrom bzw. der über einen bestimmten Zeitraum integrierte Wasserstoffvolumenstrom (V_{H_2}) aus dem nachfolgend beschriebenen hydrometallurgischen Aufschlussprozess genutzt werden. Besonders vorteilhaft ist eine mögliche Echtzeit-Reaktions-

20

kontrolle des sauren hydrometallurgischen Aufschlusses. Je nach chemischer Zusammensetzung des Ausgangsgemisches bzw. feinzerkleinerten Schrotts (verschiedene Anteile von NdFeB sowie ggf. Fe, Ni, NdH₃, Kunststoffe etc.) werden für einen optimierten Aufschluss jeweils entsprechend geeignete

25

Mengen einer starken Säure benötigt, und je nach Ausgangsgemisch-/Schrottbeschaffenheit (Partikelgrößen, Agglomerationsverhalten etc.) aber auch Umgebungsbedingungen (z.B. Säuretemperatur) erfordert der hydrometallurgische Aufschluss unterschiedlich lange Zeiträume. Obwohl sowohl Ausgangsgemisch-/Schrottzusammensetzung als auch -beschaffenheit starken Schwankungen unterliegen können, wurde eine Messgröße gefunden, die

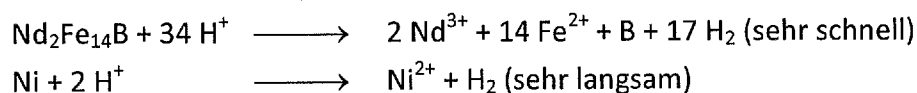
30

überraschenderweise eine zuverlässige und reproduzierbare Regelung zahlreicher wichtiger Prozessparameter zulässt. Durch die kontinuierliche Messung des Wasserstoffvolumenstromes (dV_{H_2} / dt), des während des hydrometallurgischen Aufschlusses freigesetzten Wasserstoffs, und dem Vergleich dieser Größe mit ihrem zeitlichen Verlauf lässt sich die jeweilige Menge und Kon-

35

zentration der für den Aufschluss benötigten Säure genau regeln. Auf diese Weise kann nicht nur die eingesetzte Säuremenge stark reduziert, sondern

auch der Zeitbedarf für den hydrometallurgischen Aufschluss deutlich verringert werden, da auch das Reaktionsende der Aufschlussreaktion bestimmt werden kann. Die Leistungsfähigkeit dieses Verfahrensschritts zeigt sich zum Beispiel im direkten Vergleich mit dem Aufschlussprozess, der in US 5,129,945 B1 beschrieben ist. Dort benötigt der vollständige Aufschluss gemäß den Ausführungsbeispielen 24 h, während in der vorliegenden Erfindung die Gesamtdauer für mechanische Vorbehandlung und Aufschluss nur wenige Minuten beansprucht. Den chemischen Hintergrund für die Reaktionskontrolle stellt die unterschiedliche Reaktionskinetik für die Oxidation der verschiedenen im Ausgangsgemisch/Schrott vorkommenden Bestandteile durch Säure unter Wasserstofffreisetzung dar, beispielsweise:



Beim hydrometallurgischen Aufschluss kann insbesondere H_2SO_4 als Säure zugegeben werden.

Nach Reaktionsende des hydrometallurgischen Aufschlusses können im nächsten Schritt analog zum Stand der Technik nicht gelöste Bestandteile aus der Reaktionsmischung abgetrennt und ein Doppelsalz, beispielsweise der Zusammensetzung $\text{NaNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, durch Zugabe einer neutralen natriumhaltigen Salzlösung und/oder eines natriumhaltigen Salzes, insbesondere gesättigter Na_2SO_4 -Lösung, im Überschuss und/oder durch Zugabe von NaOH ausgefällt werden kann. Das so abgetrennte Doppelsalz kann bei einer Wärmebehandlung gegläht werden, bis Nd_2O_3 erhalten worden ist.

Dieses Doppelsalz kann auch durch eine Halogenierung mit HF oder HCl und anschließender metallothermischer, elektrolytischer oder anderweitiger Reduktion des Neodymhalogenids zu elementarem Neodym umgewandelt werden.

In allgemeiner Form kann ausgesagt werden, dass durch Zugabe einer Salzlösung mit Alkalimetallkationen und/oder Ammoniumionen oder eines Salzes, welches Alkalimetallkationen und/oder Ammoniumionen enthält, insbesondere gesättigter A_2SO_4 -Lösung ($\text{A} = \text{Na}, \text{K}, [\text{NH}_4]$) im Überschuss und/oder durch Zugabe von AOH ($\text{A} = \text{Na}, \text{K}, [\text{NH}_4]$), das gebildete schwerlösliche

neodymhaltige Doppelsalz $\text{ANd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($A = \text{Na}, \text{K}, [\text{NH}_4]$) nach dem hydrometallurgischen Aufschluss ausgefällt und abgetrennt werden kann.

5 Dabei kann ein neodymhaltiges Doppelsalz $\text{ANd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($A = \text{Na}, \text{K}, [\text{NH}_4]$) auch in einer Mineralsäure, bevorzugt Salpetersäure oder Salzsäure im Konzentrationsbereich 0,1 – 8 mol/L gelöst und eine Salzmetathese durch Ausfällen eines neodymhaltigen Oxalats $\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq n \leq 18$) mittels einer Oxalsäurelösung und/oder fester Oxalsäure und/oder eines wasserlöslichen Oxalats durchgeführt werden.

10 Gebildetes neodymhaltiges Doppelsalz $\text{ANd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($A = \text{Na}, \text{K}, [\text{NH}_4]$) und/oder ein gebildetes neodymhaltiges Oxalat $\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq n \leq 18$) kann/können einer Wärmebehandlung, bevorzugt im Temperaturbereich zwischen 700 °C und 1400 °C, unterzogen werden, bei der ein neodymhaltiges
15 Oxid, insbesondere Nd_2O_3 , erhalten wird.

Wie sich in vielen Versuchen gezeigt hat, ist im Gegensatz zum Stand der Technik in der vorliegenden Erfindung eine problematische Messung und gezielte Einstellung des pH-Werts für die Fällungsreaktion des Doppelsalzes
20 nicht mehr erforderlich, da die Säurekonzentration durch die vorangegangene *in situ*-Optimierung des hydrometallurgischen Aufschlusses bereits im optimalen Bereich in Hinblick auf Produktreinheit und Ausbeute liegt. Ferner kann die benötigte Menge an Fällungsreagenzien (und die Säurekonzentration) über das beim Aufschluss gemessene Gesamtwasserstoffvolumen berechnet
25 werden, was zu einer weiteren Reduzierung der für den Prozess benötigten Chemikalienmengen führt. Das quantitative Ausfällen kann auch bei sehr niedrigen pH-Werten erreicht werden.

30 Im Anschluss an die Fällung des Doppelsalzes wird dieses abgetrennt. Es kann zur weiteren Aufreinigung je nach benötigter Produktreinheit gewaschen und umkristallisiert werden.

35 Im letzten Schritt kann das Doppelsalz nach Stand der Technik entweder durch die oben beschriebenen mehrstufigen Aufarbeitungen zu elementarem Neodym reduziert oder nach erfolgter Salzmetathese zu Neodymoxid geglüht werden, was aber die bereits beschriebenen Probleme impliziert.

Verfahrenstechnisch sehr viel leichter realisierbar ist hingegen die direkte thermische Zersetzung von $\text{NaNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zu Nd_2O_3 sowie Na_2O , SO_3 und H_2O , wobei man auch auf den zusätzlichen Salzmetatheseschritt mit Oxalsäure ohne Qualitätseinbuße beim Produkt verzichten kann. Die stark unterschiedlichen Schmelz-/ bzw. Sublimationstemperaturen von Nd_2O_3 (Schmelzpunkt 3043 K), Na_2O (Sublimationstemperatur 1548 K) und SO_3 (Zersetzung $\alpha\text{-SO}_3$: 323 K) ermöglichen nicht nur eine Abtrennung der Zersetzungsnebenprodukte von Nd_2O_3 bereits während der thermischen Zersetzung, sondern durch die gezielte Resublimation von Na_2O sowie durch Einleiten von SO_3 in Wasser lassen sich zudem für den Prozess benötigtes NaOH sowie H_2SO_4 zurückgewinnen, was den vorliegenden Recyclingprozess noch effizienter und umweltfreundlicher macht.

Durch eine Kombination einer Magnetscheidung und thermischer Endmagnetisierungsstufen in Verbindung mit einer Echtzeit-Steuerung der Feinerzkleinerung (Mahlung oder Wasserstoffversprödung) des angereicherten Ausgangsgemischs/Schrotts sowie des hydrometallurgischen Aufschlussprozesses und des Fällungsprozesses (Reaktionsdauern, Chemikalienmengen, Konzentrationen), wobei eine in situ-Messung des Wasserstoffvolumenstroms des beim Aufschluss generierten Wasserstoffs besonders vorteilhaft eingesetzt werden kann, ist eine deutliche Verbesserung gegenüber dem Stand der Technik erreichbar. Der Aufwand kann reduziert und die Ausbeute sowie die Produktreinheit können erheblich erhöht werden.

Nachfolgend soll die Erfindung beispielhaft näher erläutert werden. Dabei können einzelne Merkmale unabhängig vom jeweiligen Beispiel miteinander kombiniert werden. Merkmale sind nicht zwingend an das jeweilige Beispiel gebunden.

Dabei zeigen:

Figur 1: Ein Beispiel einer Aushebemagnetscheidung zur Abtrennung von SmCo-Magneten aus einem Gemisch verschiedener magnetischer Ausgangsmaterialien;

Figur 2: Links – gemessener integrierter Wasserstoffvolumenstrom für den hydrometallurgischen Aufschluss des angereicherten und entmagnetisierten Ausgangsgemischs/Schrotts nach unterschiedlichen Mahldauern. Rechts – den gemessenen integrierten Wasserstoffvolumenstrom unter Berücksichtigung der Mahldauer zur Optimierung der Gesamtprozessdauer und

Figur 3: Links – den gemessenen integrierten Wasserstoffvolumenstrom für den Aufschluss des angereicherten und entmagnetisierten Ausgangsgemischs/Schrotts für unterschiedliche Säuremengen. Rechts – den zeitlichen Verlauf des Wasserstoffvolumenstroms während des hydrometallurgischen Aufschlusses mit der Markierung möglicher regelungstechnischer Schwellwerte für eine weitere Säurezugabe und zur Bestimmung des Reaktionsendes.

1. Beispiel (Magnetscheidung):

Zur Abtrennung von Sm aus einem Ausgangsgemisch verschiedener seltenerdhaltiger Magnetwerkstoffe wurde ein vorzerkleinertes Gemisch bestehend aus 14,8 g unbeschichteter, gesinterter SmCo-Magneten sowie 144,8 g mit Nickel beschichteter, gesinterter NdFeB-Magneten unter Stickstoffatmosphäre auf 375 °C erhitzt (Aufheizrate 3 K/min, Haltedauer 60 min). Die danach noch magnetisierten SmCo-Magnetbruchstücke wurden durch eine umgekehrte Aushebemagnetscheidung mittels eines 100×100×2.5 mm³ Eisenblechs hinter einem Aushebeband abgetrennt. Es wurden 86,6 g sortenreine NdFeB-Magnete sowie 73,0 g SmCo-Magnete mit NdFeB-Anhaftungen erhalten.

2. Beispiel (Recycling):

200 g mit Nickel beschichtete, gesinterte NdFeB-Magnete aus Festplatten-Servos wurden durch Erhitzen auf 375 °C (Aufheizrate 3 K/min, Haltedauer 60 min) unter Stickstoffatmosphäre entmagnetisiert. 25 g der entmagnetisierten Magneten wurden im Anschluss in einer Scheibenschwingmühle unter Luft 60 s lang gemahlen. 1000 mg der gemahlenen Magneten wurden dann durch Zugabe von 6 ml 2 M H₂SO₄ bei 24 °C unter Messung des freigesetzten Wasserstoffvolumenstroms aufgeschlossen. Dabei wurde jeweils beim Abflachen der Reaktion (Verringerung des freigesetzten Wasserstoffvolumenstroms auf weniger als 20 ml/min) so lange 1 ml 2 M H₂SO₄ hinzugegeben, bis sich auch

5 nach erneuter Säurezugabe weniger als 1 ml / Minute an Wasserstoff frei gesetzt wurde ($V_{\text{ges}}[\text{H}_2] = 440 \text{ mL}$, $V_{\text{ges}}[\text{H}_2\text{SO}_4] = 8 \text{ mL}$). Die Gesamtdauer für Mahlung und Aufschluss betrug 5 min. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert, und durch Zugabe gesättigter Na_2SO_4 -Lösung im Überschuss (10 mL) wurde bei $\text{pH} = 0,5$ das schwerlösliche Doppelsalz $\text{NaNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ innerhalb von 20 min quantitativ auskristallisiert. Das Doppelsalz wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen, bei 80°C vorgetrocknet und dann bei 1350°C 10 h lang in strömender Luft geglüht. Es wurden 293 mg röntgenographisch homogenes Nd_2O_3 erhalten (Ausbeute 99 % unter Einbeziehung von 5 Masse-% Nickel im gemahlenden Ausgangsgemisch). Eisenhaltige Verunreinigungen betrugen weniger als 350 ppm.

10

15

Patentansprüche

5

1. Verfahren zur Wiedergewinnung von Neodymoxid aus einem Ausgangsgemisch, in dem NdFeB enthalten ist, bei dem eine Magnetscheidung und eine Feinzerkleinerung durchgeführt werden und anschließend ein hydrometallurgischer Aufschluss unter Zugabe von Säure, bei gleichzeitiger Bestimmung des während des hydrometallurgischen Aufschlusses freigesetzten Wasserstoffvolumenstroms oder des gesamten freigesetzten Wasserstoffvolumens durchgeführt wird, wobei der freigesetzte Wasserstoffvolumenstrom oder das gesamte Wasserstoffvolumen als Regelgröße für die Menge an zuzugebender Säure eingesetzt und/oder zur Bestimmung der Beendigung des hydrometallurgischen Aufschlusses genutzt wird.

10

15

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das in Lösung befindliche Neodym einer durch den hydrometallurgischen Aufschluss erhaltenen Lösung in Neodymoxid umgewandelt wird.

20

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die zuzugebende Menge an Säure mittels des Anstiegs des Volumenstroms des freigesetzten Wasserstoffs und/oder seines Integrals geregelt wird.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass bei einer Magnetscheidung entmagnetisiertes NdFeB aus einem Ausgangsgemisch/Schrott abgetrennt wird und/oder

25

eine Magnetscheidung nur für magnetisierte (remanente) ferro- und ferrimagnetische Materialien, insbesondere NdFeB- oder SmCo-Magneten abgetrennt werden.

30

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass vor einer Magnetscheidung eine Entmagnetisie-

rung des NdFeB mit einer Erwärmung bis oberhalb seiner Curietemperatur und/oder den Einsatz elektromagnetischer Wechselfelder durchgeführt wird.

- 5 6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass bei einer Magnetscheidung alle nicht gebundenen super-para-, para- und diamagnetischen Fremdstoffe von den Magneten abgetrennt werden.
- 10 7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass bei einer Magnetscheidung Werkstoffe mit höherer Curie-Temperatur von entmagnetisiertem NdFeB abgetrennt werden.
- 15 8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass eine Feinzerkleinerung und/oder Entmagnetisierung von NdFeB durch eine Versprödung mit Wasserstoff durchgeführt wird und/oder dass bei einer chemischen Reaktion von NdFeB mit Wasserstoff ein neodymhaltiges Metallhydrid gebildet wird.
- 20 9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der beim hydrometallurgischen Aufschluss freigesetzte Wasserstoff zur Versprödung von NdFeB und/oder zur Bildung eines neodymhaltigen Metallhydrids eingesetzt wird.
- 25 10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass eine Feinzerkleinerung auf eine mittlere Partikelgröße im Bereich von 100 µm bis 250 µm durchgeführt wird.
- 30 11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass eine Anreicherung der Nd-Konzentration einer Nd-haltigen Fraktion vor dem hydrometallurgischen Aufschluss durch eine Klassierung nach unterschiedlichen Größenkriterien, insbesondere nach mittleren Fragmentgrößen und/oder Formfaktoren, durchgeführt wird.
12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass durch Zugabe einer neutralen natriumhaltigen Salz-

- 5 lösung und/oder eines natriumhaltigen Salzes, insbesondere gesättigter Na_2SO_4 -Lösung, im Überschuss und/oder durch Zugabe von NaOH das gebildete schwerlösliche Doppelsalz $\text{NaNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nach dem hydrometallurgischen Aufschluss ausgefällt, abgetrennt und dieses Doppelsalz bei einer Wärmebehandlung geglüht wird bis Nd_2O_3 erhalten worden ist.
- 10 13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass durch Zugabe einer neutralen natriumhaltigen Salzlösung und/oder eines natriumhaltigen Salzes, insbesondere gesättigter Na_2SO_4 -Lösung, im Überschuss und/oder durch Zugabe von NaOH das gebildete schwerlösliche Doppelsalz $\text{NaNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nach dem hydrometallurgischen Aufschluss ausgefällt, abgetrennt und dieses Doppelsalz durch eine Halogenierung mit HF oder HCl und anschließender metallothermischer, elektrolytischer oder anderweitiger Reduktion des Neodymhalogenids zu elementarem Neodym umgewandelt wird.
- 15 14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass durch Zugabe einer Salzlösung mit Alkalimetallkationen und/oder Ammoniumionen oder eines Salzes, welches Alkalimetallkationen und/oder Ammoniumionen enthält, insbesondere gesättigter A_2SO_4 -Lösung ($\text{A} = \text{Na}, \text{K}, [\text{NH}_4]$), im Überschuss und/oder durch Zugabe von AOH ($\text{A} = \text{Na}, \text{K}, [\text{NH}_4]$) das gebildete schwerlösliche neodymhaltige Doppelsalz $\text{ANd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{A} = \text{Na}, \text{K}, [\text{NH}_4]$) nach dem hydrometallurgischen Aufschluss ausgefällt und abgetrennt wird.
- 20 15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass ein neodymhaltiges Doppelsalz $\text{ANd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{A} = \text{Na}, \text{K}, [\text{NH}_4]$) in einer Mineralsäure, bevorzugt Salpetersäure oder Salzsäure im Konzentrationsbereich $0,1 - 8 \text{ mol/L}$ gelöst und eine Salzmetathese durch Ausfällen eines neodymhaltigen Oxalats $\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq n \leq 18$) mittels einer Oxalsäurelösung und/oder fester Oxalsäure und/oder eines wasserlöslichen Oxalats und/oder einer Oxalatlösung durchgeführt wird.
- 25 30

- 5 16. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass gebildetes neodymhaltiges Doppelsalz $\text{ANd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{A} = \text{Na}, \text{K}, [\text{NH}_4]$) und/oder ein gebildetes neodymhaltiges Oxalat $\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq n \leq 18$) einer Wärmebehandlung, bevorzugt im Temperaturbereich zwischen 700 °C und 1400 °C, unterzogen wird, bis ein neodymhaltiges Oxid, insbesondere Nd_2O_3 , erhalten wird.
- 10 17. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass durch gezielte Resublimation von Na_2O sowie durch Einleiten von SO_3 in Wasser für den hydrometallurgischen Aufschluss NaOH sowie H_2SO_4 zurückgewonnen werden.
- 15 18. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Feinzerkleinerung, die vor dem hydrometallurgischen Aufschluss durchgeführt wird, anhand des beim hydrometallurgischen Aufschluss frei gesetzten Wasserstoffvolumenstroms in situ optimiert wird.
- 20 19. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass noch magnetisierte SmCo-Magnetbruchstücke durch eine umgekehrte Aushebemagnetscheidung abgetrennt werden.
- 20 20. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass remanente ferromagnetische Materialien durch eine umgekehrte Magnetscheidung von nicht remanenten ferromagnetischen Materialien abgetrennt werden.

Fig. 1

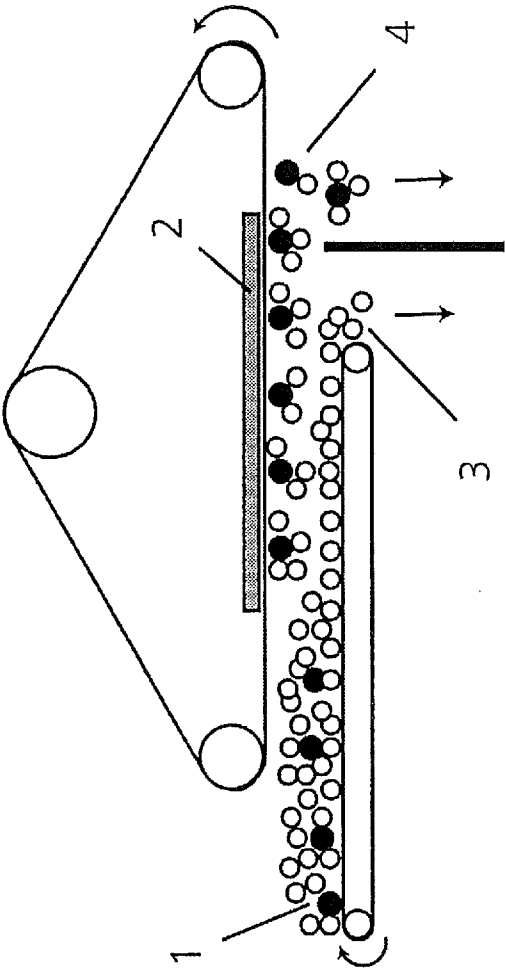


Fig. 2

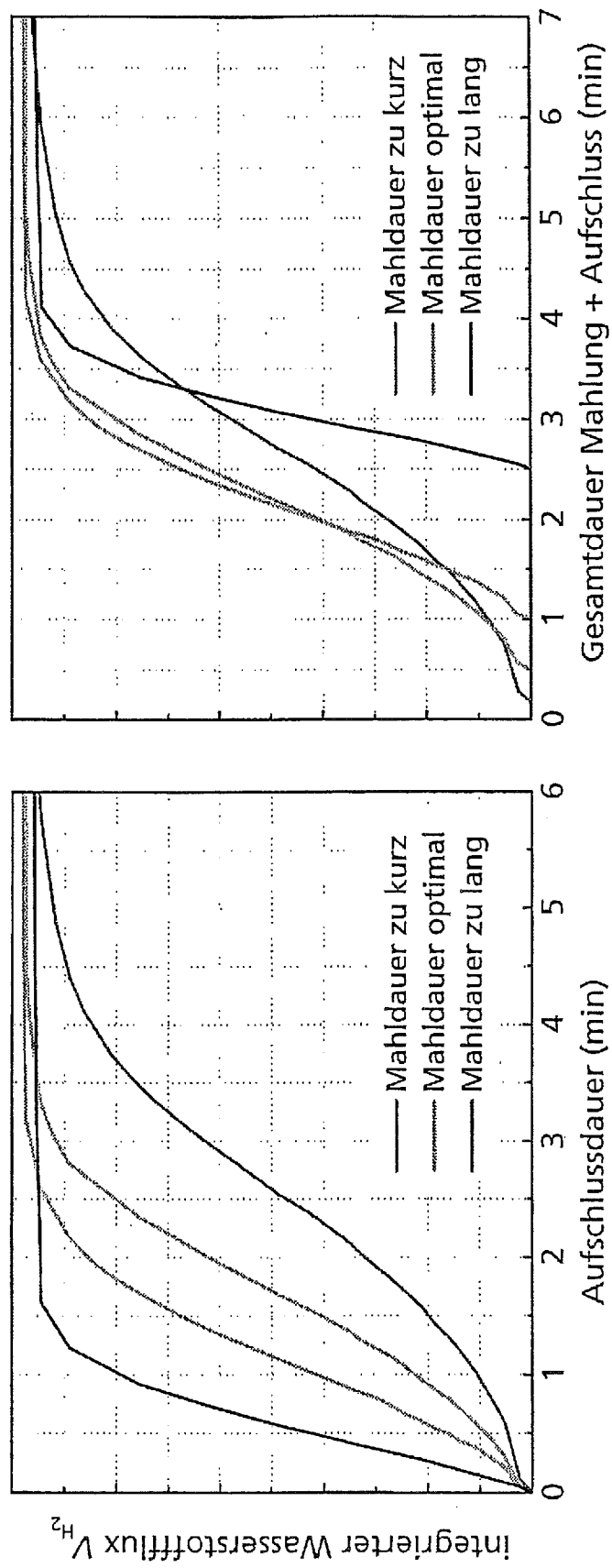
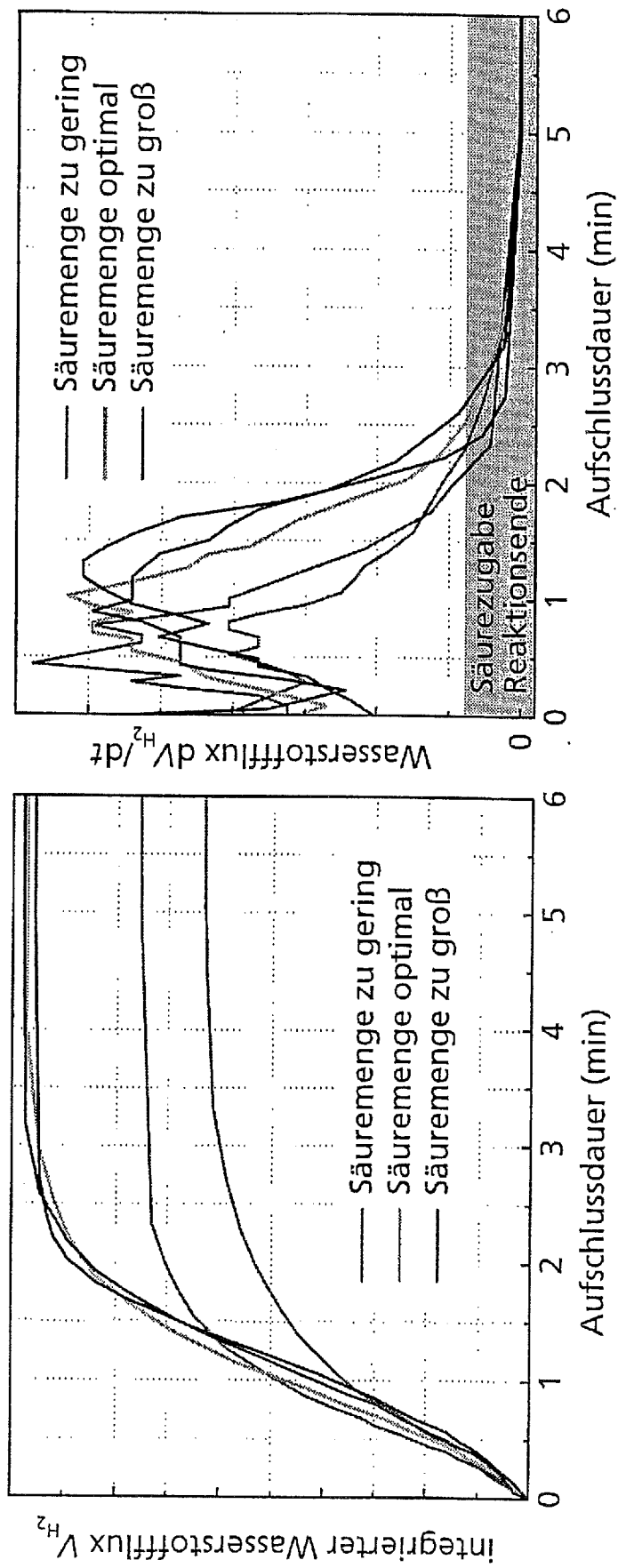


Fig. 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2013/067264

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. B03C1/00 C01F17/00 H01F1/057 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B03C C01F H01F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 238 489 A (LYMAN JANE W [US] ET AL) 24 August 1993 (1993-08-24) cited in the application column 2, line 5 - column 3, line 19 column 4, line 38 - column 5, line 27 -----	1-20
A	WO 94/26665 A1 (PURE ETCH CO [US]) 24 November 1994 (1994-11-24) cited in the application page 4, lines 14-28 page 5, line 22 - page 7, line 4 -----	1-20
A	US 5 129 945 A (LYMAN JANE W [US] ET AL) 14 July 1992 (1992-07-14) cited in the application examples 1,5 -----	1-20
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 13 November 2013	Date of mailing of the international search report 27/11/2013	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Werner, Håkan	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/067264

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5238489	A	24-08-1993	NONE

WO 9426665	A1	24-11-1994	US 5362459 A 08-11-1994
			US 5429724 A 04-07-1995
			WO 9426665 A1 24-11-1994

US 5129945	A	14-07-1992	NONE

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/067264

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. B03C1/00 C01F17/00 H01F1/057
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
B03C C01F H01F

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 238 489 A (LYMAN JANE W [US] ET AL) 24. August 1993 (1993-08-24) in der Anmeldung erwähnt Spalte 2, Zeile 5 - Spalte 3, Zeile 19 Spalte 4, Zeile 38 - Spalte 5, Zeile 27 -----	1-20
A	WO 94/26665 A1 (PURE ETCH CO [US]) 24. November 1994 (1994-11-24) in der Anmeldung erwähnt Seite 4, Zeilen 14-28 Seite 5, Zeile 22 - Seite 7, Zeile 4 -----	1-20
A	US 5 129 945 A (LYMAN JANE W [US] ET AL) 14. Juli 1992 (1992-07-14) in der Anmeldung erwähnt Beispiele 1,5 -----	1-20



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. November 2013

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

27/11/2013

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Werner, Håkan

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/067264

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5238489	A	24-08-1993	KEINE

WO 9426665	A1	24-11-1994	US 5362459 A 08-11-1994
			US 5429724 A 04-07-1995
			WO 9426665 A1 24-11-1994

US 5129945	A	14-07-1992	KEINE
