(19) Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2011 007 669 A1** 2012.10.25

(12) # Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2011 007 669.7**
(22) Anmeldetag: **19.04.2011**
(43) Offenlegungstag: **25.10.2012**

(51) Int Cl.: ***H01J 9/52*** (2006.01)

(71) Anmelder:
OSRAM AG, 81543, München, DE

(72) Erfinder:
Huckenbeck, Thomas, 86159, Augsburg, DE; Otto, Robert, 86391, Stadtbergen, DE; Haucke, Edgar, 86477, Adelsried, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

DE	**196 17 942**	**C1**
DE	**34 10 989**	**A1**
DE	**10 2006 025 945**	**A1**
DD	**2 46 551**	**A1**

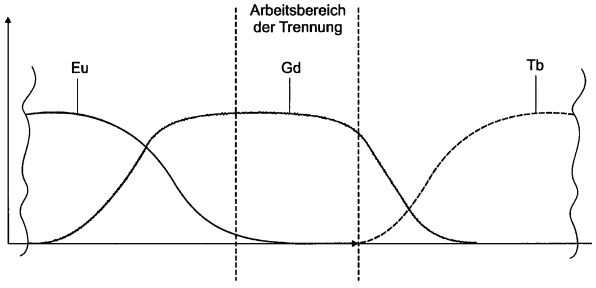
K Takahashi et al.: Extraction of rare earth metals with a multistage mixer-settler extraction column. In: Chemical Engineering Science, 57, 2002, 469-478.

Rechercheantrag gemäß § 43 Abs. 1 Satz 1 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Rückgewinnung seltener Erden aus Leuchtstofflampen**

(57) Zusammenfassung: Das Verfahren umfasst den Schritt der Separation von Seltenen Erden, wobei die Separation mittels zumindest einem der folgenden Verfahren durchgeführt wird, wobei mindestens ein Trennschritt durchgeführt wird:
– Anwendung von Kolonnen;
– Anwendung von Mixer-Settler;
– Anwendung von Ionenchromatographie.



Beschreibung

Technisches Gebiet

[0001] Die Erfindung geht aus von einem Verfahren zur Rückgewinnung Seltener Erden aus Leuchtstofflampen gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1. Derartige Verfahren sind insbesondere fur lineare, aber auch für kompakte Leuchtstofflampen geeignet. Als Basis für das Verfahren zur Aufbereitung von Leuchtstoffen sind insbesondere ausgediente oder fehlproduzierte Entladungslampen, die als Feinstfraktion beim Zerlegen der Lampen in den heute ublichen Kapp-Trenn-Verfahren oder Shredder-Verfahren anfallen, gemeint.

Stand der Technik

[0002] Bei der Zerlegung ausgedienter oder fehlproduzierter Entladungslampen fallt eine Feinstfraktion an, die zum großten Teil aus Leuchtstoffpulver besteht. Leuchtstoffe stellen aufgrund ihrer Inhaltstoffe einerseits ein Gefährdungspotential für die Umwelt, andererseits aufgrund des Seltenerdelementgehaltes ein Rohstoffpotential dar. Sie werden zur Zeit in Untertagedeponien als Sondermüll entsorgt.

[0003] Die heute bekannten Verfahrensansätze zur Aufbereitung von Leuchtstoffabfällen beschreiben hauptsachlich Verfahren, die eine Rückgewinnung der Einzelkomponenten, insbesondere von Seltenerdhaltigen Leuchtstoffen, zum Ziel haben.

[0004] Die EP-A 2 027 591 beschreibt ein Verfahren, basierend auf einer mehrstufigen sauren Laugung mit anschließender Fällung Seltener Erden mit Oxalsaure. In der ersten Stufe wird das Halophosphat vom Dreibandenleuchtstoff-Gemisch abgetrennt. Das verbleibende Seltenerd-Leuchtstoffgemisch wird wieder mit einer Saure bei mindestens 90°C behandelt. Aus dem Filtrat werden Seltenerdoxide durch Zusatz von Oxalsäure als Mischoxalat ausgefällt.

[0005] In der DE-A 199 18 793 wird ein Verfahren für Dreibandenleuchtstoffe beschrieben, mit dem das Yttriumeuropiumoxid als Einzelkomponente zurückgewonnen wird. Seine Qualitat lasst eine uneingeschränkte Wiederverwertung in der Leuchtstoffproduktion zu. In der ersten Stufe werden Quecksilber und Halophosphatleuchtstoffe mittels Salpetersäure aus dem Leuchtstoffabfall herausgelöst. In der zweiten Stufe wird das Seltenerd-Leuchtstoffgemisch mit Carbonatlauge behandelt. Das Yttriumeuropiumoxid geht selektiv in Losung und wird als Yttriumeuropiumcarbonat ausgefallt und anschließend zum Oxid geglüht.

[0006] Leuchtstofflampen mit gemischten Leuchtstoffen, Halophosphate wie auch Dreibanden-Leuchtstoffe, sind beispielsweise aus WO 2002/35577 bekannt.

Darstellung der Erfindung

[0007] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren anzugeben, das die Ruckgewinnung von Elementen wie Terbium, Europium und Yttrium fur den Einsatz in der Leuchtstoffproduktion gestattet.

[0008] Diese Aufgabe wird gelöst durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruchs 1.

[0009] Besonders vorteilhafte Ausgestaltungen finden sich in den abhängigen Ansprüchen.

[0010] Bei der Verwertung von Leuchtstofflampen fällt eine vom Lampenkolben separierte leuchtstoffhaltige Fraktion an.

[0011] Dieses Leuchtstoffpulver liegt vor als ein Gemisch von Halophosphat-, Dreibanden-, sowie Sonderleuchtstoffen, das unter anderem durch Glassplitter und Metalle und – unterschiedlich stark – mit Quecksilber kontaminiert ist. Eine direkte Rückführung in den Produktionsprozess ist deswegen nicht möglich. Die Leuchtstoffabfälle, in Deutschland ca. 250 bis 300 Tonnen pro Jahr, werden aufgrund ihrer Toxizitat und unzureichender Aufbereitungsmöglichkeiten bisher in Untertagedeponien eingelagert.

[0012] Sie stellen aufgrund des Selten-Erd-Gehaltes von ca. 10 Gew.-%, berechnet als Oxid, ein nicht unerhebliches Rohstoffpotential dar, zumal der Gehalt an den knappen und damit teueren Selten-Erd-Elementen Terbium und Europium höher ist als in den besten bekannten naturlichen Quellen.

[0013] Das neuartige Verfahren verfolgt daher das Ziel, die Leuchtstoffabfälle einem geregelten Recycling zuzufuhren. Dabei werden die Seltenen Erden (SE) als Einzelkomponenten, bevorzugt als SE-Oxide, in einer Qualität zurückgewonnen, die der aus natürlichen Erzen hergestellten Produkten entspricht und die somit einen uneingeschränkten Einsatz in Produktion neuer Leuchtstoffen zulasst. Bisherige Recycling-Verfahren enden entweder in einem Leuchtstoff schlechter Qualität, der fur die Lampenfertigung unbrauchbar ist, oder in einem Verfahren, das wenig effektiv ist, so daß nur ein Bruchteil der im Abfall vorhandenen Selten Erd-Leuchtstoffe genutzt wird. Der wesentliche Vorteil des neuen Verfahrens ist, daß der Recyclingkreislauf einen Selten Erd-Trennprozess einschließt und damit zu uneingeschränkt verwendbaren hochreinen Selten Erd-Oxiden fuhrt, die mit anderen Verfahren prinzipiell nicht gewonnen werden konnen.

[0014] Fur dieses Ziel mussten folgende Probleme gelöst werden:

- die quantitative und qualitative Bestimmung der stofflichen Zusammensetzung der leuchtstoffhaltigen Abfalle, insbesondere dessen SE-Gehalt und die vorhandenen Verunreinigungen;
- Entwicklung mechanischer Verfahren zur Anreicherung SE-haltigen Leuchtstoffe durch Abtrennen von Verunreinigungen (z. B. Glassplitter);
- Entwicklung eines Extraktionsverfahrens zur möglichst quantitativen Ruckgewinnung der Seltenen Erden;
- Weiterverarbeitung des SE-Extraktes zu Verbindungen, deren Qualität kommerziell verfügbaren Rohstoffen, insbesondere fur die Leuchtstoffherstellung, entspricht;
- Sämtliche Verfahrensschritte werden unter Berücksichtigung von Reststoff aus Abfallaufkommen optimiert.

[0015] Ziel des neu entwickelten, im folgenden beschriebenen Verfahrens ist es, nach verschiedenen Trenn-, Lose- und Aufschlussprozessen durch Fallung eine synthetische Selten Erd Verbindung zu gewinnen, deren Anteil an wirtschaftlich bedeutenden Seltenen Erden mindesten so hoch ist wie in natürlich vorkommenden Erzen. Vor allem der Anteil an Terbium und Europium ist bedingt dadurch, dass ein Leuchtstoffgemisch als Ausgangsmaterial eingesetzt wird, deutlich höher als in natürlichen Vorkommen.

[0016] Der Alt-Leuchtstoff ist ein Gemisch von unterschiedlichen Leuchtstoffen, dessen Hauptbestandteile Halophosphat- und Dreibandenleuchtstoffe sind. Dieses Leuchtstoffgemisch ist vor allem mit Lampenkomponenten wie Kolbenglas, Metall (Wendeln, Stromzuführungen, Sockel), Kunststoff (Sockel, Isolierungen) und Kitt verunreinigt. Je nach Herkunft und Vorbehandlung (Entquicken) des Alt-Leuchtstoffs kann auch Quecksilberkontamination auftreten. Im folgenden wird von entquicktem Material ausgegangen.

[0017] Typische Gewichtsanteile beim Alt-Leuchtstoff sind in Tab 1. gezeigt.

Tab. 1

Bestandteil	Anteil in Gew-%
Grobfraktion	65–70%
Feinfraktion	25–30%
Seltene Erden (als Oxid in der Feinfraktion)	ca. 10% (abhängig vom Ausgangsmaterial)

[0018] Die Prozessschritte können abhängig von den im Alt-Leuchtstoff vorhandenen Leuchtstofftypen und ihren Mengenanteilen beliebig kombiniert werden.

[0019] Durch das vollständige Lösen Selten Erd-haltiger Leuchtstoffkomponenten werden auch die schwerlöslichen Lampenreste (z. B. Glas) abgetrennt.

[0020] Der Prozess kann aus folgenden Modulen aufgebaut sein. Diese konnen beliebig kombiniert werden. Schemata 1 bis 4 stellen mögliche Beispiele fur Prozessabläufe dar. Diese Prozessschritte sind für Leuchtstoff-Recycling bisher nicht angewendet worden. Dabei wird erstmals erreicht, die Seltenen Erden weitestgehend zu extrahieren und wieder in Rohstoffe umzuwandeln, insbesondere in Form von Oxiden. Diese Prozessabfolge ist dahingehend optimiert, dass bei gegebenem Prozessaufwand die Ausbeute an den teueren und gerade zur Leuchtstoffherstellung benötigten Seltenen Erden maximal wird. Der große Vorteil dieser Rückgewinnung ist, dass nur diese für die Lampen-Leuchtstoffe benötigten Rohstoffe im Vormaterial enthalten sind, während bei jungfräulichen Erzen alle moglichen weiteren Seltenen Erden enthalten sind, die nur schwer abzutrennen sind.

[0021] Die einzelnen Prozessschritte sind beispielsweise:
1. Mechanisches Abtrennen von Grobanteilen.
2. Abtrennen des Halophosphats.
3. Extraktion in Säuren leichtloslicher SE-Leuchtstoffe (haupts. Y, Eu-Oxid)
4. Extraktion in Säuren schwerlöslicher SE-Leuchtstoffe (z. B. SE-Phosphate)
5. Aufschluss der verbleibenden SE-haltigen Komponenten (z. B. SE-Aluminate)
6. Endbehandlung.

[0022] Der erste Schritt ist das Mechanische Abtrennen von Grobanteilen.

[0023] Grobe Restbestandteile der Leuchtstofflampen wie Glassplitter, Metall-, Kunststoff oder Kittreste werden entfernt.

[0024] Da die Seltene Erden enthaltenden Dreibandenleuchtstoffe typischerweise mittlere Korngrößen d_{50} < 10 µm aufweisen und kaum Kornanteile uber 20 µm haben, wird mit möglichst geringer Maschenweite gesiebt um bestmogliche Anreicherung zu erzielen.

[0025] Die Siebung kann je nach Verfahren ein- oder mehrstufig ausgeführt werden.

[0026] Die Maschenweite der feinsten Siebung hängt ebenfalls von den eingesetzten Verfahren ab und liegt typischerweise bei 25 µm Maschenweite fur einen trockenen bzw. bei 20 µm für einen nassen Siebprozess.

[0027] Das Feingut wird mit chemischen Verfahren weiter aufgearbeitet.

[0028] Der zweite Schritt ist das Abtrennen des Halophosphats. Hier gibt es mehrere Möglichkeiten.

[0029] Die erste ist das Kalte Laugen. Säuren (z. B. Salzsäure) greifen im Temperaturbereich unter 30°C Yttriumeuropiumoxid, den am besten säurelöslichen der Dreibandenleuchtstoffe, gar nicht oder nur geringfügig an. Die übrigen Komponenten, besonders die Aluminate, sind unter diesen Bedingungen beständig und verbleiben im unloslichen Rückstand.

[0030] Nach der Fest-Flussig-Trennung wird der die Seltenen Erden enthaltende Rückstand dem nachsten Bearbeitungsschritt zugefuhrt und das Filtrat zur Abwasseraufbereitungsanlage geleitet.

[0031] Eine zweite Möglichkeit ist das heiße Laugen. Selten Erd Oxide lösen sich im Gegensatz zu Halophosphaten erst im Bereich zwischen 60°C und 90°C in Sauren (z. B. HCl). Bei den herrschenden Bedingungen (pH = 0, T = 90°C) wird nicht nur Halophosphat und Yttriumeuropiumoxid rasch aufgeschlossen, sondern auch andere Leuchtstoffe werden angegriffen, so dass weitere Seltene Erden zum Teil in Lösung gehen.

[0032] Wenn in der Losung die Calcium-Ionen in sehr hohen Konzentration vorliegen, fallen sie auf Grund ihres Löslichkeitsproduktes bei der Selten-Erd-Oxalatfällung mit aus und sollten abgetrennt werden.

[0033] Die Trennung von Calcium und Seltenen Erden erfolgt durch die Fallung als Sulfat. Nach der Fest-Flüssig-Trennung bleibt Calciumsulfat (Gips) im Ruckstand, das Filtrat enthalt die Seltenen Erden.

[0034] Eine vereinfachte Abtrennung von Calciumionen aus Halophosphat wird durch das dargestellte Verfahren zur Halophosphatabtrennung mit Schwefelsäure erreicht. In der stark, entsprechend pH = 0 bis 1, schwefelsauren Losung lost sich das Halophosphat bei Umgebungstemperatur rasch auf. Die im weiteren Verfahrensablauf störenden Ca^{2+}-Ionen werden vollständig als unlösliches Calciumsulfat ausgefällt. Die andere Leuchtstoffpulverkomponente, wie in Säuren leichtlösliche SE-Oxide und schwerlösliche SE-Phosphate, werden auch durch die stark schwefelsaure Lösung in Raumtemperatur angegriffen. Dabei konnen sich in Säure schwerlösliche Doppelsulfate bilden, die durch Auswaschen des Rückstands mit kaltem Wasser in Lösung gehen.

[0035] Enthält das Feingut hohe Anteile von Halophosphat, kann dieser Anteil vor der naßchemischen Behandlung bevorzugt durch Schweretrennung reduziert werden. Zusammen mit dem Halophosphat werden vorteilhaft in diesem Schritt auch andere Verunreinigungen abgetrennt, deren Dichte unter dem für die Abtrennung von Halophosphat gewählten Dichtewert liegt.

[0036] Ein weiterer dritter Schritt ist die Extraktion der leicht in Säuren löslichen SE-Verbindungen.

[0037] Von den leicht löslichen SE-Verbindungen ist im Alt-Leuchtstoff hauptsachlich Selten Erd Oxid (Y_2O_3:Eu) vorhanden, das bei erhöhter Temperatur, bevorzugt zwischen 60° und 90°C, löslich ist.

[0038] Das Auflösen der SE-Oxide ist in Salzsäure bzw. in Schwefelsäure möglich.

[0039] In diesem oder hoheren Temperaturbereich gehen die Seltenerdoxide vollständig in Lösung, und die schwerlöslichen Aluminate verbleiben im Ruckstand.

[0040] Ein weiterer vierter Schritt ist die Extraktion der schwer in Sauren löslichen SE-Verbindungen.

[0041] Zur Gewinnung der Seltenen Erden aus dem schwerloslichen Lanthanphosphat mit Cer und Terbium dotiert wird dieser Leuchtstoff entweder in Säuren oder in Laugen gelöst, wobei man diese Verfahren als sauren oder alkalischen (bzw. basischen) Aufschluss bezeichnet. Beim sauren Aufschluss wird das Phosphat in 120–230°C heißer, konzentrierter Schwefelsaure gelöst, während die sehr stabilen Aluminate wie CAT und BAM ungelost bleiben. Nach der Fest-Flussig-Trennung liegen die Seltenen Erden entweder in ionischer Form im Filtrat oder als schwerlösliche Doppelsulfate vor. Durch Auswaschen des Ruckstands mit kaltem Wasser werden die Doppelsulfate in Lösung gebracht.

[0042] Ein weiterer fünfter Schritt ist der Aufschluss der verbleibenden SE-haltigen Komponenten.

[0043] Im unlöslichen Ruckstand der vorangegangenen Prozessschritte verbleibt ein Großteil der in Leuchtstofflampen eingesetzten Aluminatleuchtstoffe, wie insbesondere Barummagnesiumaluminat, Europium dotiert (BAM) und Cermagnesiumaluminat, Terbium dotiert (CAT).

[0044] Eine erste Möglichkeit ist dafür der alkalische Aufschluss.

[0045] Diese Leuchtstoffe werden im alkalischen Aufschluss entweder mit Kali- oder Natronlauge oder mit Soda/Potasche Schmelze aufgeschlossen.

[0046] Im ersten Fall wird das Aluminatgemisch durch Behandlung mit 150°C heißer 35%-iger Natron- oder Kalilauge unter Druck in das Gemisch der unloslichen Hydroxide überführt. Hier werden auch schwerlösliche Phosphate, wie Lanthanphosphat, aufgeschlossen.

[0047] Beim alkalischen Aufschluss werden die Aluminate mit einer Mischung von Soda/Pottasche geschmolzen. Der Schmelzkuchen wird mit heißem Wasser bzw. mit Saure extrahiert.

[0048] Die ungelosten Reststoffe werden in beiden Fallen abzentrifugiert und als Abfall deponiert.

[0049] Eine zweite Moglichkeit für den funften Schritt, der zusatzlich oder alternativ zur ersten Möglichkeit durchgefuhrt werden kann, ist der saure Aufschluss.

[0050] Hier werden die Aluminate in Saure, beispielsweise Phosphor oder Schwefelsaure, bei erhöhter Temperatur und bei Bedarf auch bei einem erhohten Druck aufgeschlossen. Die Lösungen enthalten die Seltenen Erden. Die bei Verwendung von Schwefelsaure entstehenden Doppelsulfate werden bei Bedarf mit kaltem Wasser aus den Ruckstanden extrahiert.

[0051] Ein sechster Schritt ist schließlich die Endbehandlung und Fällung.

[0052] Die Seltenen Erden werden aus den, in den verschiedenen Prozessschritten erhaltenen Lösungen gefallt.

[0053] Die Fallung der Seltenen Erden erfolgt mit entweder mit Oxalsaurelosung als Oxalate oder mit Ammoniak um die Seltenerde in Form basischer Salze auszufällen.

[0054] Die Oxalate werden anschließend zu Oxiden verglüht.

[0055] Die so erhaltenen Selten Erd Verbindungen werden als „synthetisches Erz" im Standard Trennprozess für Seltene Erden eingesetzt und nach der Trennung zu beliebigen SE Verbindungen weiterverarbeitet.

[0056] Besondere Vorteile des neuartigen Verfahrens in maximal sechs Schritten sind:

Bei der Leuchtstofflampenverwertung fällt das Leuchtstoffpulver als eine separierte Fraktion an. Die quecksilberhaltige Leuchtstoffabfälle sind als „besonders uberwachungsbedürftiger Abfall" angeordnet und sollen als Sonderabfall eingelagert werden. Der zielgerechte Recyclingprozess vermindert die Masse und Volumen des zur Deponierung vorgesehenen Sonderabfall, das trägt zur Senkung der Transport- und Deponiekosten, sowie zur Entlastung der Deponie und Schonung des menschlichen Lebensraums bei.

[0057] Die Leuchtstoffabfalle stellen aufgrund ihrer Inhaltstoffe, besonders Selten-Erd-Elementgehaltes ein Rohstoffpotential dar. Die Rückgewinnung der kostbaren SE-Elementen in einer Form, die eine Wiederverwertung in Leuchtstoffproduktion erlaubt, entlastet die natürlichen Ressourcen. Die relevanten Stoffe werden nicht auf Deponie, sondern sortenrein in direkt einsetzbare SE-Verbindungen aufgearbeitet. Bei der Herstellung von SE-haltigem Produkt bevorzugt Lampenleuchtstoffen, können diese Verbindungen, bevorzugt Oxide ohne Einschränkung in etablierte Prozesse einfließen. Sowohl der Fertigungsablauf selbst als auch die Qualität des Endproduktes entsprechen dem Standardverfahren.

[0058] Das Leuchtstoffrecycling ist nicht nur aus ökologischen, sondern auch aus ökonomischen Grunden sinnvoll. Es wird neben wichtigen Rohstoffen auch die für Rohstoffgewinnung notige Energie gespart.

[0059] Die bei dem Recyclingprozess der Leuchtstoffabfälle anfallenden Reststoffe sind weniger umweltschädlich als das primär bei der Lampenverwertung anfallende Leuchtstoffpulver. Diese Verminderung der Schadstoffe erleichtert das Entsorgen dieser Nebenprodukte.

[0060] Die neue Recyclingtechnologie entspricht den Anforderungen der zeitgemaßen Abfallentsorgung. Das Leuchtstoffrecycling hilft beim Aufbau der modernen Recyclingsysteme, wobei die Stoffkreislaufe tatsächlich auf die wirtschaftliche und umweltfreundliche Weise geschlossen werden.

[0061] Im Detail stellt sich folgende Problematik bei der Trennung der Selten-Erd-Elemente dar:
Bei der Verwertung von Leuchtstofflampen fällt eine vom Lampenkolben separierte leuchtstoffhaltige Fraktion an. Dieses Leuchtstoffpulver besteht aus einem Gemisch von Halophosphat-, Dreibanden-, sowie Sonderleuchtstoffen, das unter anderem durch Glassplitter und Metalle und außerdem unterschiedlich stark mit Quecksilber kontaminiert ist. Eine direkte Rückfuhrung in den Produktionsprozess ist deswegen nicht möglich. Die Leuchtstoffabfalle, in Deutschland ca. 250 bis 300 Tonnen pro Jahr, werden aufgrund ihrer Toxizität und unzureichender Aufbereitungsmoglichkeiten bisher in Untertagedeponien eingelagert.

[0062] Die Leuchtstoff-haltige Fraktion stellt aufgrund des Selten-Erd-Gehaltes von typisch 10 Gew.-%, berechnet als Oxid, ein nicht unerhebliches Rohstoffpotential dar, zumal der Gehalt an den knappen und damit teuren Selten-Erd-Elementen Terbium und Europium höher ist als in den besten bekannten natürlichen Erzen. Diese Lagerstätten liegen zu 90% in China und sind bereits mittelfristig ausgebeutet.

[0063] Ziel ist es, ein Verfahren zu entwickeln, mit dem es gelingt, die Seltenen Erden (SE) ökonomisch als Einzel- bzw. Mischkomponenten, bevorzugt als SE-Oxide, in einer Qualität zuruck zu gewinnen, die der aus naturlichen Erzen hergestellten Produkten entspricht und so uneingeschrankt verwendet werden kann, z. B. in der Leuchtstoffproduktion.

[0064] Die zentralen Entwicklungsziele sind:
- Entwicklung eines flüssig-flüssig Separationsverfahrens zur möglichst quantitativen Rückgewinnung von Selten-Erd-Einzel- bzw. Mischverbindungen;
- Sämtliche Verfahrensschritte werden unter Berücksichtigung von Reststoff aus Abfallaufkommen optimiert.

[0065] Bekannt ist es nach dem Stand der Technik überdies, Leuchtstoffe durch selektives Lösen „direkt" wiederzugewinnen. Die Leuchtstoffe werden dabei entweder nach dem Lösen als feste Rückstände isoliert oder im Fall von Yttrium-Europium Oxid "YOE", also Y2O3:Eu, nach dem Losen wieder ausgefällt. Beim ersten Verfahren verhindern die im Ruckstand verbliebenen feinsten Glassplitter und die Tatsache, dass der Rückstand alle schwerlöslichen Komponenten enthalt, den Einsatz als Leuchtstoff in ausreichender Qualitat. Bei Y2O3:Eu wird die Lichtausbeute durch Mitfällen von Killerelemente (z. B. Calcium, Terbium) ebenfalls soweit verringert, dass ein Einsatz in der Leuchtstofflampenfertigung nicht möglich ist.

[0066] Oft wird bisher das Ziel verfolgt, Leuchtstoffe durch selektives Lösen „direkt" wiederzugewinnen. Die Leuchtstoffe werden dabei entweder nach dem Lösen als feste Ruckstände isoliert oder im Fall von Yttrium-Europium Oxid (Y_2O_3:Eu) aus nach dem Lösen wieder ausgefällt. Im ersten Fall verhindern, die im Ruckstand

verbliebene feinsten Glassplitter und die Tatsache, dass der Rückstand alle schwerlöslichen Komponenten enthalt, den Einsatz als Leuchtstoff in ausreichender Qualitat. Bei Y_2O_3:Eu wird die Lichtausbeute durch Mitfallen von Killerelemente (z. B. Calcium, Terbium) ebenfalls soweit verringert, dass ein Einsatz in der Leuchtstofflampenfertigung nicht moglich ist.

[0067] Da gerade Terbium heutzutage eines der wirtschaftlich bedeutendsten und teuersten Selten-Erd-Elemente ist, muss gerade auf die vollständige Extraktion dieses Elements besonderer Wert gelegt werden Der Großteil des Europiumanteils liegt als leichtlösliche Verbindung Y_2O_3:Eu (Dreibanden Rotleuchtstoff) vor. Da Europiumverbindungen aktuell die zweitteuerste Komponente bei der Herstellung von Dreibandenleuchtstoffen sind, ist die Extraktion von Europium aus schwerlöslichen Verbindungen gerade unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten nicht zu vernachlässigen.

[0068] Neuartig ist die folgende Überlegung:
Durch Extraktion und Aufschluss der beim Recycling von Leuchtstofflampen erhaltenen leuchtstoffhaltigen Fraktion kann eine synthetische Selten-Erd-Verbindung gewonnen werden, deren Anteil an wirtschaftlich bedeutenden Seltenen Erden typischerweise deutlich höher ist als in natürlich vorkommenden Erzen. Vor allem der Anteil an Terbium und Europium ist bedingt dadurch, dass ein Leuchtstoffgemisch als Ausgangsmaterial eingesetzt wird, deutlich hoher als in natürlichen Vorkommen. Ziel des neu entwickelten Verfahrens fur Seltene Erden ist eine vereinfachte Separation auf Basis dieses Konzentrats. Hier mussen nur die in Leuchtstoffen verwendeten Selten Erden voneinander getrennt werden. Der Prozess kann aus folgenden Modulen aufgebaut sein. Diese konnen beliebig kombiniert werden. Schritte 1 bis 4 stellen mögliche Beispiele fur Prozessabläufe dar.

[0069] Mogliche Prozessschritte sind:
- • Lösen des Selten-Erd-haltigen Vormaterials
- • Entfernen von störenden Nicht-Selten-Erd-Elementen
- • Separation von Seltenen Erden
- – Flüssig-Flüssig-Extraktion
- – Kolonnen (Separations-Schritt 1)
- – Mixer-Settler (Separations-Schritt 2)
- – Ionenchromatographie (Separations-Schritt 3)
- – Separations-Schritt 4 ist eine beliebige Kombination aus den vorherigen Separations-Schritten 1 bis 3
- • Selten-Erd-Vorproduktherstellung

[0070] Das Losen des Selten-Erd-haltigen Vormaterials als erster grundsätzlicher Prozessschritt erfolgt typischerweise, indem als Vormaterialien Selten-Erd-Mischoxide aus Lampenrecycling verwendet werden. Diese werden in Mineralsäuren, z. B. HCl, HNO_3, gelöst.

[0071] Werden als Vormaterialen bereits Selten-Erd-haltige Lösungen verwendet, entfällt der Punkt des Lösens des Selten-Erd-haltigen Vormaterials. Auf diesen Prozessschritt kommt es nicht als wesentlich an. Es handelt sich dann um direkt aus der Extraktion gewonnene Seltene Erden, siehe **Fig. 5**. Eine Fällung erübrigt sich hier.

[0072] Das Entfernen von störenden Nicht-Selten-Erd-Elementen ist der zweite Prozessschritt. Sollten die Vormaterialien nicht in ausreichender Reinheit vorliegen, können die störenden Elemente, z. B. Fe, Ca, Al, mittels Ionentauscher oder durch eine selektive Fallung, z. B. Oxalatfällung, entfernt werden. Entstehen bei der Entfernung von störenden Elementen SE-haltige Feststoffe, werden diese bevorzugt nach dem ersten Prozessschritt gelöst. Auf diesen Prozessschritt kommt es nicht als wesentlich an. Bei der direkten Separation aus Extrakten ist dieser Schritt möglicherweise bereits in einem anderen Zusammenhang erfolgt oder nicht erforderlich.

[0073] Die Separation von Seltenen Erden ist der möglicherweise erst dritte, aber hier wesentliche Prozessschritt. Aus alten Leuchtstofflampen werden typischerweise meist nur folgende Selten-Erd-Elemente recycelt: Yttrium, Europium, Gadolinium, Terbium, Cer, und Lanthan. Dies sind also nur sechs der vierzehn SE-Elemente.

[0074] In Leuchtstoffen werden die oben genannten Elemente ublicherweise wie folgt eingesetzt:

- Rotleuchtstoff: Y in Kombination mit Eu. Dabei sind La, Gd keine störenden Elemente;
- Grünleuchtstoff: Ce in Kombination mit Tb bzw. La in Kombination mit Ce und/oder Tb; Dabei ist Gd und auch Y kein störendes Element;
- Blauleuchtstoff: Eu; dabei sind La, Gd und auch Y keine störenden Elemente.

[0075] Der Grund, warum die angeführten Elemente nicht sturen, ist, dass es sich um dreiwertige Ionen handelt, die keine lumineszierenden Übergange zeigen.

[0076] In den für die einzelnen Leuchtstoffe, die rot, blau oder grun emittieren, verwendeten Hauptkomponenten mussen die nicht störenden Elemente nicht vollständig entfernt werden. Verglichen mit der aufwendigen Separation aus natürlichen Rohstoffen, die typischerweise einen Großteil der möglichen 14 Seltenen Erden enthalt, resultiert eine Vereinfachung der Separationsaufgabe aus synthetischen Rohstoffen der Abfallverwertung für die Herstellung von Selten-Erd-haltigen Vormaterialien für die Leuchtstoffproduktion.

[0077] Außerdem kann in den jeweiligen Leuchtstoffkomponenten typischerweise folgende Größenordung von Selten-Erd-Verunreinigungen toleriert werden.

Blauleuchtstoff		Grünleuchtstoff	
Element	tolerierbare Verunreinigungen [ppm]	Element	tolerierbare Verunreinigungen [ppm]
Eu	entfällt	La	entfällt/500
Y	500	Ce	entfällt
La	500	Tb	entfällt
Gd	500	Gd	500
		Y	500

Rotleuchtstoff	
Element	tolerierbare Verunreinigungen [ppm]
Y	entfällt
Eu	entfällt
La	500
Gd	500

[0078] Aus den in der Tabelle dargestellten, für die Leuchtstoffherstellung, vertretbaren Verunreinigungspegeln ergibt sich eine zusätzliche Vereinfachung der Selten-Erd-Separation aus Recyclingleuchtstoffkonzentraten. Die so hergestellten Rohstoffe für die Leuchtstoffherstellung weisen deshalb ein typisches Verunreinigungsspektrum an Seltenen Erden (Elemente/Verunreinigungspegel) auf, das im Endprodukt analytisch festgestellt werden kann. Ein für viele Zwecke in der Lampenproduktion tolerierbare Obergrenze für inerte Selten-Erd-Element ist 500 ppm.

[0079] Für andere Technologien können selbstverständlich auch andere Obergrenzen sinnvoll sein.

[0080] Mit den nachfolgend beschriebenen Schritten kann die oben beschriebene erfindungswesentliche vereinfachte Separation umgesetzt werden, wobei jedes Verfahren spezifische Vor- und Nachteile besitzt.

[0081] Die ersten beiden Verfahren des Separationsschritts basieren auf Flüssig-Flüssig Trennung. Diese Verfahren nutzen die unterschiedlichen Verteilungskoeffizienten der verschiedenen Selten-Erd-Elemente zwischen einer schweren, wassrigen sauren Phase, z. B. HCl, HNO_3, und einer leichten organischen Phase, die Extraktionsmittel (z. B. DEHPA, TBP) enthalt. Die Konzentrationen von Seltenen Erden und Saure in der wässrigen Phase, sowie Extraktionsmittel in der organischen Phase variieren je nach Trennaufgabe.

[0082] Das erste Verfahren, das Flussig-Flüssig-Extraktion anwendet, ist die Anwendung von Kolonnen. Entscheidend für die Qualität bzw. Reinheit der zu gewinnenden Elemente ist die Lange der Kolonne bzw. Säule, siehe beispielsweise DE-A 1 769 005.

[0083] Die Umsetzung der Separationsaufgabe mittels Kolonnen, beispielsweise gerührte oder gepulste Kolonne, bietet den Vorteil eines optimierten Flächenbedarfs, sowie eines vereinfachtem Maschinenlayouts. Bisher wurden Kolonnen nicht für die Trennung von Selten-Erd-Elementen eingesetzt.

[0084] Die Kolonnen können mit nur einem Satz Pumpen und Rührer mehrere Meter hoch gebaut werden. Ein Meter Saulenlange entspricht typischerweise mehr als einer Mixer-Settler-Einheit. Die erforderlichen Investitionskosten sind deshalb geringer als bei einem auf gleiche Trennleistung ausgelegten Mixer-Settler-Verfahren, das nachfolgend beschrieben ist.

[0085] Ein Nachteil dieses Anlagendesigns ist, dass beispielsweise bei Wartungsarbeiten oder geänderter Separationsaufgabe ein Großteil der Anlage heruntergefahren bzw. umgebaut werden muss.

[0086] Das zweite Verfahren des Separations-Schritts, das Flüssig-Flüssig-Extraktion anwendet, ist die Anwendung von Mixer-Settler.

[0087] Eine Umsetzung des Separations-Schritts mittels verschiedener Mixer-Settler-Einheiten bietet den Vorteil einer variablen und sehr stabilen Prozessführung, die auch bei einer veranderten Trennaufgabe leicht modifiziert werden kann. Zusätzlich konnen bei beispielsweise Wartungsarbeiten einzelne Einheiten aus der Prozesskette gelost werden, ohne dass die gesamt Anlage herunter gefahren werden muss.

[0088] Nachteile des Verfahrens sind ein aufwendiges Prozesslayout, da jede Stufe mit einem Ruhrwerk und mehreren Pumpen betrieben muss. Außerdem ist der benotigte Flächenbedarf aufgrund der Vielzahl an notigen Separationsstufen sehr groß. Die Investitionskosten liegen deshalb deutlich über den fur die Kolonnenlosung zu veranschlagenden Summen.

[0089] Ein drittes Verfahren eines Separations-Schritts ist die Ionenchromatographie, also eine Methode, die Fest-Flüssig-Extraktion anwendet.

[0090] Werden Selten-Erd-Konzentrate aus Lampenrecycling zur Gewinnung von Selten-Erd-haltigen Vormaterialien für die Herstellung von Leuchtstoffen eingesetzt, ergibt sich die Vereinfachung des Selten-Erd-Trennverfahrens, wie bei der Flüssig-Flussig-Extraktion aus der verringerten Zahl der zu trennenden SE-Elemente und den zulässigen SE-Verunreinigungen. Typischerweise werden z. B. Europium, Gadolinium und Terbium unter bestimmten Prozessbedingungen durch die Komplexbildnerlösung in dieser Reihenfolge aus der Ionenaustauscherharz-Packung eluiert.

[0091] Da Gadolinium zu einem gewissen Anteil sowohl in einer Europium- als auch in einer Terbiumfraktion anwesend sein darf und sein Anteil in der Regel gering ist, kann durch nur einen Schnitt Europium- und Terbiumlösung erhalten werden, die zur Herstellung von SE-haltigen Vorprodukten zur Leuchtstoffherstellung geeignet ist.

[0092] Diese Separation von Seltenen Erden erfolgt typischerweise durch Ionenaustausch-Chromatographie. Hier wird ein geeignetes saures Ionentauscherharz, beispielsweise Sulfonsäureharz, mit den zu trennenden Seltenen Erden beladen. Anschließend werden die Seltenen Erden mit einer geeigneten wässrigen Komplexbildnerlösung, beispielsweise EDTA, sequenziell eluiert. Durch Gradientenverfahren kann die Trennleistung zusätzlich erhöht werden.

[0093] Durch den Einsatz von Ionenaustauscher-Verfahren können sowohl die Vorteile der vereinfachten Separationsaufgabe als auch ein optimierter Platzbedarf umgesetzt werden. Zusatzlich wird der Chemikalienverbrauch optimiert, da beispielsweise keine organischen Lösemittel verwendet werden müssen. Unter Umweltaspekten sind diese Verfahren daher vorteilhaft.

[0094] Nachteilig sind die hohen Kosten der Harze. Da das benotigte Harzvolumen von der nötigen Trennkapazitat bestimmt wird, sind Ionenchromatographieverfahren nur für relativ geringe Jahresmengen wirtschaftlich sinnvoll.

[0095] Beliebige Kombination der erläuterten drei Verfahren fur den Separationsschritt sind als vierter Separationsschritt ebenfalls moglich. Aus den oben beschriebenen Möglichkeiten fur die Durchführung des Separationsschritts kann eine beliebige Verfahrenskombination erfolgen um den Fertigungsprozess unter Berücksichtigung der jeweiligen Randbedingungen optimal zu gestallten

[0096] Der nächste Prozess-Schritt ist dann die Herstellung eines Selten-Erd-Vorprodukts. Die Seltenen Erden werden aus den in den verschiedenen Prozess-Schritten erhaltenen Lösungen gefallt.

[0097] Die Fällung der Seltenen Erden erfolgt typischer weise mittels Oxalsäurelösung, um die Seltenerde in Form basischer Salze auszufallen. Alternativ konne auch Einzel- bzw. Mischphosphate erzeugt werden. Anschließend kann eine Gluhung erfolgen, in der beispielsweise die Oxalate zu Oxiden vergluht werden. Die so erhaltenen Selten-Erd-Verbindungen könne vollumfänglich in der Produktion von neuen und hoch effizienten Leuchtstoffen eingesetzt werden. Damit ergeben sich insbesondere die folgenden Vorteile. Bei der Leuchtstofflampenverwertung fallt das Leuchtstoffpulver als eine separierte Fraktion an. Die quecksilberhaltigen Leuchtstoffabfälle sind als „besonders uberwachungsbedürftiger Abfall" eingestuft und müssen als Sonderabfall eingelagert werden. Der hier vorgestellte zielgerichtete Recyclingprozess vermindert Masse und Volumen des zur Deponierung vorgesehenen Sonderabfalls. Dies tragt zur Senkung der Transport- und Deponiekosten sowie zur Entlastung der Deponie und zur Schonung des menschlichen Lebensraums bei.

[0098] Die Leuchtstoffabfalle stellen aufgrund ihrer Inhaltstoffe, vor allem Phosphate und Selten-Erdelemente, ein bedeutendes Rohstoffpotential dar.

[0099] Das beschriebene Verfahren erlaubt eine vereinfachte und sehr wirtschaftliche Separierung der Seltenen Erden aus einem synthetischen Erz, welches beispielsweise mittels des aus EP-A 2 027 591 bekannten Verfahrens hergestellt worden ist. Die in diesem Verfahren produzierten Verbindungen sind besonders für die Herstellung von hocheffizienten Leuchtstoffen geeignet.

[0100] Das Separieren der Seltenen Erden aus einem Selten-Erd-Konzentrat ist der wesentliche und ggf. letzte Schritt in einem neuen Recyclingprozess, der nicht nur aus ökologischen, sondern auch aus ökonomischen Gründen sinnvoll ist. Die bei dem auf alte Leuchtstoffabfalle angewendeten Recyclingprozess am Schluss anfallenden Reststoffe sind deutlich weniger umweltschadlich als das primär als Abfall entstehende Leuchtstoffpulver-Gemisch. Diese Verminderung der Schadstoffe erleichtert das Entsorgen des noch anfallenden Restabfalls. Die neue Recyclingtechnologie entspricht den Anforderungen der zeitgemaßen Abfallentsorgung. Das Leuchtstoffrecycling ist ein wichtiger Baustein fur den Aufbau moderner Recyclingsysteme, die darauf basieren, dass Stoffkreisläufe auf wirtschaftliche und umweltfreundliche Weise geschlossen werden.

ERLÄUTERN: Herstellung eines rot emittierenden Leuchtstoffs;
Unterschied zu Herstellung eines grün emittierenden Leuchtstoffs.

[0101] Wesentliche Merkmale der Erfindung in Form einer numerierten Aufzählung sind:

1. Verfahren zum Wiedergewinnen von Seltenen Erden aus Lampen-Abfällen, die mehrere Leuchtstoffe enthalten, die Selten-Erd-Elemente aufweisen, wobei ein Schritt der Separation von Seltenen Erden durchgefuhrt wird, dadurch gekennzeichnet, dass die Separation mittels zumindest einem der folgenden Verfahren durchgeführt wird, wobei mindestens ein Trennschritt durchgeführt wird:
   – Anwendung von Kolonnen;
   – Anwendung von Mixer-Settler;
   – Anwendung von Ionenchromatographie.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass anschließend ein Schritt der Selten-Erd-Vorproduktherstellung durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass eine begrenzte Anzahl verschiedener Selten-Erd-Elemente in den Abfällen in nennenswerter Konzentration vorhanden ist.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass nur ein erster Teil der in begrenzter Auswahl vorhandene Selten-Erd-Elemente für die Vorproduktherstellung erforderlich ist, wahrend ein zweiter Teil dafür inert ist.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Trennschritt so durchgefuhrt wird, dass ein für das gewunschte Vorprodukt erforderliches Selten-Erd-Element zusammen mit einem dafür inerten Selten-Erd-Element abgetrennt wird, insbesondere unter Beachtung einer für das inerte Selten-Erd-Element geltenden Obergrenze der Konzentration.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil eines einzelnen inerten Elements maximal 500 ppm verglichen mit dem erforderlichen Element ist.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein wesentlicher Teil, insbesondere mehr als 60 Gew.-%, der Leuchtstoffe Halophosphate und Selten Erd-Leuchtstoffe sind.
8. Verfahren nach Anspruch 7, gekennzeichnet durch die Abfolge folgender Verfahrensschritte:
   a) ggf. mechanisches Abtrennen von Grobanteilen;
   b) ggf. Abtrennen von Halophosphaten;

c) Extraktion von in Säuren löslichen SE-Leuchtstoffen;
d) Aufschluss der verbleibenden SE-haltigen Komponenten;
e) Fällung von Seltenen Erden;
f) Separation von Seltenen Erden.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Schritt c) mindestens einen der folgenden Schritte in beliebiger Reihenfolge umfasst:
c1) Extraktion von in Sauren leichtloslichen SE-Leuchtstoffen;
c2) Extraktion von in Sauren schwerloslichen SE-Leuchtstoffen.

10. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Schritt a) mindestens eine Siebung umfasst mit einer Maschenweite, die höchstens bei 25 µm liegt.

11. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Schritt b) durch Kaltes oder Heißes Laugen erfolgt.

12. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Schritt c1) in Salzsäure und/oder Schwefelsäure erfolgt, bevorzugt bei 60 bis 90°C.

13. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Schritt c2) als saurer oder alkalischer Aufschluss ausgefuhrt wird.

14. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Schritt d) als alkalischer oder saurer Aufschluss ausgefuhrt wird.

15. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass im Schritt e) die Seltenen Erden gefällt werden, und zwar entweder mit Oxalsäurelösung oder mit Ammoniak.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0102] Im Folgenden soll die Erfindung anhand mehrerer Ausfuhrungsbeispiele näher erlautert werden. Die Figuren zeigen:

[0103] Fig. 1 ein Ablaufschema für ein Leuchtstoff-Recycling gemäß der Erfindung;

[0104] Fig. 2 bis Fig. 5 jeweils ein alternatives Ablaufschema;

[0105] Fig. 6 eine Prinzipdarstellung des Trennschnitts;

[0106] Fig. 7 eine Leuchtstofflampe mit stabilisiertem Leuchtstoff.

Bevorzugte Ausfuhrungsform der Erfindung

[0107] Fig. 1 zeigt ein Schema für den Ablauf des Recyclings. Halophosphat wird im ersten Schritt des Verfahrens durch kalte Laugung abgetrennt. Die Extraktion der Seltenen Erden erfolgt abhängig von der Loslichkeit der vorliegenden Verbindungen in drei separaten Stufen. Die flussigen Phasen werden gesammelt und gemeinsam oder auch einzeln gefällt, beispielsweise mittels Oxalat. Aus dem Niederschlag werden die Seltenen Erden dann abgetrennt, insbesondere in Oxide überfuhrt, wobei Mischoxide überwiegen, und dann weiterverarbeitet.

[0108] Fig. 2 zeigt ein weiteres Ausführungsbeispiel für den Ablauf des Recyclings. abweichend von Schema 1 werden Halophosphat und leichtlösliche Selten-Erd-haltige Leuchtstoffe zusammen gelöst. Es folgt der Aufschluss der schwerlöslichen Selten Erd Leuchtstoffe in zwei Stufen. Die flüssigen Phasen werden gesammelt und gemeinsam oder auch einzeln gefällt, beispielsweise mittels Oxalat. Aus dem Niederschlag werden die Seltenen Erden dann abgetrennt, insbesondere in Oxide überführt, wobei Mischoxide uberwiegen, und dann weiterverarbeitet.

[0109] Fig. 3 zeigt ein drittes Ausführungsbeispiel für den Ablauf des Recyclings. abweichend von Schema 2 werden nach dem Lösen von Halophosphat und leichtlöslichen Selten-Erd-haltigen Leuchtstoffen Calciumionen abgetrennt. Die flüssigen Phasen werden gesammelt und gemeinsam oder auch einzeln gefällt, beispielsweise mittels Oxalat. Aus dem Niederschlag werden die Seltenen Erden dann abgetrennt, insbesondere in Oxide überführt, wobei Mischoxide uberwiegen, und dann weiterverarbeitet.

[0110] Fig. 4 zeigt ein viertes Ausführungsbeispiel fur den Ablauf des Recyclings. abweichend von Schema 1–3 werden im ersten Schritt sowohl leicht als auch schwer säurelösliche Verbindungen aufgeschlossen und gleichzeitig Calciumionen abgetrennt. Die flussigen Phasen werden gesammelt und gemeinsam oder auch

einzeln gefällt, beispielsweise mittels Oxalat. Aus dem Niederschlag werden die Seltenen Erden dann abgetrennt, insbesondere in Oxide überführt, wobei Mischoxide überwiegen, und dann weiterverarbeitet.

[0111] Fig. 5 zeigt ein weiteres Ausführungsbeispiel. Prinzipiell ist es möglich und bei bestimmten Leuchtstoffen im Recyclingleuchtstoff auch sinnvoll bei der Extraktion der SE in mehreren Stufen die flüssige SE-haltige Phase nicht mit anderen zu vermischen, sondern direkt separat weiter zu verarbeiten. Bei entsprechenden Voraussetzungen (z. B. Extraktion der SE aus dem Recyclingleuchtstoff und SE Trennungsgang am selben Standort) ist die direkte Trennung ohne vorheriges Fällen und Glühen vorzuziehen. Aus dem Filtrat werden die Seltenen Erden dann abgetrennt und dann weiterverarbeitet.

[0112] Weiterverarbeitung bedeutet hier normalerweise, eine Wiedereinspeisung in die Leuchtstoff-Produktion.

[0113] Fig. 6 zeigt das vorteilhaft angewendete Arbeitsprinzip der Separation der Selten-Erd-Ionen. Dabei wird der Trennschnitt zwischen den verschiedenen, hier nur begrenzt auftretenden Seltenen Erden so gelegt, dass beispielsweise die Trennung zwischen Eu und Tb bewusst in einen Bereih gelegt wird, der auf eine Abtrennung von Gd keine Rücksicht nimmt. Gd stort weder bei der Gewinnung des Eu noch bei der Gewinnung des Tb für die Leuchtstoffproduktion. Auf diese Weise ergibt sich zum einen eine hohe Reinheit, was die Trennung zwischen Eu und Tb betrifft, andererseits wird der Separationsschritt in erheblichem Maße vereinfacht, indem eine, fur die Lampenproduktion nutzlose Trennung alles Seltenen Erden verzichtet wird. Es werden also Elemente wie Gd oder Y je nach Anwendung bewusst nicht separiert. Dieser Grundgedanke vereinfacht die Prozessfuhrung in erheblichem Maße und senkt die Kosten.

[0114] Im Endergebnis handelt es sich um eine maßgeschneiderte Lösung für das Recyceln von Abfallstoffen zu ganz bestimmten Zwecken. Eine Anwendung dieser grundsätzlichen Methode ist nicht nur fur die Leuchtstoffproduktion denkbar, sondern auch für andere Zwecke.

[0115] Die kommerzielle Bedeutung der vorliegenden Erfindung liegt insbesondere darin, dass die Separation der Seltenen Erden kostenmaßig etwa mit dem Doppelten aller zuvor notwendigen Verfahrensschritte durchschlägt. Jegliche Einsparung und Vereinfachung schlägt gerade in diesem Separationsschritt erheblich für die Gesamtkalkulation zu Buche.

[0116] Die Anwendung einer Kolonnentechnologie ist bisher fur Seltene Erden nicht in Erwägung gezogen worden, gerade weil die Trennung der vierzehn Elemente dabei normalerweise extrem aufwendig wird. Ein vereinfachter Trennschnitt vereinfacht aber hier die Kosten und macht die Anwendung der Kolonnen wirtschaftlich. Als relevante Auswahl an Seltenen Erden treten hier die Elemente Y, Eu, Ce, La, Tb, Gd auf, wobei im konkreten Ausführungsbeispiel Gd grundsätzlich als inert angesehen wird. Je nach gewunschtem Produkt, ob Rot-Leuchtstoff, Blau-Leuchtstoff oder Grün-Leuchtstoff, sind auch andere dieser Elemente inert einzustufen, nämlich La und Y.

[0117] Meist wird dabei eine Flussig-Flussig-Trennung angestrebt um Kosten zu sparen.

[0118] Fur hochreine Leuchtstoffe, beispielsweise für die LED-Produktion, ist die Anwendung von Kolonnen bevorzugt. Hier ist der Einsatz synthetischer Erze besonders wirtschaftlich.

[0119] Ionentauscher ist für Spezielle Leuchtstoffe sinnvoll, da das Harz der Ionentauscher sehr teuer ist.

[0120] Ubliche Leuchtstoffe in den zu recycelnden Abfallen sind Dreibanden-Leuchtstoffe wie LAP, BAM und CAT.

[0121] Die am häufigsten verwendeten Leuchtstoffe bei der Produktion von Entladungslampen sind Halophosphat und der sogenannte Dreibandenleuchtstoff, wobei der Dreibandenleuchtstoff das Halophosphat immer mehr verdrängt. Der Dreibandenleuchtstoff ist ein Gemisch aus Rot-Grün- und Blauleuchtstoffen, die Seltenerdkomponenten im Wirtsgitter oder als Aktivatoren enthalten. Als ideale Rotkomponente hat sich das mit Europium dotierte Yttriumoxid (Y_2O_3:Eu) erwiesen; als Grünkomponente werden vorzugsweise Certerbiumaluminat (CAT) und als Blaukomponente Bariummagnesiumaluminat (BAM) eingesetzt.

[0122] An die Reinheit der Dreibandenleuchtstoffe werden hohe Anforderungen gestellt, siehe im Detail wieder DE-A 199 18 793 fur die folgenden Ausfuhrungen.

[0123] Die Größe und Stabilität der Lichtemission wird durch Spurenverunreinigungen, die zu Lumineszenzloschungen fuhren, negativ beeinflusst. Verunreinigungen durch andere Seltenerdelemente wirken sich besonders ungünstig aus. So verursachen beispielsweise 50 ppm Cer im Y2O3:Eu bereits eine Lumineszenzminderung um ca. 10%. Auch die Ubergangselemente der 4. Periode sind generell als kritisch zu betrachten. Es wurde festgestellt, dass bereits 5 ppm Eisen die Lumineszenz um 7%.

[0124] Es sind bereits verschiedene Verfahrensansätze beschrieben worden, die eine Ruckgewinnung der Leuchtstoffe, insbesondere der Seltenerd-Leuchtstoffe, zum Ziel haben. So wird ein Aufbereitungsverfahren vorgeschlagen, bei dem eine zweistufige saure Laugung mit anschließender Oxalatfällung vorgesehen ist. Das Leuchtstoffgemisch, bestehend aus einem oder mehreren Seltenerdoxid-Leuchtstoffen und Seltenerdmischoxid-Leuchtstoffen (Aluminat-Leuchtstoffe) sowie ggf. aus einem oder mehreren Halophosphat-Leuchtstoffen, wird in einer ersten Stufe durch Laugung mit einer ein- bis zwei-normalen Salpetersäure vom Halophosphat befreit. Das verbleibende Seltenerd-Leuchtstoffgemisch wird im Anschluss mit einer 4- bis 14-normalen Salpetersäure bei mindestens 90°C behandelt. Nach Fest-Flussig-Trennung wird der verbleibende Feststoff, bestehend aus den schwerlöslichen Seltenerdmischoxid-Leuchtstoffen, gewaschen, getrocknet und gegluht. Aus dem Filtrat werden das Yttrium und das Europium durch Zusatz von 10%iger Oxalsäurelösung als Mischoxalat ausgefallt. Das Yttrium/Europium-Mischoxalat wird ebenfalls gewaschen, getrocknet und geglüht.

[0125] Bei der sauren Laugung des Seltenerd-Leuchtstoffgemisches unter den beschriebenen Bedingungen bleibt es nicht aus, dass die Aluminat-Leuchtstoffe angegriffen werden. Spuren von Cer und Terbium gehen in Losung und werden bei der anschließenden Oxalatfällung mit dem Yttrium/Europium-Oxalat abgeschieden. Der so gewonnene Yttrium-/Europium-Leuchtstoff muss also ”vor einer Wiederverwendung in der Lampenfertigung einer weiteren chemischen Bearbeitung unterworfen werden, da er Beimengungen von sogenannten Killersubstanzen (z. B. 50 ppm Cer) enthält, die die Lichtausbeute mindern”.

[0126] Dabei ist ein spezielles Problem die Stabilisierung derartiger Leuchtstoffe. Beispielsweise soll bei LAP die Oxidation von CeIII zu CeIV verhindert werden. BAM liegt als Spinell vor und sollte ebenfalls einen Oxidationsschutz aufweisen. BAM ist grundsätzlich als $Ba1\text{-}xMgAl10O17:Eu^{2+}_x$ zu verstehen. Er enthält zweiwertiges EuII, dessen Oxidation zu EuIII verhindert werden muss.

[0127] Der Oxidationsmechanismus rührt daher, dass normaler Spinell MgAl2O4 sich gern anlagert. Aufgrund eines Diffusionsprozesses wird aus zweiwertigem Europiumoxid das unerwünschte dreiwertige Europiumoxid.

[0128] Bisher wurde LAP gern mit Thoriumoxid, das aber leider radioaktiv ist, stabilisiert. Die Zugabe von Li erfullt einen ahnlichen Zweck, da es das Vorhandensein eines vierwertigen Ions wie Th simuliert. Ahnliches gilt für BAM.

[0129] Ein Leuchtstoff, der gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt ist, enthalt neben den lumineszierenden Seltenen Erden als funktionale Selten-Erd-Elementen, insbesondere im Sinne eines Aktivators oder Senzitizers, noch inerte Seltene Erden. Wählt man den Anteil der inerten Seltenen Erden gerade so hoch, daß sie als Stabilisierung dienen können, nämlich in einem Bereich von 50 bis 5000 ppm, so hat ein derartiger Leuchtstoff abgesehen von der besonders wirtschaftlichen Herstellung sogar noch einen funktionalen Vorteil, da er gegen Oxidation stabilisiert ist.

[0130] Im Detail liegt das daran, dass beispielsweise das zweiwertige Ion von Selten-Erd-Elementen wie insbesondere Gd La oder Y ahnlich groß ist wie das zweiwertige Eu-Ion. Durch einen Trennschnitt bei der Separation der Seltenen Erden, der Gd als inertes Selten-Erd-Element bewusst nicht vollständig vom wirksamen Selten-Erd-Element Eu abtrennt, wird daher ein blauer Eu-dotierter Leuchtstoff wie BAM nicht nur billig, sondern in optimaler Qualität mit stabilem Farbort für die Anwendung bei Leuchtstofflampen hergestellt. In ahnlicher Weise gilt das auch für andere Kombinationen von wirksamen und inerten Selten-Erd-Elementen, die mittels dieser Trennschnitt-Technoloige stabilisiert werden können.

[0131] Ein konkretes Ausfuhrungsbeispiel ist eine Leuchtstofflampe, die Dreibanden-Leuchtstoff verwendet. Dabei wird ein Leuchtstoff BAM auf Basis des dargestellten Verfahrens verwendet, wobei als wirksames Selten-Erd-Element Eu fungiert, während als inerte Selten-Erd-Elemente La und/oder Gd und/oder Y toleriert werden. Die blaue Emission rührt hier von mit Eu dotiertem Ba bzw. Sr oder Mischung aus Ba und Sr her. Dem Aktivator Eu ist dabei absichtlich eine tolerierbare Menge an inerten Selten-Erd-Elementen zugesetzt. Die Gesamtmenge an inerten Selten-Erd-Elementen liegt dabei bevorzugt in einem Bereich von 100 bis 500 ppm, bezogen auf den Anteil des als Aktivator wirksamen Eu.

[0132] Dies ist deswegen möglich, weil in BAM das Eu als Aktivator eine blaue Emission verursacht. Dagegen emittieren Y, Gd und La unter diesen Umstanden rot bzw. grün. Sie tragen daher in unschädlichem Maße zur Emission eines weiteren rot bzw. grün emittierenden Leuchtstoffs in einem System von Dreibanden-Leuchtstoffen bei, wie es an sich bekannt ist.

[0133] Ein weiterer Leuchtstoff, der sich für eine derartige Stabilisierung eignet, ist beispielsweise BALM, also die (Ba,Sr)-Variante von BAM.

[0134] Es werden also EuII dotierte Leuchtstoffe stabilisiert.

[0135] Im Gegensatz dazu zeigen EuIII dotierte Leuchtstoffe wie Y2O3:Eu eine schlechte Farbwiedergabe und lassen sich auch nicht im gewünschten Mechanismus stabilisieren.

[0136] Bevorzugt werden daher Selten-Erd-aktivierte Leuchtstoffe, bei denen ein Selten-Erd-Element als Aktivator im zweiwertigen Zustand eingebaut ist, mit dem beschriebenen Mechanismus stabilisiert. Der wirksame Aktivator ist bevorzugt EuII. Die inerten Selten-Erd-Elemente sind dabei Zusätze an zweiwertigem La und/oder Y und/oder Gd.

[0137] Fig. 7 zeigt eine Leuchtstofflampe **1** mit einem rohrformigen Kolben **2** mit Sockelteilen **3**. im Innern des Kolbens sind zwei Elektroden **4** einander gegenüberliegend angebracht. Die Fullung weist Hg auf, in Niederdruck-Technik. An der Innenwand des Kolbens ist Leuchtstoff **5** angebracht. Es handelt sich beispielsweise um eine Mischung aus Halophosphat und Dreibanden-Leuchtstoff. insbesondere wird dabei als Komponente BAM für die blaue Emission ein Leuchtstoff verwendet, der mittels Trennschnitt-Technik stabilisiert ist. Dabei ist dem aus Recycling-Konzentrat gewonnen Eu als Stabilisator La, Gd und Y beigefugt. Stochiometrisch handelt es sich bei dem stabilisierten BAM um Ba1-x-yMgAl10O17:EuxSTy, mit ST als Stabilisator, wobei ST eine Mischung inerter Selten-Erd-Elemente wie La, Gd. Y allein oder in Kombination ist. Die konkrete Zusammensetzung kann insbesondere vom verwendeten Abfallmaterial abhangen. Der Index y ist dabei erheblich kleiner als der Index x, bevorzugt ist y zwischen 100 und 500 ppm.

[0138] Der stabilisierte Leuchtstoff kann auch für andere Lichtquellen wie beispielsweise LED-Lampen oder für Substrate, die als Konversionselemente Lichtquellen vorgeschaltet werden, verwendet werden.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- EP 2027591 A [**0004**, **0099**]
- DE 19918793 A [**0005**, **0122**]
- WO 2002/35577 [**0006**]
- DE 1769005 A [**0082**]

Patentansprüche

1. Verfahren zum Wiedergewinnen von Seltenen Erden aus Lampen-Abfällen, die mehrere Leuchtstoffe enthalten, die Selten-Erd-Elemente aufweisen, wobei ein Schritt der Separation von Seltenen Erden durchgefuhrt wird, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Separation mittels zumindest einem der folgenden Verfahren durchgeführt wird, wobei mindestens ein Trennschritt durchgeführt wird:
– Anwendung von Kolonnen;
– Anwendung von Mixer-Settler;
– Anwendung von Ionenchromatographie.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass anschließend ein Schritt der Selten-Erd-Vorproduktherstellung durchgefuhrt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass eine begrenzte Anzahl verschiedener Selten-Erd-Elemente in den Abfällen in nennenswerter Konzentration vorhanden ist.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass nur ein erster Teil der in begrenzter Auswahl vorhandene Selten-Erd-Elemente fur die Vorproduktherstellung erforderlich ist, wahrend ein zweiter Teil dafur inert ist.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Trennschritt so durchgefuhrt wird, dass ein für das gewünschte Vorprodukt erforderliches Selten-Erd-Element zusammen mit einem dafür inerten Selten-Erd-Element abgetrennt wird, insbesondere unter Beachtung einer für das inerte Selten-Erd-Element geltenden Obergrenze der Konzentration.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil eines einzelnen inerten Elements maximal 500 ppm verglichen mit dem erforderlichen Element ist.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein wesentlicher Teil, insbesondere mehr als 60 Gew.-%, der Leuchtstoffe Halophosphate und Selten Erd -Leuchtstoffe sind.

8. Verfahren nach Anspruch 7, gekennzeichnet durch die Abfolge folgender Verfahrensschritte:
a) ggf. mechanisches Abtrennen von Grobanteilen;
b) ggf. Abtrennen von Halophosphaten;
c) Extraktion von in Säuren löslichen SE-Leuchtstoffen;
d) Aufschluss der verbleibenden SE-haltigen Komponenten;
e) Fällung von Seltenen Erden;
f) Separation von Seltenen Erden.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Schritt c) mindestens einen der folgenden Schritte in beliebiger Reihenfolge umfasst:
c1) Extraktion von in Säuren leichtlöslichen SE-Leuchtstoffen;
c2) Extraktion von in Sauren schwerlöslichen SE-Leuchtstoffen.

10. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Schritt a) mindestens eine Siebung umfasst mit einer Maschenweite, die höchstens bei 25 µm liegt.

11. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Schritt b) durch Kaltes oder Heißes Laugen erfolgt.

12. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Schritt c1) in Salzsäure und/oder Schwefelsäure erfolgt, bevorzugt bei 60 bis 90°C.

13. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Schritt c2) als saurer oder alkalischer Aufschluss ausgeführt wird.

14. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Schritt d) als alkalischer oder saurer Aufschluss ausgefuhrt wird.

15. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass im Schritt e) die Seltenen Erden gefällt werden, und zwar entweder mit Oxalsaurelösung oder mit Ammoniak.

16. Leuchtstoff, der nach einem der vorhergehenden Anspruche hergestellt ist.

17. Leuchtstoff nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass er mindestens ein funktionales Selten-Erd-Element als Aktivator und zumindest ein inertes Selten-Erd-Element als Stabilisierungsmittel enthält.

18. Leuchtstoff nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil des Stabilisierungsmittels im Bereich 100 bis 500 ppm, relativ zum funktionalen Selten-Erd-Element, liegt.

19. Lichtquelle mit einer primaren Lichtquelle und einem zumindest die Strahlung der primären Lichtquelle teilweise konvertierenden Leuchtstoff nach Anspruch 17 oder 18.

20. Lichtquelle nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Lichtquelle eine Leuchtstofflampe, insbesondere mit Dreibanden-Leuchtstoffen, ist.

Es folgen 7 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

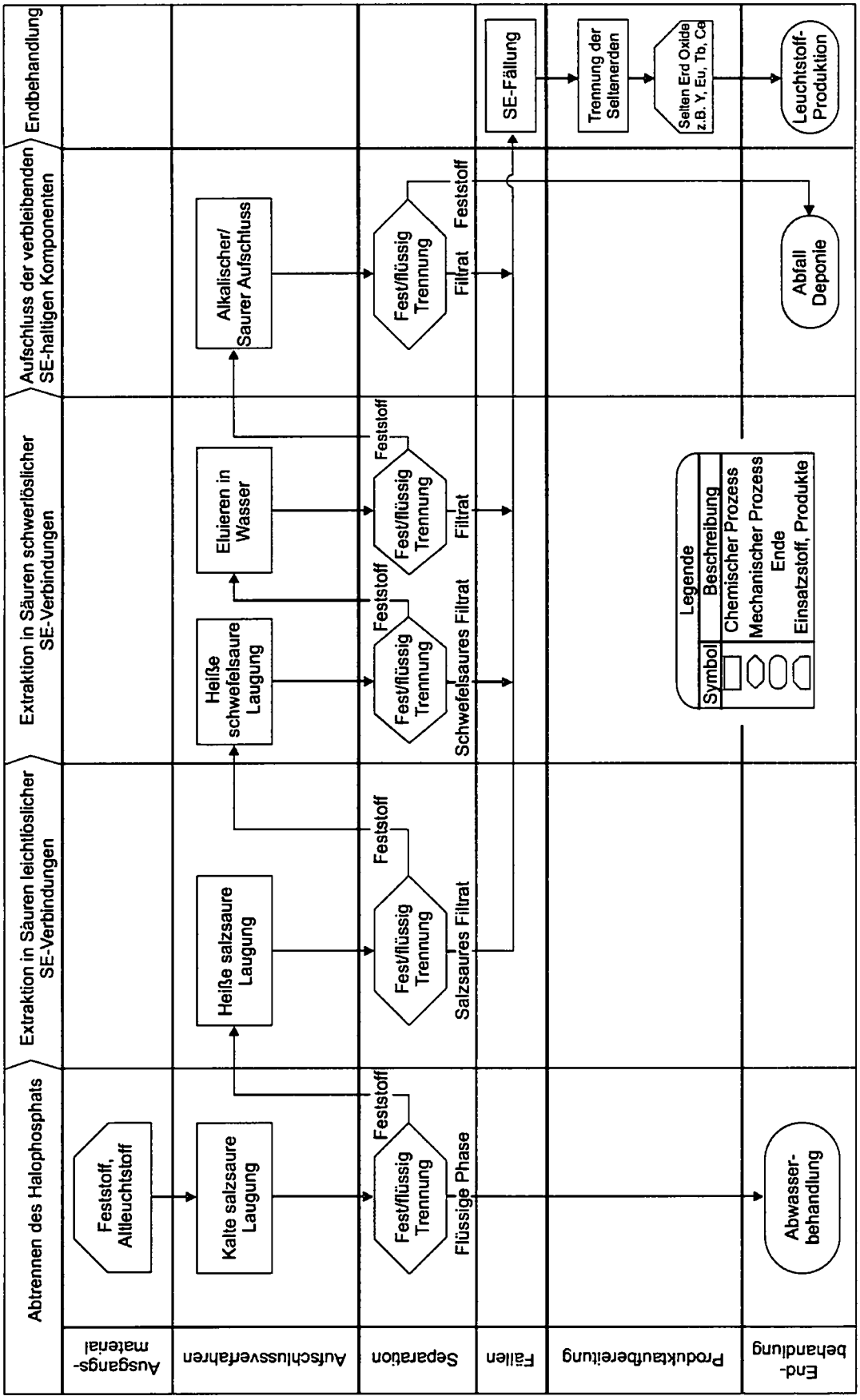


FIG 1

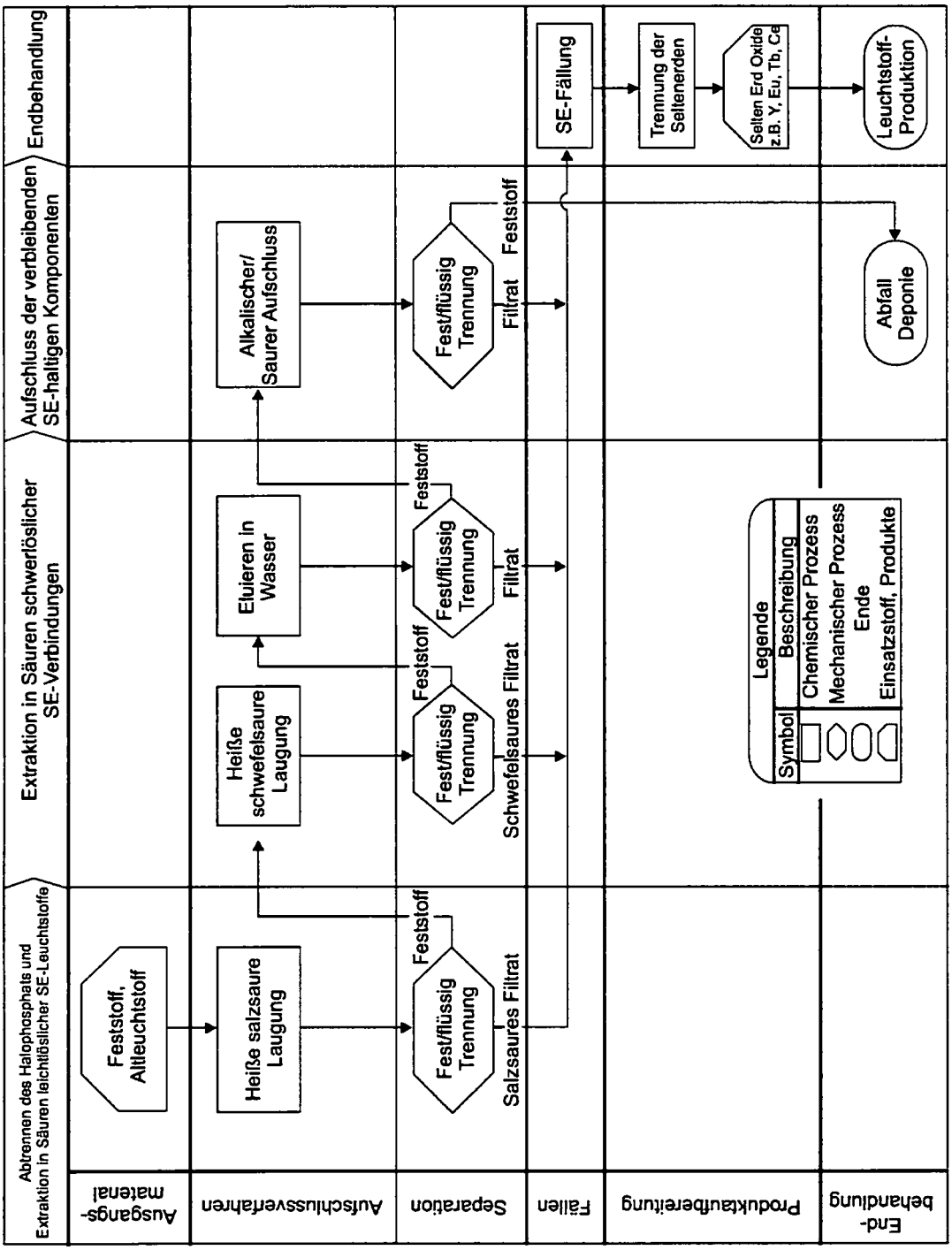

Abtrennen des Halophosphats und Extraktion in Säuren leichtlöslicher SE-Leuchtstoffe
Extraktion in Säuren schwerlöslicher SE-Verbindungen
Aufschluss der verbleibenden SE-haltigen Komponenten
Endbehandlung
Ausgangs-material
Aufschlussverfahren
Separation
Fällen
Produktaufbereitung
End-behandlung
Feststoff, Altleuchtstoff
Heiße salzsaure Laugung
Fest/flüssig Trennung
Feststoff
Salzsaures Filtrat
Heiße schwefelsaure Laugung
Fest/flüssig Trennung
Feststoff
Schwefelsaures Filtrat
Eluieren in Wasser
Fest/flüssig Trennung
Feststoff
Filtrat
Alkalischer/ Saurer Aufschluss
Fest/flüssig Trennung
Feststoff
Filtrat
SE-Fällung
Trennung der Seltenerden
Selten Erd Oxide z.B. Y, Eu, Tb, Ce
Leuchtstoff-Produktion
Abfall Deponie
Legende
Symbol
Beschreibung
Chemischer Prozess
Mechanischer Prozess
Ende
Einsatzstoff, Produkte

FIG 2

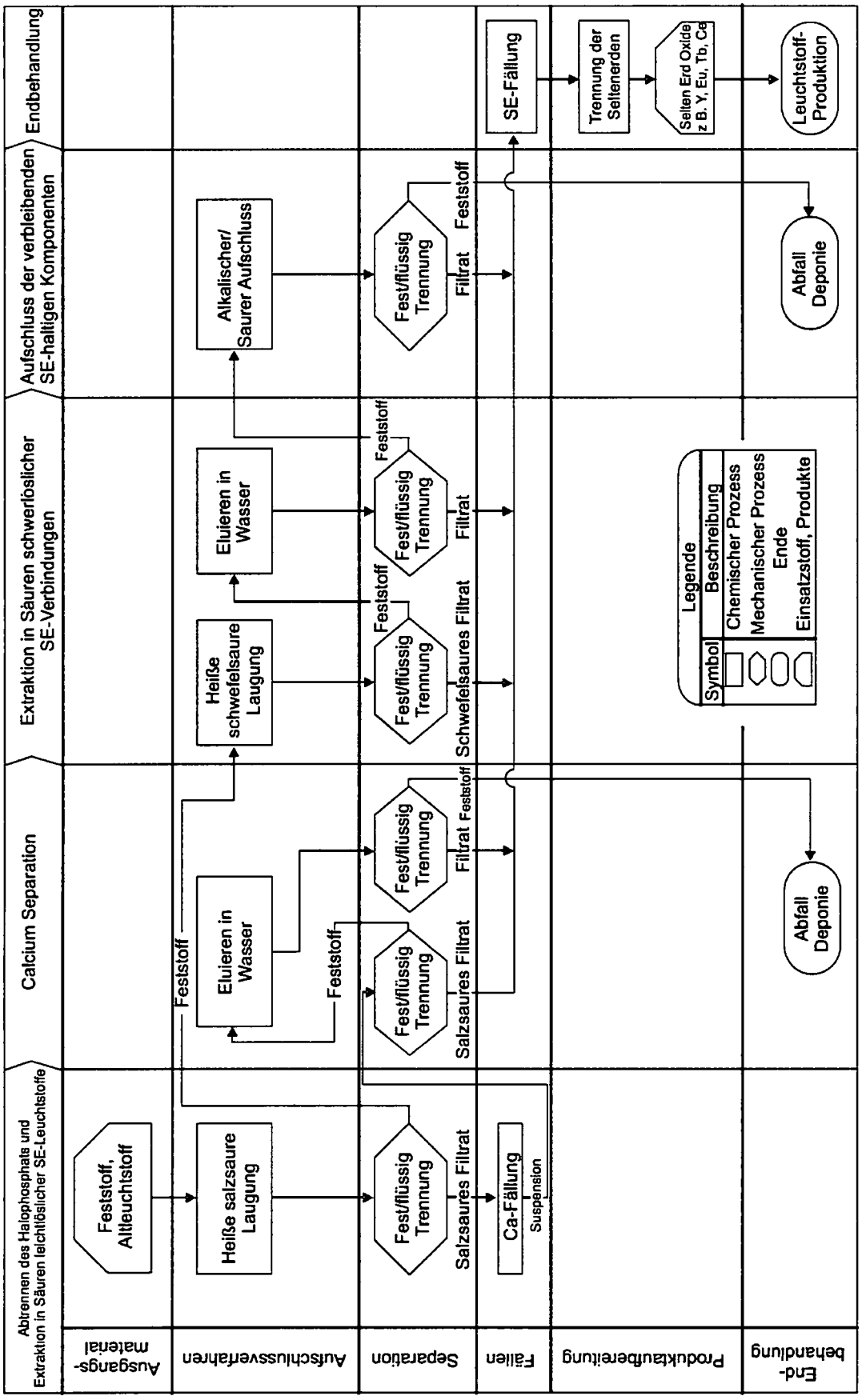

Abtrennen des Halophosphats und Extraktion in Säuren leichtlöslicher SE-Leuchtstoffe
Calcium Separation
Extraktion in Säuren schwerlöslicher SE-Verbindungen
Aufschluss der verbleibenden SE-haltigen Komponenten
Endbehandlung
Ausgangs-material
Aufschlussverfahren
Separation
Fällen
Produktaufbereitung
End-behandlung
Feststoff, Altleuchtstoff
Heiße salzsaure Laugung
Fest/flüssig Trennung
Salzsaures Filtrat
Ca-Fällung
Suspension
Feststoff
Eluieren in Wasser
Feststoff
Fest/flüssig Trennung
Filtrat Feststoff
Salzsaures Filtrat
Heiße schwefelsaure Laugung
Eluieren in Wasser
Alkalischer/ Saurer Aufschluss
Fest/flüssig Trennung
Feststoff
Filtrat
Fest/flüssig Trennung
Feststoff
Filtrat
Fest/flüssig Trennung
Feststoff
Filtrat
Schwefelsaures Filtrat
SE-Fällung
Trennung der Seltenerden
Selten Erd Oxide z.B. Y, Eu, Tb, Ce
Leuchtstoff-Produktion
Abfall Deponie
Abfall Deponie
Legende
Symbol
Beschreibung
Chemischer Prozess
Mechanischer Prozess
Ende
Einsatzstoff, Produkte

FIG 3

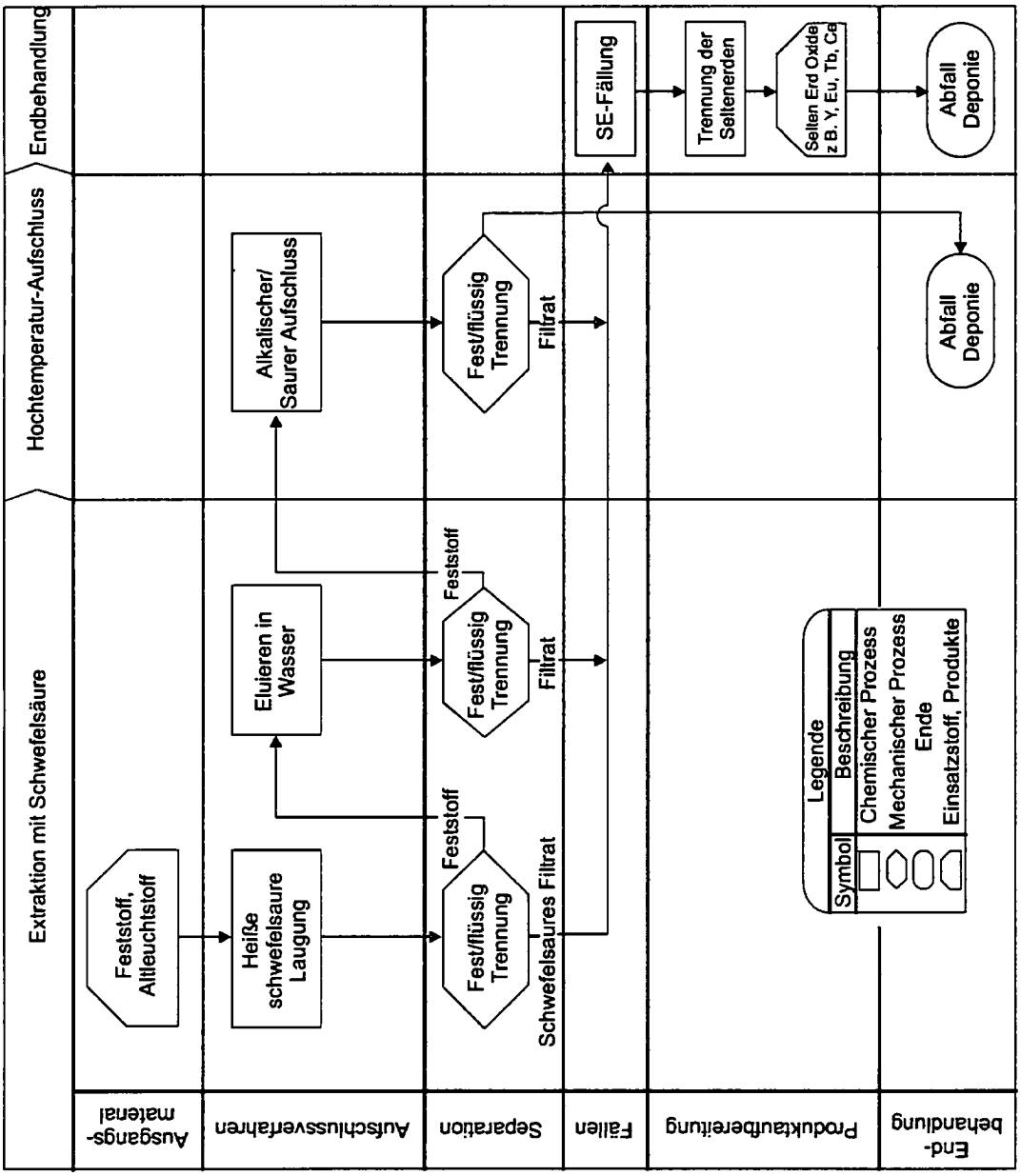

Extraktion mit Schwefelsäure
Hochtemperatur-Aufschluss
Endbehandlung
Ausgangs-material
Aufschlussverfahren
Separation
Fällen
Produktaufbereitung
End-behandlung
Feststoff, Altleuchtstoff
Heiße schwefelsaure Laugung
Eluieren in Wasser
Alkalischer/ Saurer Aufschluss
Fest/flüssig Trennung
Fest/flüssig Trennung
Fest/flüssig Trennung
Feststoff
Feststoff
Filtrat
Filtrat
Schwefelsaures Filtrat
SE-Fällung
Trennung der Seltenerden
Seltene Erd Oxide z.B. Y, Eu, Tb, Ca
Abfall Deponie
Abfall Deponie
Legende
Symbol
Beschreibung
Chemischer Prozess
Mechanischer Prozess
Ende
Einsatzstoff, Produkte

FIG 4

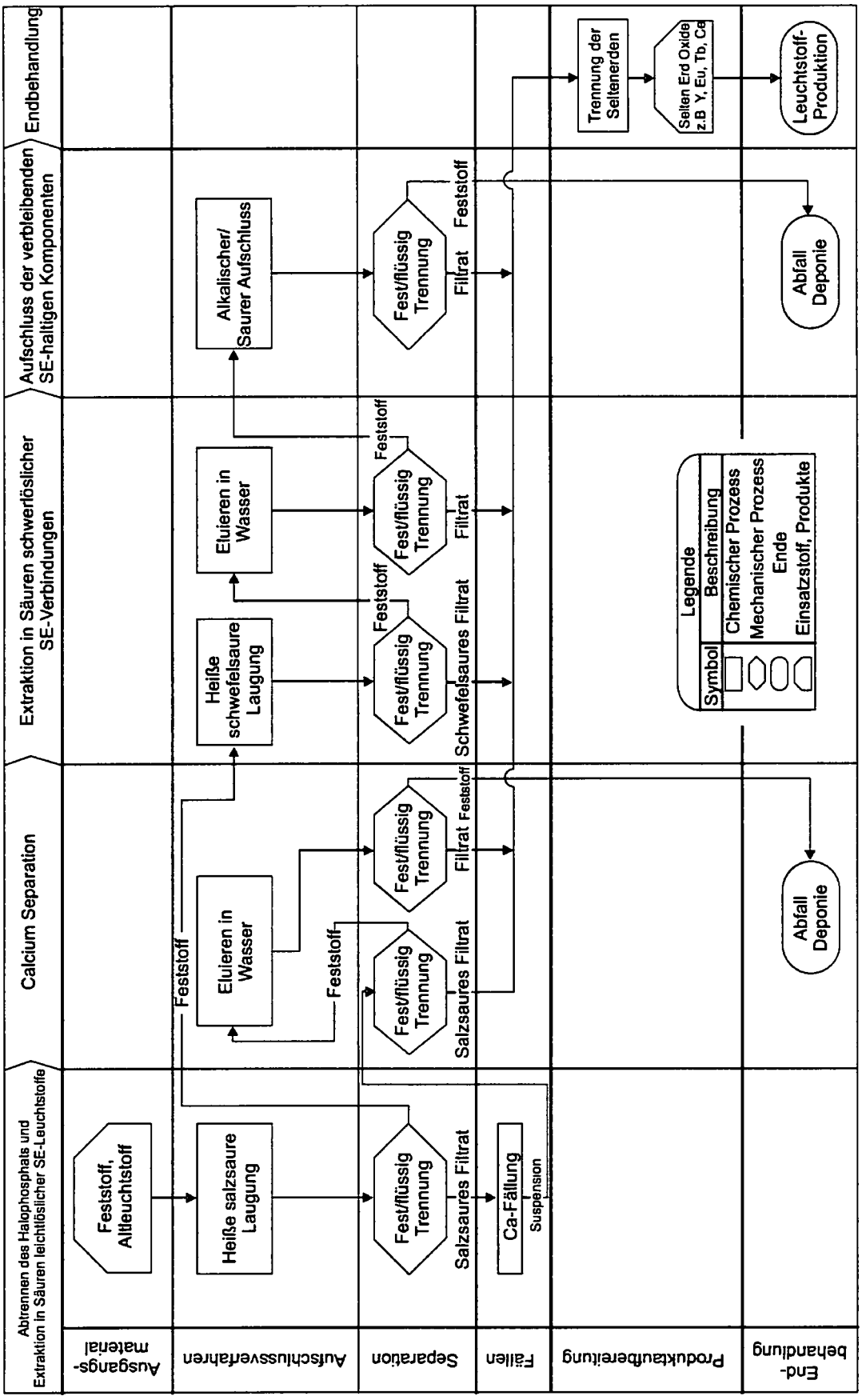

Abtrennen des Halophosphats und Extraktion in Säuren leichtlöslicher SE-Leuchtstoffe
Calcium Separation
Extraktion in Säuren schwerlöslicher SE-Verbindungen
Aufschluss der verbleibenden SE-haltigen Komponenten
Endbehandlung
Ausgangs-material
Aufschlussverfahren
Separation
Fällen
Produktaufbereitung
End-behandlung
Feststoff, Altleuchtstoff
Heiße salzsaure Laugung
Fest/flüssig Trennung
Salzsaures Filtrat
Ca-Fällung
Suspension
Feststoff
Eluieren in Wasser
Heiße schwefelsaure Laugung
Alkalischer/ Saurer Aufschluss
Schwefelsaures Filtrat
Filtrat
Abfall Deponie
Trennung der Seltenerden
Selten Erd Oxide z.B Y, Eu, Tb, Ce
Leuchtstoff-Produktion
Legende
Symbol
Beschreibung
Chemischer Prozess
Mechanischer Prozess
Ende
Einsatzstoff, Produkte

FIG 5

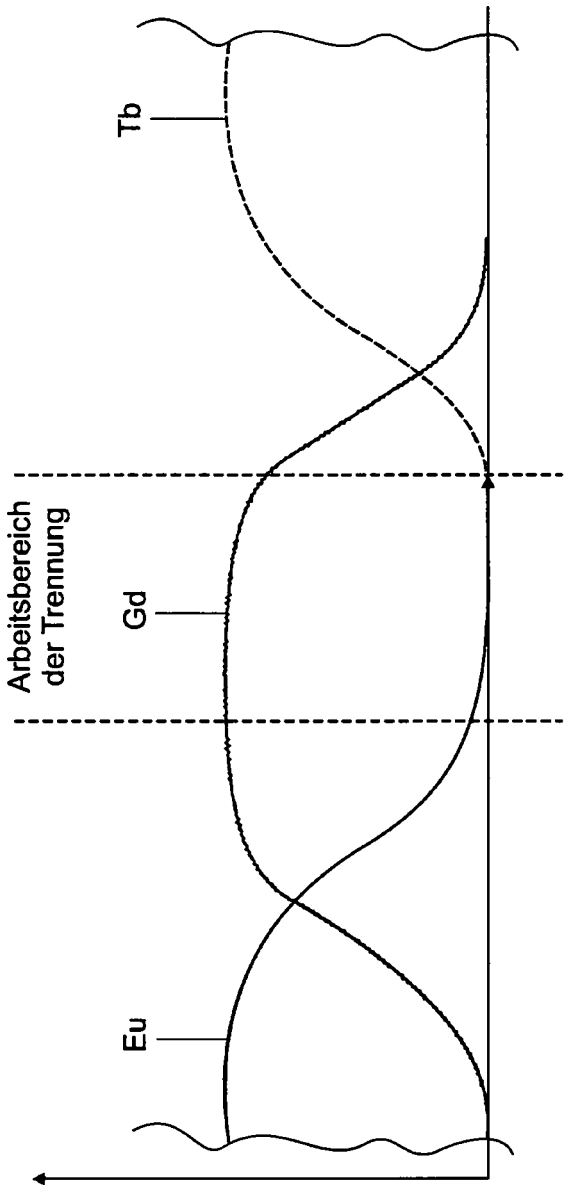


FIG 6

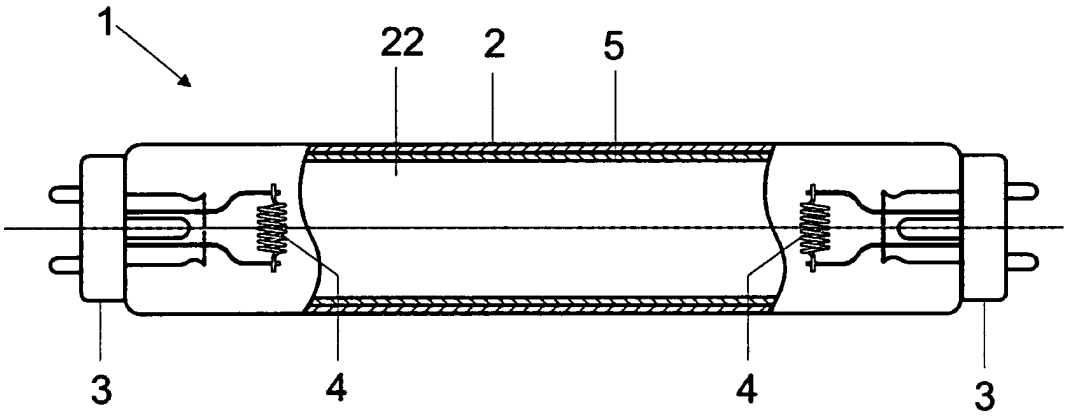


FIG 7