



Montanuniversität Leoben - University of Leoben

Department Metallurgie - Department of Metallurgy

Nichteisenmetallurgie - Nonferrous Metallurgy



# Diplomarbeit

Thema:

## **Alkalischer Schmelzaufschluss von Leuchtstofffraktionen zur Wiedergewinnung Seltener Erden**



Ersteller:

Gernot Gstettner

Betreuer:

Dipl.-Ing. Dr.mont. Alexander Poscher

Priv.-Doz. Dipl.-Ing. Dr.mont. Stefan Luidold

Leoben, Oktober 2015

## **Eidesstattliche Erklärung**

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Diplomarbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den verwendeten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche erkenntlich gemacht habe.

## **Affidavit**

I declare in lieu of oath, that I wrote this thesis and performed the associated research myself, using only literature cited in this volume.

---

Datum

---

Unterschrift

## Danksagung

Zu Beginn möchte ich mich beim Lehrstuhl für Nichteisenmetallurgie der Montanuniversität Leoben und dessen Vorsitzenden, Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Helmut Antrekowitsch, für die Ermöglichung dieser Arbeit bedanken.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dipl.-Ing. Dr.mont. Alexander Poscher für seine Hilfsbereitschaft sowie für die Betreuung und Korrektur dieser Arbeit. Zudem möchte ich meinem zweiten Betreuer Herrn Priv.-Doz. Dipl.-Ing. Dr.mont. Stefan Luidold für seine wissenschaftliche Unterstützung meinen Dank aussprechen.

Den Kolleginnen und Kollegen der Montanuniversität gebührt auch ein großer Dank, da sie stets mit einem offenen Ohr für Probleme und netten Worten zur Stelle waren. An dieser Stelle möchte ich vor allem Hannes Gröbinger für seine aufrichtige und freundliche Art danken.

Fernab der Universität möchte ich mich ausdrücklich bei meiner Frau Julia Gstettner für ihre langjährige Unterstützung und Geduld sowie für unseren gemeinsamen Sohn David bedanken. Auch meinen Eltern Elfriede und Manfred Gstettner, sowie meinen Großmüttern Elfriede Wiesinger und Franziska Gstettner gilt ein besonderer Dank für die Unterstützung und Verwirklichung meines Studiums.

## Kurzfassung

Ein Verbot der Europäischen Union zum Verkauf sämtlicher Glühbirnen seit dem Jahr 2012 bedingte eine stark gestiegene Nachfrage an kompakten Leuchtstoffröhren mit einer möglichst ähnlichen Farbwiedergabe. Um dieses Ziel zu erreichen, ist die gezielte Verwendung an Seltenen Erden von großer Bedeutung. Darüber hinaus zeigt die EU mit dem Einsatz von Recyclingquoten einen wichtigen Schritt zu einer Minderung der Abhängigkeit von Produzenten der „kritischen Rohstoffe“. Die Marktdominanz Chinas und ein stetig wachsendes Bewusstsein zur Wiederaufbereitung führen zu einem Bedarf an neuen und effizienteren Recyclingverfahren. Aktuell werden etwa ein Prozent der entsorgten Leuchtmittel wiederaufbereitet. Der restliche Anteil wird einer Deponierung zugeführt.

Die vorliegende Diplomarbeit befasst sich mit der Überführung Seltener Erden aus einem unbehandelten Leuchtstaub in eine wässrige Lösung. Die Verfahrensschritte umfassen einen alkalischen Schmelzaufschluss, das Auswaschen von Alkalien mittels destillierten Wassers und eine anschließende Laugung mit Salzsäure. Unter Verwendung unterschiedlicher Salze und Parametern wird eine möglichst effiziente Kombination ermittelt.

## Abstract

The ban on selling light bulbs by the European Union since 2012 caused a sharp increase in demand for compact fluorescent lamps, which emit light with similar colour temperature. This can be achieved by use of rare earth elements. With the application of recycling rates, the EU has committed an important step towards a reduction of dependence on producers of “critical raw materials”. The current market dominance of China and a growing awareness for recycling lead to a demand for new and more efficient recycling processes. Currently about one percent of the discarded fluorescent lamps are recycled. The remaining share is used in landfill.

The present thesis deals with the transfer of rare earths from untreated tricolor phosphors into a solution, using an alkaline fusion and subsequent leaching stages with distilled water, to reduce alkaline agents, and 21 % hydrochloric acid. To determine the most efficient combination different salts and variable parameters are used.

---

## Inhaltsverzeichnis

|           |   |           |
|-----------|---|-----------|
| <b>1.</b> | <b>SELTENE ERDEN</b> .....  | <b>7</b>  |
| 1.1       | Nachfrage und Preisentwicklung.....   | 9         |
| 1.2       | Bergbau und Erze.....   | 10        |
| 1.3       | Raffination .....   | 12        |
| <b>2.</b> | <b>KRITISCHE ROHSTOFFE</b> .....  | <b>13</b> |
| 2.1       | Mögliche Einflüsse auf kritische Rohstoffe .....                                | 16        |
| 2.2       | Ausblick auf die Marktentwicklung .....   | 19        |
| 2.3       | Anwendungsgebiete .....   | 22        |
| <b>3.</b> | <b>LEUCHTSTOFFE</b> .....   | <b>25</b> |
| 3.1       | Zusammensetzung .....   | 25        |
| 3.2       | Aufbereitung von Leuchtstoffen .....  | 25        |
| <b>4.</b> | <b>LITERATURAUSWERTUNG ZU RECYCLINGVERFAHREN</b> .....                          | <b>28</b> |
| 4.1       | Laugungsverfahren.....  | 28        |
| 4.2       | Schmelzaufschluss.....  | 33        |
| <b>5.</b> | <b>VERSUCHSDURCHFÜHRUNG</b> .....   | <b>35</b> |
| 5.1       | Ausgangsmaterial.....   | 35        |
| 5.2       | Vorversuche .....   | 35        |
| 5.3       | Hauptversuchsreihe mit NaOH .....   | 46        |
| 5.4       | Hauptversuchsreihe mit Natriumkarbonat .....                                    | 54        |
| 5.5       | Hauptversuchsreihe mit eutektischer Zusammen-<br>setzung aus NaOH und KOH ..... | 55        |
| 5.6       | Zusätzlich Kontrollversuche .....   | 59        |
| <b>6.</b> | <b>ERGEBNISSE</b> .....   | <b>61</b> |
| 6.1       | Masseverlust während dem Schmelzaufschluss.....                                 | 61        |
| 6.2       | Ausbringung .....   | 63        |
| <b>7.</b> | <b>SCHLUSSFOLGERUNGEN</b> .....   | <b>71</b> |

|            |  |           |
|------------|--|-----------|
| 7.1        | Schmelzaufschluss mit Natriumhydroxid.....                             | 71        |
| 7.2        | Schmelzaufschluss mit eutektischer Mischung aus NaOH und KOH .....     | 72        |
| 7.3        | Schmelzaufschluss mit Natriumkarbonat .....                            | 72        |
| 7.4        | Gegenüberstellung unterschiedlicher Leuchtstoff-zusammensetzungen..... | 73        |
| <b>8.</b>  | <b>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....</b>                               | <b>74</b> |
| <b>9.</b>  | <b>LITERATURVERZEICHNIS.....</b>                                       | <b>75</b> |
| <b>10.</b> | <b>TABELLEN- UND ABBILDUNGSVERZEICHNIS .....</b>                       | <b>78</b> |
| <b>11.</b> | <b>ANHANG.....</b>   | <b>81</b> |

# 1. Seltene Erden

Der Begriff Seltene Erden (SE) beschreibt die Gruppe der Lanthaniden sowie Yttrium und Scandium. Diese lassen sich mit Ausnahme von Scandium in die Gruppen der Leichten (LSE) und Schweren Seltenen Erden (SSE) unterteilen (siehe Tabelle 1-1). Die Gliederung ist nicht festgeschrieben und kann je nach Betrachtungskriterium auch unterschiedlich ausfallen [1].

Der Name „Seltene Erden“ bezieht sich nicht auf die geringe Verfügbarkeit oder ein seltenes Vorkommen. Diese Elemente sind verhältnismäßig gleichmäßig in der Erdkruste verteilt, jedoch sind Ablagerungen in hoher Konzentration selten zu finden. So kommt z.B. Cer so häufig vor wie Kupfer oder Zink, Lanthan ähnlich oft wie Blei und Europium. Die SE sind in über 250 verschiedenen Mineralien gebunden. Zur Zeit erweisen sich Bastnäsit, Monazit, Xenotim und Ionenaustauscher-Tone als die wirtschaftlich rentablen Vertreter [1–3].

Tabelle 1-1: Einteilung der Seltenen Erden nach Jordens et al. [4]

| Leichte SE | Schwere SE |
|------------|------------|
| Lanthan    | Yttrium    |
| Cer        | Gadolinium |
| Praseodym  | Terbium    |
| Neodym     | Dysprosium |
| Promethium | Holmium    |
| Samarium   | Erbium     |
| Europium   | Thulium    |
|            | Ytterbium  |
|            | Lutetium   |

Eine Eigenheit der SE zeigt das Periodensystem, denn mit steigender Zahl der Nukleonen nimmt der Atomradius ab. Dies wird als Lanthanidenkontraktion bezeichnet, welche viele chemische Eigenschaften der Elemente begründet. Die Abbildung 1-1 zeigt die Gegenüberstellung der Atomnummer zum Ionenradius. Das erklärt auch die Zuordnung von Yttrium zu den Schweren Seltenen Erden [1,4].

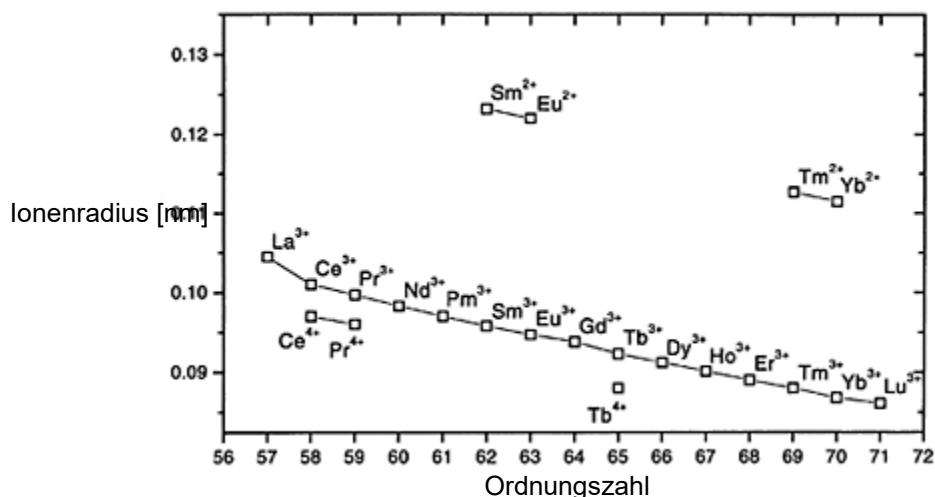


Abbildung 1-1: Abnahme der Ionenradien mit steigender Ordnungszahl, Lanthanidenkontraktion [1]

Zudem hat der unterschiedliche Ionenradius einen starken Einfluss auf die chemisch-physikalischen Eigenschaften. Er bestimmt die relative Löslichkeit von Salzen, wie leicht sie sich unter Hitze zersetzen, wie hoch die Löslichkeit der Kationen in wässriger Lösung und die Stabilität von komplexen Ionen ist. Je größer der Ionenradius, desto geringer fällt die Anziehungskraft zwischen Kationen und Anionen bzw. Elektronen aus. Diese Unterschiede bilden die Basis für die Entwicklung verschiedenster Trennprozesse wie z.B. die selektive Kristallisation, selektive Zersetzung der Nitrate, Ionentauscher sowie die heute etablierte Solventextraktion [1,5,6].

Wegen der stark negativen freien Standardbildungsenthalpie der Seltene-Erd-Oxide formen diese Elemente sehr stabile Oxide. Dies hat auch zur Folge, dass die SE in metallischer Form den Großteil der Feuerfestmaterialien in einem Tiegel reduzieren können. Darüber hinaus zeigen sie eine hohe Affinität zu Stickstoff. So kann zum Beispiel Cer bei 750 °C bis zu 0,3 Gew.-% aufnehmen [1].

Bei Temperaturen von 400 bis 600 °C findet eine Reaktion mit Wasserstoff statt und Hydride können entstehen. Yttrium besitzt dabei die größte Löslichkeit für Wasserstoff, während sich die anderen Hydride bei tieferen Temperaturen wieder zersetzen und Wasserstoff freigeben. Als Karbonate sind sie hochschmelzend und bilden feste Verbindungen mit Sauerstoff und Stickstoff [1].

Sämtliche Seltene Erden lassen sich in leicht verdünnten Mineralsäuren lösen, wodurch es zur Freisetzung von Wasserstoff kommt. Treten sie in Kontakt mit Flusssäure, bildet sich eine inerte Schutzschicht aus  $\text{SEF}_3$ , welche beispielsweise eine Abtrennung des Tantals von Seltene Erden ermöglicht [1].



## 1.1 Nachfrage und Preisentwicklung

Vor dem Jahr 2009 konnte der Preis für Seltene Erden für 40 Jahre im Durchschnitt als annähernd konstant bei \$ 5.000 bis \$ 10.000 pro Tonne betrachtet werden. Die Preise stiegen jedoch dramatisch an als China 2009 Exportquoten einführt und erreichte um 2011 ein Maximum. Mittlerweile sind die Werte wieder auf ein früheres Niveau gesunken. Zudem wollte China einen Vorrat dieser Metalle anlegen. Desweiteren beeinflussten sie eine Preisentwicklung durch Steuern und Ausfuhrgenehmigungen. Für SE-Exporte aus der Volksrepublik wurden im Jahr 2009 Ausfuhrzölle in der Höhe von 20 % bei SE-Legierungen eingehoben [2].

Seit Jänner 2015 folgte China dem Schiedsspruch der Welthandelsorganisation (WTO) und hob die Exportquoten auf. Eine Klage wurde von den Vereinigten Staaten Amerikas, der EU und Japans eingebracht, da diese Quoten den chinesischen Unternehmen Wettbewerbsvorteile bescherten [7].

Die Abbildung 1-2 zeigt den Preisverlauf für Seltene Erden von 1960 bis 2013.

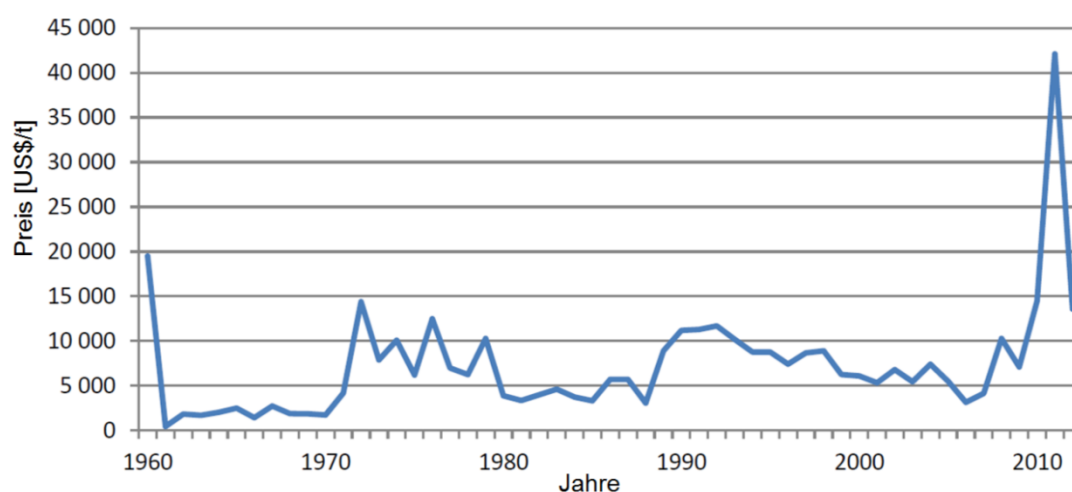


Abbildung 1-2: Preisverlauf für Selten-Erd-Elemente [2]

Südkorea stuft Seltene Erden als strategisch kritische Elemente ein und legt einen Vorrat an, welcher eine Unabhängigkeit von 60 Tage gewährleisten soll [2]. Die Tabelle 1-2 gibt einen Überblick von der schlechten Verfügbarkeit und das uneinheitliche Vorkommen bestimmter Elemente der Seltenen Erden in 51 verschiedenen Lagerstätten.

Tabelle 1-2: Durchschnittliche Verteilung der Elemente aus 51 Lagerstätten [2]

| Leichte SEE | Gehalt | Schwere SEE | Gehalt | Schwere SEE | Gehalt |
|-------------|--------|-------------|--------|-------------|--------|
| Lanthan     | 24,9 % | Europium    | 0,3 %  | Erbium      | 0,5 %  |
| Cer         | 43,2 % | Gadolinium  | 1,4 %  | Thulium     | 0,1 %  |
| Praseodym   | 4,6 %  | Terbium     | 0,2 %  | Ytterbium   | 0,4 %  |
| Neodym      | 16,2 % | Dysprosium  | 0,9 %  | Lutetium    | 0,1 %  |

|          |       |         |       |         |       |
|----------|-------|---------|-------|---------|-------|
| Samarium | 2,2 % | Holmium | 0,2 % | Yttrium | 4,9 % |
|----------|-------|---------|-------|---------|-------|

## 1.2 Bergbau und Erze

In Abbildung 1-3 wird der Lebenszyklus einer Energiesparlampe von der Gewinnung der Seltene-Erd-Elemente bis zur Deponierung veranschaulicht. Die dunkle Farbgebung des Bergbaus soll die außereuropäische Gewinnung hervorheben, während eine Fertigstellung innerhalb der EU folgt [2].



Abbildung 1-3: Flussdiagramm zum Lebenszyklus von Leuchtmitteln mit SEE [2]

Der Abbau und die Raffination von Seltenen Erden bringen oftmals eine starke Belastung der Umwelt mit sich. Durch die Laugung von Schwermetallen und teils radioaktiven Nebenprodukten, welche durch das Fehlen von Absatzmärkten deponiert werden müssen, können diese bei schlechten Sicherheitsstandards in das Grundwasser bzw. in landwirtschaftliche Flächen einsickern. Zusätzlich wird bei der Laugung eine große Menge an Wasser verwendet und stark kontaminiert [3].

Die Marktdominanz für Seltene Erden lag 2011 bei China mit 95 %. Im Jahr 2012 haben die Vereinigten Staaten die „Mountain Pass“-Lagerstätte wiedereröffnet, um eine größere Unabhängigkeit zu erreichen. Im selben Jahr wurden die weltweiten Reserven der Seltenen Erden durch eine geologische Studie der USA auf 110 Millionen Tonnen geschätzt, wobei die Hälfte davon auf China entfällt. Auf Grund aktuell gestiegener Explorationsaktivitäten kann diese Annahme jedoch als überholt betrachtet werden [2].

Die Tabelle 1-3 gibt eine Übersicht über die Weltproduktion und die bekannten Reserven.

Tabelle 1-3: Kapazitäten des Bergbaues und der Reserven für Seltenen Erden bezogen auf Länder [2]

| Land                    | Bergbau (in Tonnen, 2012) |        | Reserven (in Tonnen, 2012) |        |
|-------------------------|---------------------------|--------|----------------------------|--------|
| China                   | 95.000                    | 86,8 % | 55.000.000                 | 48,3 % |
| USA                     | 7.000                     | 6,4 %  | 13.000.000                 | 11,4 % |
| Australien              | 4.000                     | 3,7 %  | 1.600.000                  | 1,4 %  |
| Indien                  | 2.800                     | 2,6 %  | 3.100.000                  | 2,7 %  |
| Malaysia                | 350                       | 0,3 %  | 30.000                     | 0,0 %  |
| Brasilien               | 300                       | 0,3 %  | 36.000                     | 0,0 %  |
| Andere                  | Keine Daten               | -      | 41.000.000                 | 36,0 % |
| <b>Gesamtproduktion</b> | <b>110.000</b>            |        | <b>110.000.000</b>         |        |

Die größte Produktionsstätte für Seltene Erden befindet sich in der Inneren Mongolei (China) und ist ein Nebenprodukt der Eisenerzgewinnung. Für Schwere Seltene Erden liegt im Süden Chinas ein Vorkommen an Ionenaustauscher-Tonen vor. Auch in Australien (Dubbo) existiert eine Lagerstätte, welche einen signifikanten Anteil an Schweren SE aufweist. Die Größe dieser und anderer Reserven ist jedoch nicht ausreichend, um ein Defizit der Versorgung bis mindestens 2016 stark zu mindern [2].

Seltene Erden sind in mehreren Mineralien gebunden. Die einzig wirtschaftlich rentablen Erze beschränken sich auf Bastnäsit, Monazit, Xenotim und Ionenaustauschertone. In Abbildung 1-4 ist eine Übersicht der derzeit betriebenen und geplanten Lagerstätten zum Abbau von Seltenen Erden ersichtlich [4,8].

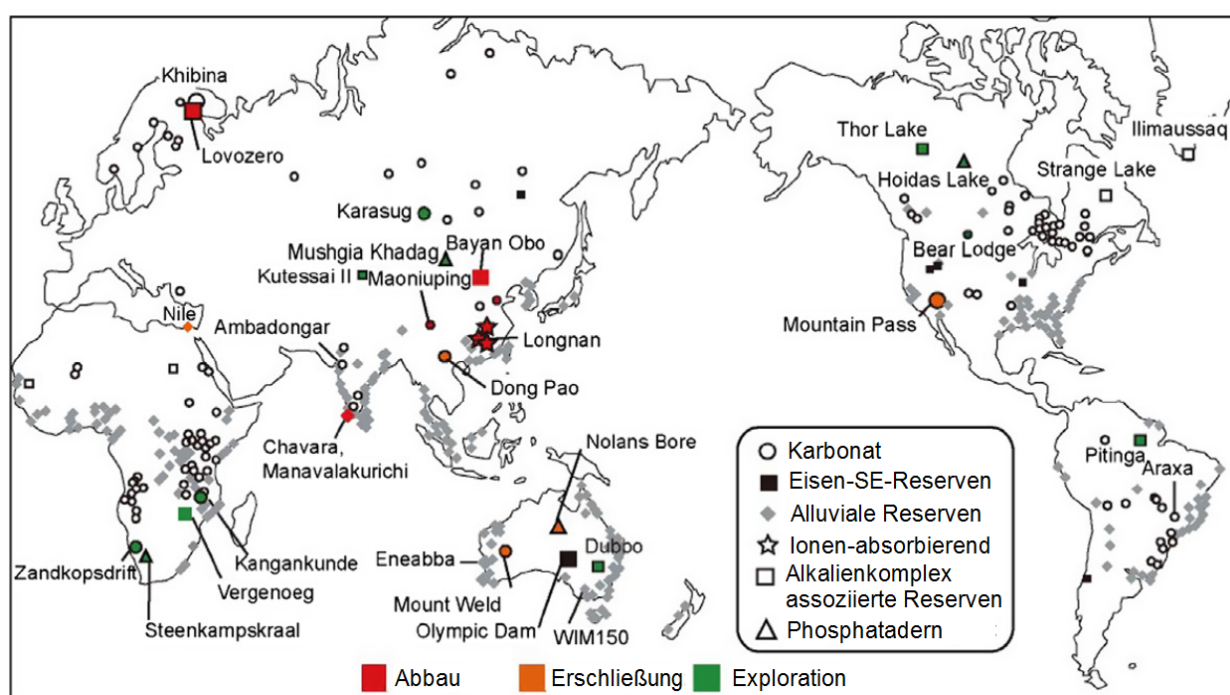


Abbildung 1-4: Übersicht der Lagerstätten zur SE-Gewinnung [4]

### 1.2.1 Bastnäsit

Bastnäsit,  $(\text{Ce,La,Pr})(\text{CO}_3)\text{F}$ , ist ein Fluor-Karbonatmineral mit einem Gehalt von ungefähr 70 % an Gesamt oxiden der Seltenen Erden (hauptsächlich Cer, Lanthan, Praseodym und Neodym). Durch die Entdeckung des weltgrößten Vorkommens, „Bayan Obo“ in China, und der „Mountain Pass“-Lagerstätte in den Vereinigten Staaten Amerikas hat dieses Erz innerhalb der letzten 50 Jahre Monazit als Quelle für Seltene Erden abgelöst. Bayan Obo wurde ursprünglich zur Eisengewinnung betrieben und war 2005 für 45 % der weltweiten SE-Produktion verantwortlich. Das Erz wird durch mehrere Schwerkraft- oder Magnetabscheider angereichert [1,4,9].

### 1.2.2 Monazit

Mit einem Gehalt von 70 % an Gesamtoxiden der Seltenen Erden (Total Rare Earth Oxide TREO) liegt Monazit als phosphatisches Mineral  $(\text{Ce, La...})\text{PO}_4$  vor. Hauptsächlich wird es als Geröll in Trümmerlagerstätten oder in Strandseifen gefunden und mittels Schwerkraft-, Magnet- und Elektroabscheider mit anschließender Flotation abgetrennt. Die Elemente sind ähnlich dem Bastnäsit hauptsächlich mit Cer, Lanthan, Praseodym und Neodym vertreten. Es befinden sich auch 4–12 Gew.-% Thorium und unterschiedliche Gehalte an Uran in diesem Mineral vergesellschaftet [1,4].

### 1.2.3 Xenotim

Bei einem geringeren Anteil von bis zu 67 % an TREO liegt Xenotim,  $\text{YPO}_4$ , als Yttrium-Phosphat-Mineral vor. Trotz ihres geringeren Gehalts ist es eine wichtige Ressource für Schwere Seltene Erden und wird meist neben Monazit mit 0,5 bis 5,0 % gefunden. Die Aufbereitung geschieht ähnlich diesem [1,4].

### 1.2.4 Ionenaustauscher-Tone

Als wichtige Quelle für Schwere Seltene Erden dienen Ionenaustauscher-Tone, welche bis zu 60 % aus Seltenen Erden der Yttrium-Gruppe bestehen. Das Erz entsteht durch Verwitterung von granitähnlichem Gestein oder Vulkangestein mit hohem Anteil an SE. Der lösliche Anteil kann daraufhin in Ton gebunden werden. Die Raffination findet ohne Vorbehandlung direkt über die Hydrometallurgie statt, da die Elemente als Ionen vorliegen [1,4].

### 1.2.5 Als Nebenprodukt

Einige Seltene Erden können als Nebenprodukt der Ilmenit-Produktion oder aus dem Kassiteritabbau in Südostasien gewonnen werden. In Kanada wurden sie neben der Extraktion von Uran produziert. Den größten Anteil als Nebenprodukt stellt die Eisenerzlagerstätte in Bayan Obo, China [1].

## 1.3 Raffination

Die Erze der Seltenen Erden benötigen auf Grund ihrer unterschiedlichen Zusammensetzung verschiedenste Verfahren zur Raffination [1,4]:

- Selektive Oxidation/Reduktion
- Fraktionelle Kristallisation/Fällung
- Ionenaustausch oder Solventextraktion

## 2. Kritische Rohstoffe

Die Bezeichnung „kritische Rohstoffe“ umfasst jene Ressourcen, welchen eine starke ökonomische Bedeutung zukommt und für die kein freier bzw. fairer Zugang auf dem Weltmarkt sowie keine dauerhafte Versorgung aus Lagerstätten innerhalb Europas gesichert sind. Einen weiteren Einfluss bilden geringe Substitutions- und Recyclingmöglichkeiten [10].

Die Bewertung der wirtschaftlichen Bedeutung stellt eine komplexe Aufgabe dar. Sie umfasst neben der Datenfindung auch konzeptionelle und methodische Schwierigkeiten. Hierzu wird für jeden Rohstoff die gewichtete Summe der einzelnen europäischen industriellen Megasektoren (dieser enthält Industrie, Handel, Industriekonzerne, Dienstleistungswirtschaft, Finanzwesen und Tourismus) bestimmt und anschließend durch das gesamte BIP dividiert. Durch diese Methode werden der Einfluss des Marktvolumens und der Preis der einzelnen Rohstoffe vermieden [11].

Für die Bewertung des Versorgungsrisikos nimmt die politische Stabilität im Erzeugerland eine zentrale Rolle ein. Der Einfluss von sekundären Quellen und eine mögliche vollständige Substitution senken das Risiko [11].

Seit geraumer Zeit zeigt die Industrie der EU, der Vereinigten Staaten Amerikas und Japans eine wachsende Besorgnis zur Sicherung von kritischen Rohstoffe [4]. In Deutschland stiegen zwischen 2004 und 2008 der Import und der Verbrauch um 50 % [12].

In den entwickelnden Ländern führen teils politische Instabilitäten, der Einsatz restriktiver Handelspolitiken (Exportquoten/-zölle) sowie Spekulationen zu starken Preisschwankungen und Versorgungengpässen. Dies veranlasste die Europäische Kommission im Jahre 2010 eine Liste der kritischen Elemente aus 41 nicht-energetischen und nicht-landwirtschaftlichen Materialien zu erarbeiten. Im Jahr 2013 fand eine Überarbeitung dieses Berichts statt, wobei 54 Rohstoffe zur Bewertung kamen. Einzig Tantal wurde im Vergleich zur ersten Bewertung nicht mehr als kritischer Rohstoff eingestuft [2,10].

Die Reihung der kritischen Ressourcen erfolgt aus einer Kombination an hoher ökonomischer Bedeutung und großem Versorgungsrisiko, wobei die Versorgungssicherheit stärker gewichtet wird. Die Abbildung 2-1 veranschaulicht das jeweilige berechnete Versorgungsrisiko im Verhältnis zur ökonomischen Bedeutung. Dies gibt eine relative Reihung der Rohstoffe nach deren Kritikalität von links unten nach rechts oben. Die roten Linien markieren den Schwellenwert [10].

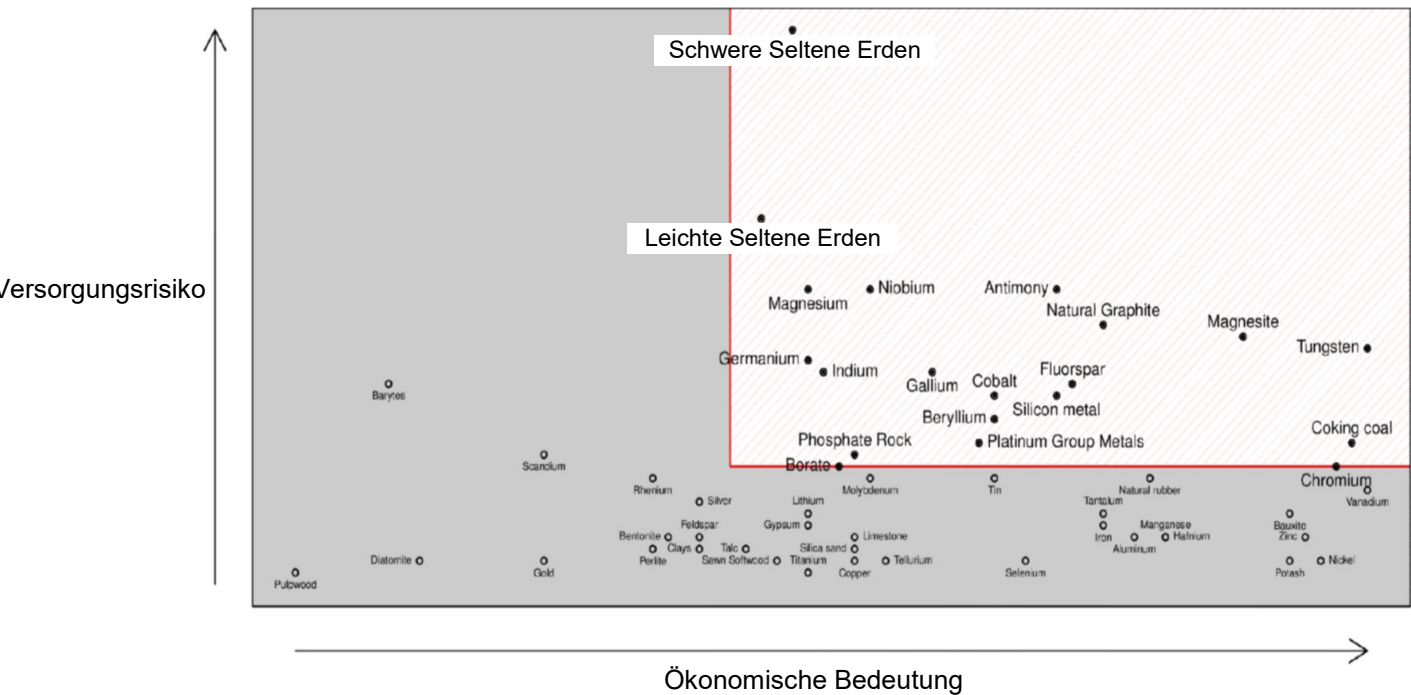


Abbildung 2-1: Grafische Darstellung der kritischen Rohstoffe für 2013 [10]

Europa hat mehrere charakterisierte bzw. erkundete Lagerstätten, welche jedoch auf Grund der bestehenden ökonomischen Verhältnisse und des regulatorischen Klimas, in Kombination mit zunehmender Flächenkonkurrenz, nur begrenzt nutzbar sind. Das führt zu einer starken Abhängigkeit von importierten Materialien [11].

In Abbildung 2-2 werden die maßgeblichen Exportländer aufgezeigt.



Abbildung 2-2: Wichtige Exportländer für kritische Rohstoffe [11]

Die Importraten von Drittländern werden in Tabelle 2-1 dargestellt. Aus diesen Staaten exportiert China den Großteil an kritischen Rohstoffen, welche in Tabelle 2-2 auszugsweise angeführt sind [2].

Tabelle 2-1: Exportländer und deren relativer Anteil an der globalen Produktion [2,11]

| Land       | Anzahl an Rohstoffen | Exportanteil | Land      | Anzahl an Rohstoffen | Exportanteil |
|------------|----------------------|--------------|-----------|----------------------|--------------|
| China      | 48                   | 30 %         | Südafrika | 26                   | 3,9 %        |
| USA        | 36                   | 10 %         | Chile     | 18                   | 3,4 %        |
| Russland   | 42                   | 4,9 %        | Kanada    | 30                   | 3,2 %        |
| Brasilien  | 36                   | 4,6 %        | Indien    | 30                   | 2,5 %        |
| Australien | 34                   | 4,0 %        | Türkei    | 25                   | 2,1 %        |

Tabelle 2-2: Anteil Chinas an der Weltproduktion kritischer Rohstoffe [11]

| Rohstoff   | Anteil an Weltproduktion [%] |
|------------|------------------------------|
| Schwere SE | 99                           |
| Leichte SE | 87                           |
| Antimon    | 87                           |
| Magnesium  | 86                           |
| Wolfram    | 85                           |
| Magnesit   | 69                           |

Die Selten-Erd-Elemente werden in der europäischen Studie als abiotische Stoffe bezeichnet. Diese umfassen Metalle und industrielle Mineralien. Im Gegensatz zum vorangegangenen Bericht aus dem Jahr 2010 fand eine Unterteilung der Seltenen Erden in Scandium, Schwere und Leichte Seltene Erden statt (siehe Tabelle 2-3) [11].

Eine Übersicht der kritischen Rohstoffe und deren Versorgungssicherheit ist in Tabelle 2-4 dargestellt.

Tabelle 2-3: Einteilung der Seltenen Erden im Vergleich zum ursprünglichen EU-Bericht [11]

| Report 2010   | Aktueller Report 2013 | Elemente  |
|---------------|-----------------------|---|
| Seltene Erden | Scandium              | Scandium  |
|               | Leichte Seltene Erden | Lanthan<br>Cer<br>Praseodym<br>Neodym<br>Samarium   |
|               | Schwere Seltene Erden | Europium<br>Gadolinium<br>Terbium<br>Dysprosium<br>Erbium<br>Yttrium<br>Andere (Holmium, Thulium,<br>Ytterbium, Lutetium) |

Tabelle 2-4: Ausblick über das Verhältnis von Angebot zu Nachfrage [4,11]

| Kritische Rohstoffe   | 2012                  | 2015                  | 2020                  |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Antimon               | Leichtes Defizit      | Starkes Defizit       | Starkes Defizit       |
| Borate                | Großer Überschuss     | Großer Überschuss     | Leichter Überschuss   |
| Chrom                 | Ausbalanciert         | Ausbalanciert         | Ausbalanciert         |
| Cobalt                | Leichter Überschuss   | Leichter Überschuss   | Leichter Überschuss   |
| Kokskohle             | Leichtes Defizit      | Leichtes Defizit      | Ausbalanciert         |
| Flussspat             | Ausbalanciert         | Großer Überschuss     | Leichter Überschuss   |
| Gallium               | Großer Überschuss     | Leichtes Defizit      | Leichter Überschuss   |
| Germanium             | Leichter Überschuss   | Ausbalanciert         | Ausbalanciert         |
| Indium                | Leichter Überschuss   | Leichtes Defizit      | Leichtes Defizit      |
| Magnesit              | Großer Überschuss     | Leichter Überschuss   | Ausbalanciert         |
| Magnesium             | Große Überkapazitäten | Große Überkapazitäten | Große Überkapazitäten |
| Natürlicher Graphit   | Leichter Überschuss   | Großer Überschuss     | Großer Überschuss     |
| Niob                  | Große Überkapazitäten | Große Überkapazitäten | Große Überkapazitäten |
| Phosphate             | Leichter Überschuss   | Leichter Überschuss   | Großer Überschuss     |
| Platingruppenmetalle  | Leichtes Defizit      | Leichtes Defizit      | Leichtes Defizit      |
| Leichte Seltene Erden | Großer Überschuss     | Großer Überschuss     | Großer Überschuss     |
| Schwere Seltene Erden | Starkes Defizit       | Ausbalanciert         | Leichtes Defizit      |
| Silizium              | Leichtes Defizit      | Ausbalanciert         | Ausbalanciert         |
| Wolfram               | Ausbalanciert         | Leichter Überschuss   | Ausbalanciert         |

Aufschlüsselung: ausbalanciert +/- 1 %; leicht < 10 %; groß > 10 %

## 2.1 Mögliche Einflüsse auf kritische Rohstoffe

Die möglichen Einflüsse auf die Kritikalität eines Elements lassen sich auf die Wertschöpfungskette beziehen. Diese besteht aus der Exploration, dem Abbau, der Raffination und der Endanwendung [10]. Die Abbildung 2-3 gibt eine Übersicht von den einzelnen Faktoren.

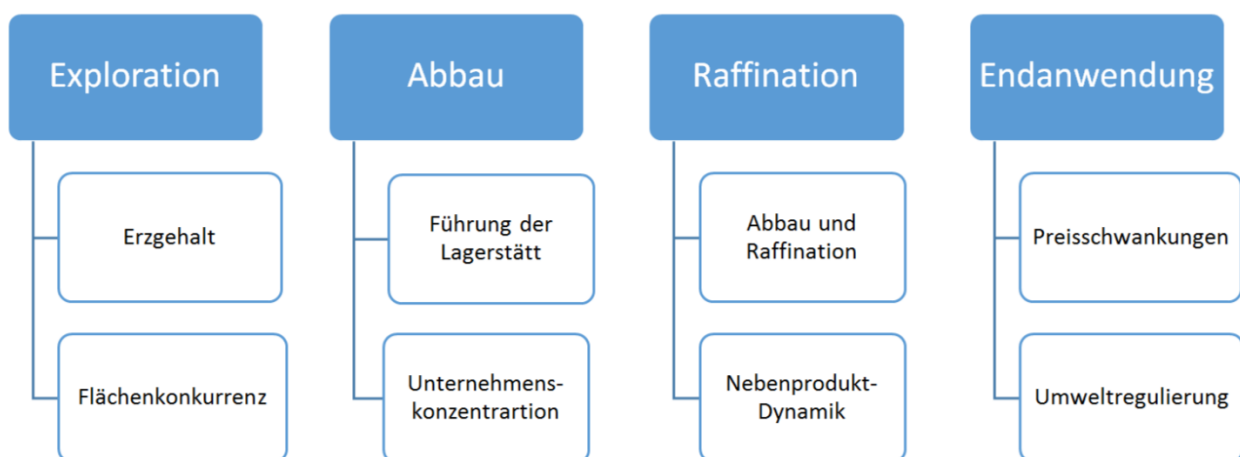


Abbildung 2-3: Mögliche Einflussfaktoren auf kritische Rohstoffe [10]

### 2.1.1 Exploration

Der Erzgehalt ist ein wichtiger Faktor, welcher den Abbau und die Raffination beeinflusst. Diese Daten können als Anhaltspunkt für die Auswirkungen auf die Umwelt- oder Raffinationskosten dienen, da ein geringerer Gehalt ein Mehrfaches an Energie, Wasser und



Chemikalien benötigt. Zudem spielen Nebenprodukte eine große Rolle. Teilweise entsteht durch Laugung von Schwermetallen oder radioaktiven Bestandteilen ein nichtverwertbarer Abfall, welcher einer sicheren, geregelten Deponierung zugeführt werden muss. Für den mittelfristigen Zeitraum der Betrachtung im Rahmen der Europäischen Union kann der Erzgehalt jedoch nicht als kritischer Aspekt gezählt werden [2,10].

Der Einfluss der Flächennutzung auf den Faktor eines kritischen Rohstoffs ist vom Grad des Wettbewerbs mit anderen Flächenbestimmungen abhängig. So schützt das Natura 2000 Projekt der EU gefährdete Spezies auf wirtschaftlich nutzbaren Flächen (siehe Abbildung 2-4). National gibt es Vereinbarungen zwischen den Naturschutzorganisationen und den Abbaugesellschaften. Diese Übereinkunft schließt einen Abbau von nicht-energetischen Rohstoffen in oder nahe den Schutzzonen nicht aus. Es verpflichten sich die Abbaunternehmen die Flächen zu rekultivieren, um wieder den ursprünglichen Zustand zu erlangen [10].

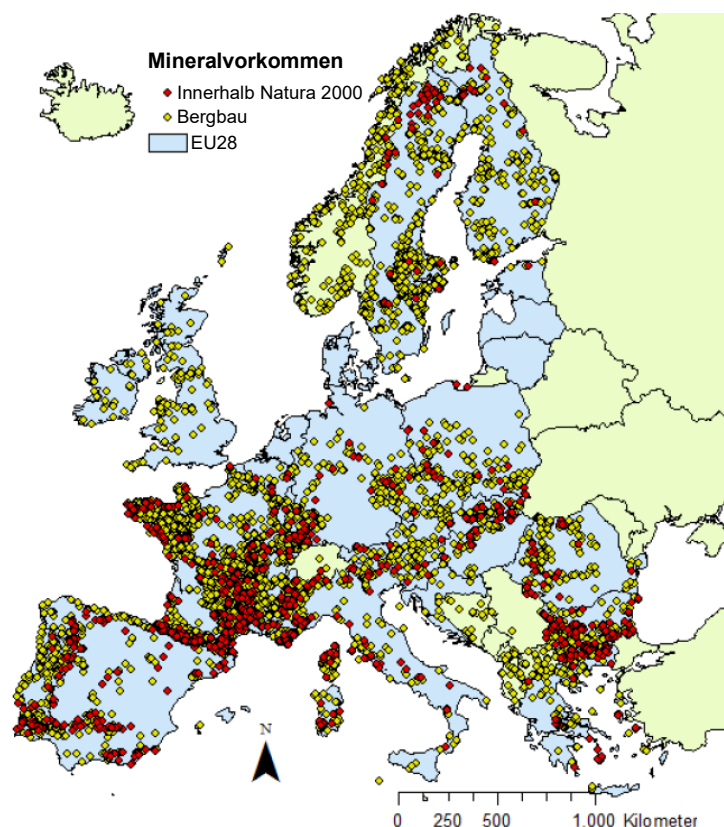


Abbildung 2-4: Übersicht über Schutzgebiete des Natura 2000 Projekts mit/ohne Bergbau [10]

Derzeit sind 85 der 1435 relevanten Lagerstätten innerhalb von Natura 2000 in Betrieb und weitere 24 sind in Entwicklung. Der aktive Großteil liegt in Polen und Bulgarien [10].

## 2.1.2 Abbau

Die politische Situation innerhalb des produzierenden Landes wird über die Führung der Lagerstätten beschrieben. Für die Untersuchung der kritischen Rohstoffe wird hierbei der „World Governance Index“ (WGI) verwendet, welcher sechs Kategorien umfasst [10]:

- Mitspracherecht und Verantwortlichkeit
- Politische Stabilität und Abwesenheit von Kriminalität
- Leistungsfähigkeit der Regierung
- Staatliche Ordnungspolitik
- Rechtsstaatlichkeit
- Korruptionskontrolle

Anschließend werden die Daten kombiniert und statistisch für jedes Land ausgewertet. Dieser Index kann repräsentativ für den Bergbau angewandt werden. Auf Grund fehlender Daten wird teilweise die Raffination als Bezugspunkt gewählt, was bei der Betrachtung der Daten Berücksichtigung zu finden hat [10].

Über eine starke Marktposition ist es Unternehmen möglich, die Endpreise durch strategische Reduktion der Versorgung zu manipulieren. Die Konzernkonzentration stellt einen weiteren Einflussfaktor dar, welcher die Dominanz führender Produzenten in Betracht zieht. Die Berechnung erfolgt über zwei Schritte. Der erste beinhaltet die Definition des relevanten Marktes, gefolgt von Indizes wie der Herfindahl-Hirschman-Index (HHI) oder das Konzentrationsverhältnis („concentration ratio“; CR) [10].

## 2.1.3 Raffination

Neben der Produktion, als Schwerpunkt für die Analyse der kritischen Rohstoffe, benötigt es teilweise auch eine Betrachtung der Raffination. Die Studie der Europäischen Union zeigt, dass mehrere der untersuchten Rohstoffe als Nebenprodukte anfallen und somit nicht in der Bergbauproduktion erfasst werden können. Das gilt z.B. für Cobalt, Indium und Gallium. Bei den Seltenen Erden ist eine Unterteilung in zwei Gruppen möglich. Jene der bedeutenden (mit einem typischen Wiedergewinnungsgrad größer 60 %) und der unbedeutenden Nebenprodukte (mit einem Wiedergewinnungsgrad kleiner 40 %) [10].

## 2.1.4 Endanwendung

Durch die Berücksichtigung der Preisvolatilität in der Studie werden die wirtschaftlichen Auswirkungen der Versorgungsunterbrechung näherungsweise bestimmt. Diese Unsicherheiten von Angebot und Nachfrage stehen im Zusammenhang mit jedem einzelnen Rohstoff und dessen Endabnehmermarkt. Die Reihung der kritischen Rohstoffe kann über

die Bestimmung der Volatilität und der Preisamplitude erfolgen. Über einen Zeitraum von zehn Jahren zeigten z.B. Vanadium, Molybdän und die Seltenen Erden starke Preisschwankungen [10].

Mittels Umweltauflagen innerhalb der EU und dessen Mitgliedsstaaten können gefährliche Substanzen im Abbau und deren Vermarktung reguliert werden. Als besonders wichtige staatenübergreifende Verordnungen gelten [10]:

- Registration, Evaluierung, Autorisierung und Restriktion von Chemikalien (REACH)
- Klassifikation, Kennzeichnung und Verpackung von Substanzen und Mischungen

Kann eine Substanz/Rohstoff eines der Kriterien aus REACH nicht erfüllen, so beeinflusst das deren Verfügbarkeit und Anwendungsgebiete. Teilweise führt dies zu einer Verlagerung der Produktion außerhalb der EU [10].

## 2.2 Ausblick auf die Marktentwicklung

Eine Versorgungssicherheit an Seltenen Erden ist durch die gestiegene Anwendungsvielfalt von großer Bedeutung. Die Zunahme der durchschnittlichen Nachfrage wird bis 2020 auf mehr als sechs Prozent geschätzt. Die größte Wachstumsrate lässt sich für Leuchtmittel, Magnete und Keramiken mit mehr als sieben Prozent erwarten. Eine verlässliche Vorhersage der Produktionsmengen ist auf Grund der Anzahl an unveröffentlichten Projekten bzw. deren industrieller Durchführbarkeit schwierig. Weiteres sind Absatzmärkte bei LED-Leuchtkörpern, mit einem geringeren Anteil an Seltenen Erden, ein schwierig zu bestimmender Parameter [2].

Um eine stärkere Unabhängigkeit von der hauptsächlich chinesischen Primärproduktion zu gewährleisten, haben mehrere Länder wieder den Abbau und die Gewinnung von SE aufgenommen, wie zum Beispiel 2013 die USA mit Molycorps Mountain Pass in Kalifornien. In Europa gibt es zurzeit ein fortschrittliches Projekt in Norra Kärr (Schweden), welches Reserven von 58,1 Millionen Tonnen aufweist. Der durchschnittliche TREO liegt bei 0,59 % was 0,34 Millionen Tonnen an Seltenen Erdoxiden entspricht. Das Hauptaugenmerk liegt jedoch am Anteil der Schweren Seltenen Erden, welcher in dieser Lagerstätte ca. 50 % ausmacht [2].

Die Tabelle 2-5 listet eine Auswahl der wichtigsten, in Leuchtstoffen enthaltenen Seltenen Erden auf.

Tabelle 2-5: Übersicht der Produktionsmenge von den wichtigsten Seltenen Erden (2012) [2]

| Element    | Jährliche Produktion (+/- 15 %) [t/a] | Geschätzter Anstieg der Nachfrage pro Jahr [%] | Importrate von China [%] |
|------------|---------------------------------------|--|--------------------------|
| Cer        | 45.525                                | 6,0  | 84                       |
| Lanthan    | 31.495                                | 5,5  | 87                       |
| Neodym     | 19.925                                | 7,0  | 91                       |
| Praseodym  | 4.945                                 | 6,0  | 90                       |
| Europium   | 425                                   | 8,0  | 93                       |
| Gadolinium | 1.020                                 | 9,0  | 97                       |
| Terbium    | 290                                   | 8,0  | 98                       |
| Yttrium    | 7.650                                 | 8,0  | 99                       |

In Abbildung 2-5 wird die Diskrepanz zwischen Produktion und Bedarf für sämtliche Seltene Erden und in Abbildung 2-6 für Schwere SE veranschaulicht, wobei es sich dabei um Szenarien basierend auf 2014 handelt.

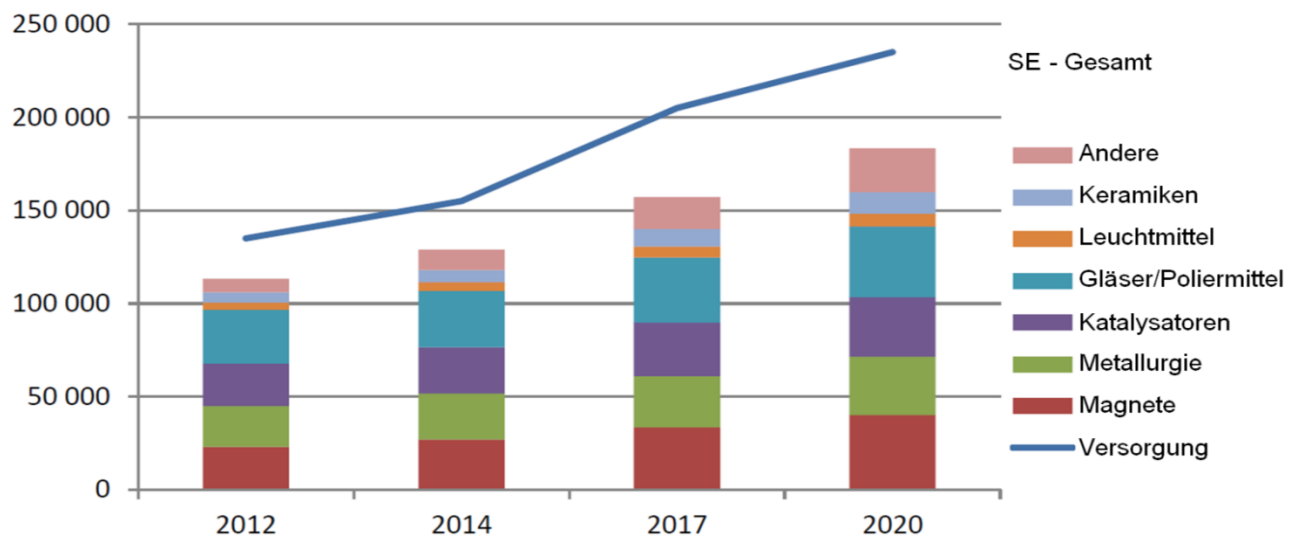


Abbildung 2-5: Verhältnis von Produktion zu Bedarf an Seltenen Erden (in Tonnen) [2]

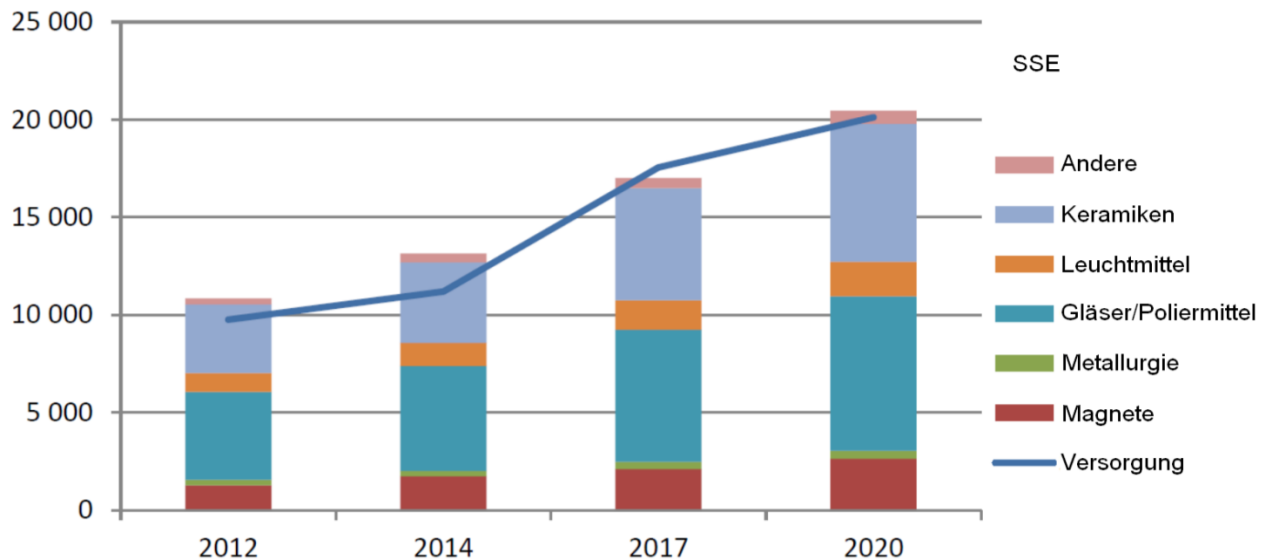


Abbildung 2-6: Verhältnis von Produktion zu Bedarf an Schweren Seltenen Erden (in Tonnen) [2]

### 2.2.1 Cer

Cer ist das am häufigsten vorkommende Element der Seltenen Erden. Die Verwendung erfolgt hauptsächlich mit 36 % der Produktionsmenge als Politurmittel, 19 % für den Einsatz in der Metallurgie und vier Prozent für die Leuchtstoffproduktion. Die aktuelle Recyclingrate für Cer liegt bei weniger als einem Prozent [2].

### 2.2.2 Lanthan

Lanthan wird zur Gruppe der Leichten Seltenen Erden gezählt und stellt nach Cer das am häufigsten vorkommende SEE dar. Zum größten Teil wird Lanthan mit 44 % in Fluid Cracking Catalysts (FCC) verwendet. Der Gebrauch für Batterien liegt bei 26 %, in der Metallurgie bei 10 % und für die Leuchtstoffproduktion bei zwei Prozent [1,2].

Die größte sekundäre Quelle für Lanthan bilden groß dimensionierte Nickel-Metall-Hydrid-Batterien, wie sie in elektrischen Fahrzeugen Verwendung finden. Aktuell liegt die Recyclingrate auch hier bei weniger als einem Prozent [2].

### 2.2.3 Neodym

Als dritthäufigstes Element der Leichten Seltenen Erden findet Neodym seinen Einsatz zu 89 % in NdFeB-Magneten. Leuchtstoffe liegen bei einem Anteil von einem Prozent. Die Wiederaufbereitungsrate liegt bei weniger als einem Prozent. Teilweise zeigen sich Substitutionsmöglichkeiten, was jedoch oftmals zu einem Abfall der Leistungsfähigkeit führt [2].

## 2.2.4 Praseodym

Mit der Atomnummer 59 zählt Praseodym zu den Leichten Seltenen Erden, bei einer Recyclingrate von weniger als einem Prozent. Mit 12 % bilden Leuchtstoffe den zweitgrößten Anteil der Abnehmer, nach Magneten mit 73 % [2].

## 2.2.5 Europium

Europium zählt zu den raren Elementen der Schwere Seltenen Erden. Den größten Einsatz findet es mit 96 % in Leuchtstoffen. Trotz des starken Mangels an Rohstoffen wird auch hier eine Recyclingrate von weniger als einem Prozent angegeben [2].

## 2.2.6 Gadolinium

Das Vorkommen von Gadolinium liegt bei durchschnittlichen 1,4 % in den untersuchten Selten-Erd-Lagerstätten. Die größten Anwendungsgebiete sind Magnete (35 %), Metallurgie (28 %) und Leuchtstoffe (23 %). Die Recyclingrate liegt ähnlich wie bei den anderen Elementen bei weniger als einem Prozent [2].

## 2.2.7 Terbium

Als mitunter seltenstes Schweres Seltenerdelement kann Terbium gesehen werden. Hauptsächlich findet es mit 71 % Anwendung in Leuchtstoffen und zu 24 % in Magneten [2].

## 2.2.8 Yttrium

Yttrium wird zu 79 % in der Herstellung von Leuchtstoffen und zu 21 % für Keramiken verwendet. Die Recyclingrate beträgt weniger als ein Prozent [2].

## 2.3 Anwendungsgebiete

Seltene Erden finden sich in vielen Applikationen. Den größten Anteil bildeten 2012 hierbei Magnete, mit einem Bedarf von 20 % der produzierten Elemente. Die Anwendung in der Metallurgie liegt bei 10 %, in Polierpulvern bei 15 % und der Bereich der Leuchtstoffe nimmt sieben Prozent ein [2].

### 2.3.1 Leuchtstoffe

Erstmals fand 1965 roter Leuchtstoff in Fernsehgeräten Anwendung. Hierzu wurde ein Material bestehend aus einer mit Europium dotierten Y-haltigen Matrix,  $YVO_4:Eu^{3+}$  genutzt. Später fand ein Ersatz von  $YVO_4$  durch  $Y_2O_3$  oder  $Y_2O_2S$  statt. Um ein natürliches Bild auf Röhrenmonitoren zu erzeugen, bedurfte es einer Kombination von drei unterschiedlichen

Leuchtstoffen. Für die Emission von „Rot“ eine Europium-Yttrium-Verbindung, für „Grün“ Terbium-Fluorid-Zink-Sulfid und für „Blau“ das Cer-Strontium-Sulfid [1].

Für kompakte und normale Leuchtstoffröhren sind Schwere Seltene Erden ein wichtiger Bestandteil der Dreiband-Leuchtstoffe. Bei einer jährlichen Leuchtstoffproduktion von 8.000 t bildet Yttrium mit 6.020 t (75 % der Gesamtmenge) den größten Anteil, gefolgt von Cer mit 1.690 t (21 %) [1,2].

Für die Funktionalität von Leuchtstoffen benötigt es Seltene Erden als Aktivatoren und Wirtsgitter. Letztgenanntes besteht zum Beispiel aus Lanthan, Gadolinium, Yttrium oder Lutetium und zeigt auf Grund seiner optischen Inertheit keine Wechselwirkung mit dem Emissionsspektrum des Aktivators [1].

In Lampenleuchtstoffen finden Seltene Erden deshalb Verwendung, da deren emittiertes Licht dem natürlichen am nächsten kommt. Die wichtigsten Wellenlängen für das menschliche Auge liegen bei 450 nm für blau-violett, grün bei 535 nm und 615 nm für orange-rot. Als Aktivator wird für kommerzielle Lampen  $\text{Eu}^{2+}$  (welches ein breites Emissionsspektrum bildet) und Yttrium, Lanthan oder Gadolinium als Wirtsgitter verwendet [1,2].

### 2.3.2 Magnete

Auf Grund seiner magnetischen Eigenschaften findet seit 1980 hauptsächlich Neodym in Magneten für industrielle Motoren und Festplatten Verwendung. Zum Einsatz kommt meist eine Nd-Fe-B-Legierung. Im Jahr 2012 betrug die Menge an benötigtem Neodym für die Magnetproduktion ca. 17.640 t [1,2].

### 2.3.3 Metallurgie

Seltene Erden werden zur Verbesserung mechanischer Eigenschaften von legierten Stählen eingesetzt, um Spurenelemente in rostfreien Stählen und in Magnesium- und Aluminiumlegierungen zu binden. Hier finden größtenteils Lanthan (3.085 t im Jahr 2012) und Cer (8.490 t) Verwendung [2].

### 2.3.4 Glasindustrie

Ceroxid dient in der Glasherstellung zur Entfernung von Verunreinigung sowie zum Bleichen des Glases. Hier bildet neben Cer (5.500 t/a) Lanthan (1.600 t/a) den hauptsächlichsten Bestandteil. Wird zu Quarzglas Lanthanoxid zugegeben, so zeigt sich ein hoher Brechungsindex und niedrige Dispersion. Bei einem Gehalt von 40 %  $\text{La}_2\text{O}_3$  werden Gläser korrosionsbeständig [1,2].

### **2.3.5 Poliermittel**

Für die Poliermittelproduktion wird ähnlich der Glasindustrie hauptsächlich Ceroxid (16.375 t/a) eingesetzt. Lanthan (470 t/a), Praseodym (105 t/a) und Neodym (55 t/a) bilden im Vergleich dazu nur einen geringen Anteil [2].



### 3. Leuchtstoffe

Neben der Energieeffizienz ist die Reproduzierbarkeit des gesamten Farbspektrums von natürlichem Licht und dessen Farbtemperatur der wichtigste Faktor bei der Bestimmung der verwendeten Leuchtstoffe [13].

#### 3.1 Zusammensetzung

Produzenten für Leuchtmittel verwenden oftmals Halophosphat-Leuchtstoffe  $(\text{Sr,Ca})_{10}(\text{PO}_4)(\text{Cl,F})_2:\text{Sb}^{3+},\text{Mn}^{2+}$  als breitbandigen Weißemitter. Diese enthalten jedoch keine Seltenen Erden und sind für die Aufbereitung von minderer Bedeutung. Für eine gute Farbwiedergabe wird oftmals  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  beigemischt, welches die höchste Werthaltigkeit aufweist und bis zu 20 Gew.-% ausmacht [14].

Um eine möglichst natürlich Lichtausbeute zu erzeugen werden drei unterschiedliche Leuchtstoffe gemischt. Roter Leuchtstoff besteht aus  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  (YOE), der grüne zum Beispiel aus  $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+}$  (LAP),  $(\text{Gd,Mg})\text{B}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+}$  (CBT) oder  $(\text{Ce,Tb})\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$  (CAT) und der blaue aus  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$  (BAM) [15].

Am Beispiel des BAM werden die emittierten Photonen des angeregten Quecksilbers von  $\text{Eu}^{2+}$ -Ionen absorbiert. Die Lichtemissionen stammen vom Übergang der Elektronen aus der Schale 5d in 4f. Im roten Leuchtstoff findet zusätzlich ein Ladungstransfer von  $\text{O}^{2-}$ -Ionen zu  $\text{Eu}^{3+}$  statt. Im grünen CAT folgt auf eine optische Absorption an den  $\text{Ce}^{3+}$ -Ionen ein anschließender Energietransfer auf die emittierenden  $\text{Tb}^{3+}$ -Ionen. Es treten jedoch Spuren von UV-Strahlung des Cers auf, welche bei einer Verwendung von CBT vermindert werden kann. Hierbei dienen  $\text{Gd}^{3+}$ -Ionen als Zwischenstufe in der Energieübertragung [13].

#### 3.2 Aufbereitung von Leuchtstoffen

Die steigende Nachfrage, Versorgungsknappheit, eine Erhöhung der Preise von Rohstoffen und neue Richtlinien mehrerer Länder sind wichtige Gründe, um eine effiziente und kostengünstige Aufbereitung zu entwickeln. Eine Studie der Universität Yale schätzt, dass im Jahr 2007 ungefähr 485.000 t SE weltweit verarbeitet wurden. Den größten Anteil an diesen Elementen mit insgesamt 85 % lieferten dabei Cer, Lanthan, Neodym und Yttrium. Japan beziffert das Ausmaß an Seltenen Erden in Elektronikschrott auf 300.000 t. Dieser hohe Anteil an ungenutzten Kapazitäten führte zu dem Begriff des „Urban Mining“, welcher die Wiedergewinnung von Elementen und Stoffen aus anthropogenen Reststoffen beschreibt [14].

## 3.2.1 Prozessschritte

Urban Mining lässt sich in drei wichtige Punkte aufteilen. Diese werden nachfolgend anhand von Fluoreszenzlampen erläutert.

### 3.2.1.1 Sammlung

Um eine Sammlung der enthaltenen Wertstoffe zu sichern, benötigt es eine passende Infrastruktur. So wurde z.B. im Jahr 2011 in den Vereinigten Staaten ein Gesetz zum „Verantwortungsvollen Elektronikrecycling“ verabschiedet, welches eine Optimierung der Sammlung, Logistik und Versorgungskette für die Aufbereitung der Seltenen Erden u.a. aus Elektronikschrott bewirken soll [14].

### 3.2.1.2 Aufbereitung von Leuchtstofflampen

Auf Grund des teils geringen Volumens an hochwertigen Komponenten bilden die Demontage und Vorbereitung wichtige Prozessschritte. Eine der Hauptaufgaben ist die Beseitigung von gefährlichen und nicht benötigten Substanzen [14].

Eine große Herausforderung stellt die vollständige Entfernung des enthaltenen Quecksilbers dar, welches neben der Toxizität auch bei einer möglichen Solventextraktion als Verunreinigung stört. Der Gehalt an Quecksilber für kompakte Energiesparlampen mit 13 W schwankt von 0,17 bis 3,6 mg pro Einheit. Ältere Leuchtstoffe können von 14,3 bis zu 44,8 mg enthalten. Mit steigender Betriebszeit wird ein gewisser Anteil chemisch im Leuchtmittel (bei kompakten Energiesparlampen bis zu 85 %) und Glas gebunden [15–17].

Um eine vollständige Entfernung von Quecksilber zu gewährleisten, bedarf es einer Glühung bei 800 °C, was zu einer Freisetzung des gebundenen Anteils führt. Die Destillation oder andere Heizprozesse haben meist einen sehr hohen Energiebedarf und sind somit wirtschaftlich nicht von Bedeutung [15,18].

Für das Abtrennen des Leuchtmittels von Glas und anderen Komponenten gibt es grundsätzlich fünf unterschiedliche Verfahrensschritte [19]:

- Bei der mechanischen Demontage von Leuchtstoffröhren in einer Trommel mit rotierenden Klingen entstehen Glas, Aluminium, Kupfer, etc. als Produkt.
- Die Entfernung des Bindemittels aus Lampenresten durch Brennen in einem Ofen bei 500 bis 520 °C liefert Leuchtmittelpulver.
- Durch Abtrennung von Beschichtungen mittels Trockenreinigung in Kugelmühlen bleibt ebenfalls Pulver als Resultat.
- Gebrannte Lampenfragmente können in einem Ultraschallbad gereinigt werden.

- In einem Tank kann auch eine Sedimentation zur Abtrennung von Leuchtstoffpulver angewandt werden.

### **3.2.1.3 Verwertung des Leuchtstaubs**

Leuchtstoffe können auf drei unterschiedlichen Wegen verwertet werden [15]:

- Der direkte Wiedereinsatz in neuen Lampen, als einfachste Methode, benötigt eine gezielte Sammlung von Leuchtstoffen mit identer Zusammensetzung. Bei steigender Lebensdauer verschlechtern sich jedoch die Leuchteigenschaften.
- Das Auftrennen des Leuchtstoffes in individuelle Komponenten und der Wiedereinsatz in neuen Lampen stellt ein einfaches Verfahren mit keinen bzw. kaum benötigten Chemikalien dar. Die Herstellung sehr reiner Leuchtstoffkomponenten ist schwierig und durch den Prozess können sich die Partikelgrößen ändern.
- Chemische Verfahren um Seltene Erden zu gewinnen können auf unterschiedlichste Mischungen von Leuchtstoffen angewandt werden. Die aus den Trennprozessen gewonnenen Selten-Erd-Oxide sind sehr rein und sind auch in anderen Anwendungen einsetzbar. Nachteilig sind die Vielzahl an Prozessschritten, eine große Menge an Chemikalien und das daraus folgende Abwasser.

Die letzten beiden Ansätze werden über eine hydrometallurgische Prozessfolge realisiert und sind teils ähnlich der Primärgewinnung [15].

## 4. Literaturlauswertung zu Recyclingverfahren

Die verschiedenen Leuchtstoffe zeigen unterschiedliche Resistenz gegen den chemischen Angriff. So sind Halophosphate und  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  nach einer mechanischen Aktivierung in einer Kugelmühle mit verdünnter Säure lösbar. Zusammensetzungen aus LAP, CAT und BAM neigen zu geringer Löslichkeit. Flüssiges Natriumkarbonat bei 1000 °C führt zur größten Laugbarkeit. In Untersuchungen zeigte sich die Flusssäure für Dreiband-Leuchtstoffe, mit einer Konzentration von vier Mol pro Liter, in Kombination mit Wasserstoffperoxid bei 4,4 g/l, als starkes Laugungsmittel [15].

Ammoniak erwies sich als schwaches Lösungsmittel mit geringer Yttriumausbeute. Salpetersäure bringt den größten Anteil an Yttrium, unter Bildung von toxischen Dämpfen, in Lösung. Bei Verwendung von Schwefelsäure wird das Überführen von Kalzium, Blei und Barium in die Lösung auf ein Minimum reduziert [15,16,19].

### 4.1 Laugungsverfahren

De Michelis [19] laugte Leuchtstoffe mit einem Feststoff-zu-Säure-Verhältnis von 1/10, bei zwei verschiedenen Temperaturen (30 und 90 °C) und Haltezeiten von 4 bzw. 24 Stunden. Als Laugungsmittel wurden Ammoniak, Schwefel-, Salpeter- und Salzsäure verwendet. Versuche mit Salpetersäure mussten nach ersten Vorversuchen auf Grund der Bildung von nitrosen Gasen,  $NO$ ,  $NO_2$  und  $N_2O$ , beendet werden. Anschließend wurde eine Probe entnommen, bei  $5000 \text{ min}^{-1}$  zentrifugiert und mittels destillierten Wassers auf pH 2 eingestellt. Für die Messung kam ein Atomabsorptionsspektrometer zum Einsatz. Es zeigte sich bei der Analyse des Ausgangsmaterials ein höherer Grad an Verunreinigung bei einer Demontage mittels Brechen und Mahlen in einer Trommel als bei einem Zerschlagen der Lampen und anschließendem Absaugen des Leuchtmittels [19].

Für Fällungsversuche mit Oxalsäure wurden Lösungen erzeugt, welche aus 2 N Säuren mit zugesetzten Yttrium- und Kalziumsalzen bestanden. Für jede einzelne Lösung wurde Oxalsäure jeweils stöchiometrisch und unterstöchiometrisch (50 %) zugesetzt. Als Produkt entstand unlösliches Yttrium- und Kalziumoxalat. Eine stöchiometrische Zugabe von Oxalsäure brachte die höchste Ausbeute. Der Einfluss eines höheren pH-Wertes zeigte sich als vernachlässigbar [19].

Steigende Ausbringungen an Yttrium resultierten bei  $HCl$  und  $H_2SO_4$  durch eine Erhöhung der Säurekonzentration und/oder des Fest-Flüssig-Verhältnisses. Die Abbildung 4-1 beinhaltet ein Verfahrensprinzip für Energiesparlampen mit einer angenommenen Menge an 1000 Tonnen pro Jahr. Als Endprodukt entstehen sieben Tonnen 99 % reines Yttriumoxalat  $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot H_2O$ , welches durch Rösten bei 800 bis 1000 °C zu Yttriumoxid umgewandelt werden kann [19].

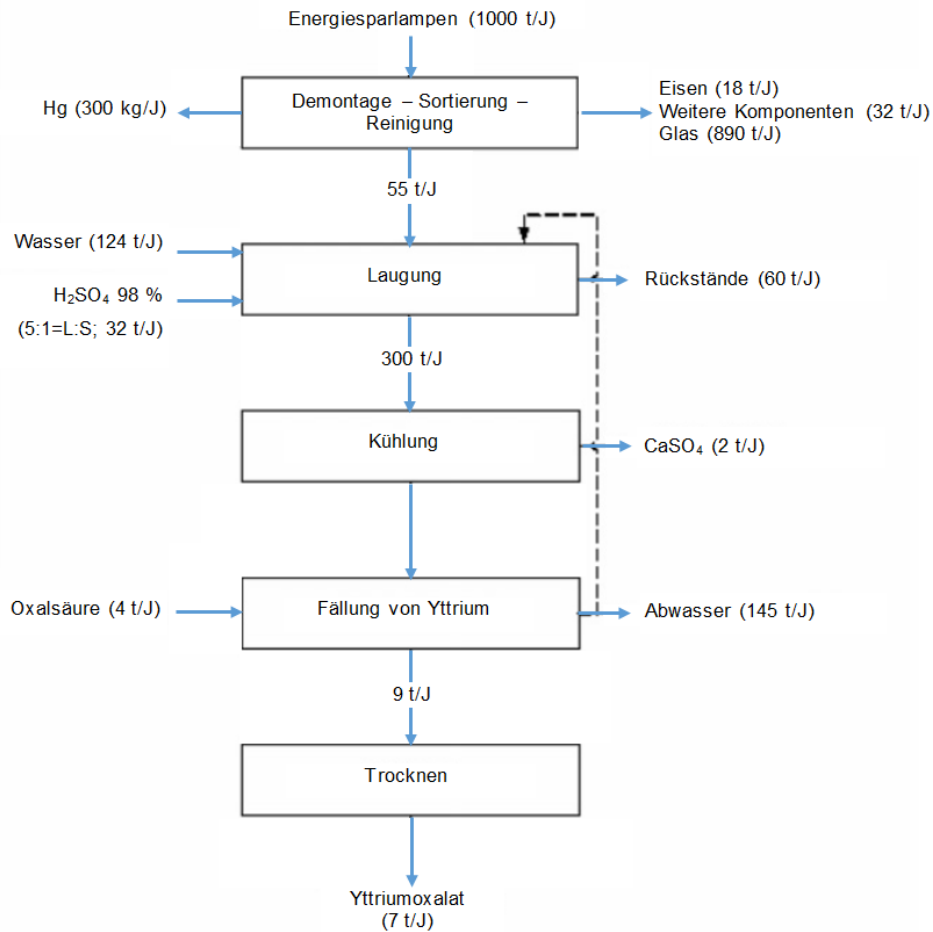


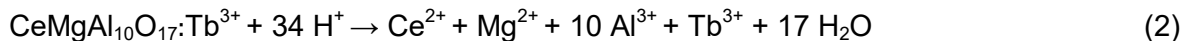
Abbildung 4-1: Flussdiagramm für die Aufbereitung von Energiesparlampen [19]

Die Reaktionen durch eine saure Laugung sind in den nachfolgenden Gleichungen beschrieben [16].

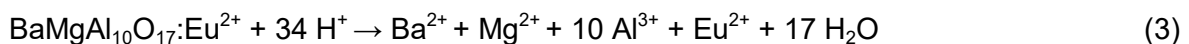
Roter Leuchtstoff:



Blauer Leuchtstoff:



Grüner Leuchtstoff:



Durch das Wirtsgitter und die Ionen für das Dotieren, zum Beispiel  $\text{Eu}^{3+}$ , folgt ein Verbrauch an  $\text{H}^+$ -Ionen, was zu einer starken Abhängigkeit der Säurekonzentration führt. Zusätzlich zeigt der Grad der Laugung von Quecksilber eine ähnliche Abhängigkeit von der Konzentration (siehe Abbildung 4-2). Darüber hinaus bedingt eine Erhöhung der Temperatur eine gesteigerte Ausbringung an Seltenen Erden und Hg [16].

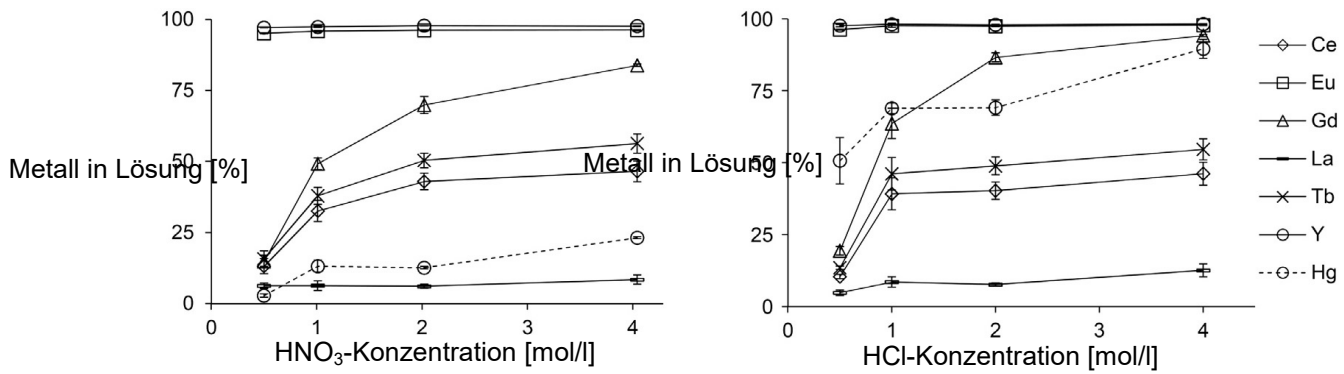


Abbildung 4-2: Gegenüberstellung des Lösungsvermögens von HNO<sub>3</sub> und HCl bei unterschiedlichen Konzentrationen [16]

Das Verhältnis an Feststoff zu Säure zählt als weiterer wichtiger Einflussfaktor. Dies ergibt sich auf Grund des schnellen Verbrauchs an Protonen, vor allem durch Kalzium. Für Yttrium und Europium zeigte sich eine Erhöhung des Verhältnisses von 10 % auf 20 % als vernachlässigbar. Im Gegensatz dazu führte das bei Cer, Gadolinium und Terbium zu einer starken Minderung von 45 bis 57 %. Bei Erreichen von 30 % kommt es bei allen Seltenen Erden annähernd zu einem Stillstand der Laugung. Der Anteil an Elementen in Lösung sinkt auf unter ein Prozent. Für Yttrium und Europium ergab sich das beste Ausbringen mit 0,5 molarer Salpetersäure bei einer Temperatur von 20 °C, einem Feststoff/Säure-Verhältnis von 10 % und 24 Stunden Haltezeit. Um weitere Selten-Erd-Elemente laugen zu können, bedarf es anderer höher konzentrierter Säuren [16].

Ein weiteres Verfahren beschreibt Rabah [20]. Die Abbildung 4-3 zeigt das Fließschema, wobei die Leuchtstoffröhren unter 30 % Aceton-Wasser-Gemisch gebrochen werden, um die Emissionen an Quecksilberdampf in die Atmosphäre zu vermeiden. Das Leuchtmittel wird mittels Bürsten vom Glas getrennt. Die Laugung erfolgt mit einer Mischung aus Salpeter- und Schwefelsäure in einem Autoklaven bei ca. 155 °C für vier Stunden und einem Druck von fünf MPa. Dabei gehen 96,4 % des Yttriums und 92,8 % des Europiums in Lösung [20].

Das Sulfatsalz, bestehend aus den SE Europium und Yttrium, wird in Thiocyanat umgewandelt, um anschließend über eine Solventextraktion wieder entfernt zu werden. Durch den Einsatz von n-Tributylphosphat in ein molarer Schwefelsäure bei 125 °C wird Eu und Y zu 99 % als Nitratsalz gewonnen. Danach folgt eine Trennung mit Ethylalkohol in Eu- bzw. Y-Nitrat, die mittels Wasserstoffgas bei 850 und 1575 °C zu Metallen reduzierbar sind [20].

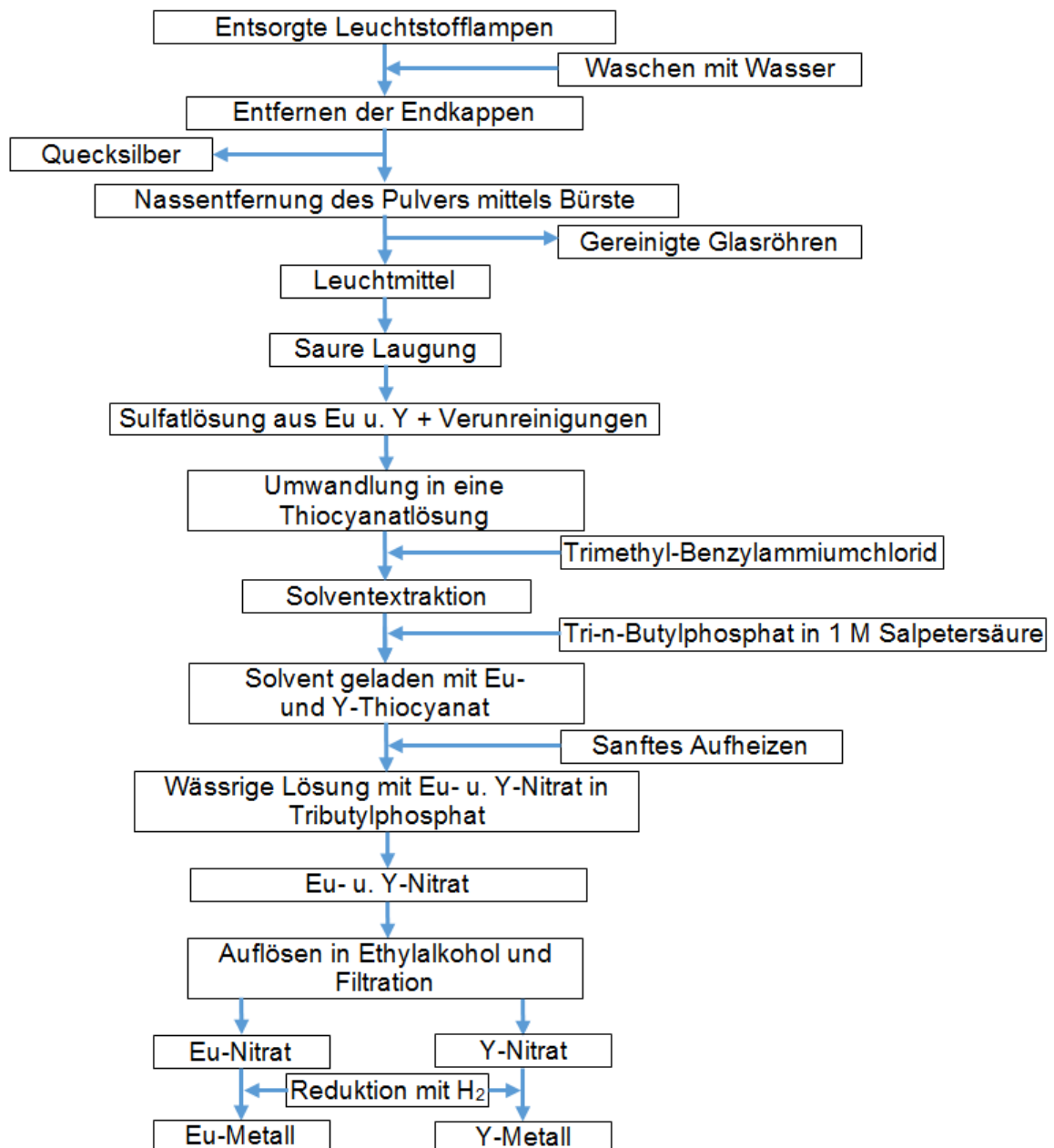


Abbildung 4-3: Fließschema zur Aufbereitung von Leuchtstoffröhren [21]

Um mögliche Quecksilberemissionen in die Atmosphäre zu vermeiden, werden die Leuchtstoffröhren auch von Wu et. al. [21] unterhalb des Flüssigkeitsspiegels gebrochen. Mittels Ultraschall folgt ein Klassieren und Abtrennen verschiedener Abfallprodukte. Für die Laugung des Leuchtmittels kommen 4,0 mol/l Salzsäure bei 60 °C für 60 Minuten zum Einsatz. Zugesezt wird 4,4 g/l H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, was zu einer Laugungsrate von bis zu 89,85 % Yttrium führt. Der Grad der Ausfällung liegt bei 94,98 % bei 33,7 g/l Ammoniak und 6,25 g/l Oxalsäure für einen Zeitraum von 34 Stunden. Die Abbildung 4-4 zeigt diesen Prozessablauf als Fließdiagramm [21].

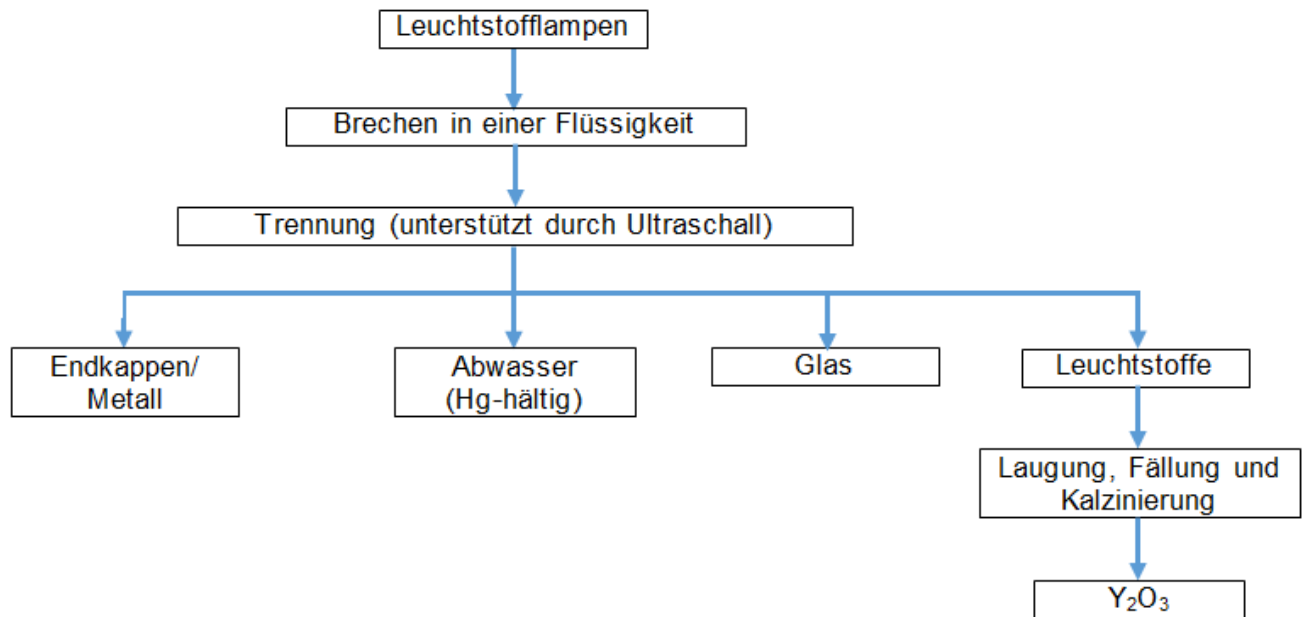


Abbildung 4-4: Vereinfachte Darstellung einer Aufbereitung mit reduzierten gasförmigen Emissionen [21]

Ein weiterer Ansatz verfolgt die Aufbereitung in einem zweistufigen Verfahren, welches eine saure Laugung mit nachfolgender Solventextraktion umfasst. Der erste Laugungsschritt wurde mit fünf molarer Schwefelsäure bei 100 °C für sechs Stunden durchgeführt. Dabei konnte ein Laugungsgrad von 99,5 % für Yttrium bzw. 95,5 % für Europium erreicht werden. Die Solventextraktion fand mit 25 mM DODGAA bei einem pH kleiner 1,2 statt und überführte nur einen geringen Anteil anderer Metalle [22].

Bei der zweiten Laugungsstufe mit fünf molarer Salpetersäure und 100 °C lag die Ausbringung für Cer, Lanthan und Terbium bei mehr als 90 %, Praseodym erreichte lediglich 25 %. Bei einem pH 3,0 und mit 50 mM DODGAA zeigte die Solventextraktion eine gute Selektivität für Lanthan, Cer, Praseodym und Terbium [22].



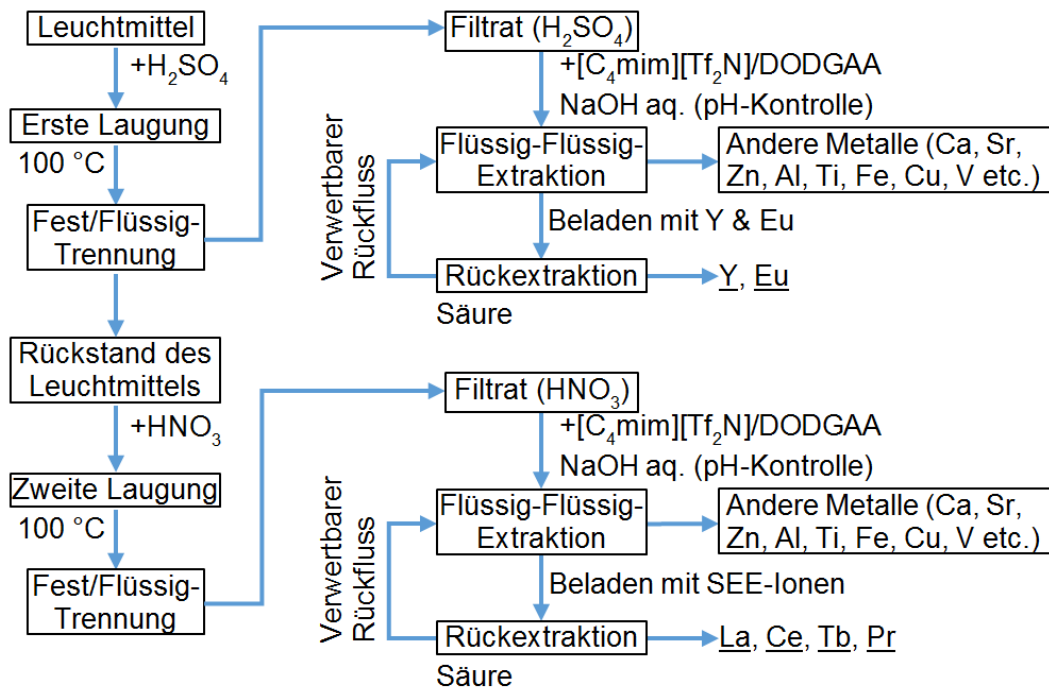


Abbildung 4-5: Fließschema einer zweistufigen Aufbereitung für Leuchtmittel [21]

## 4.2 Schmelzaufschluss

Der Schmelzaufschluss beschreibt eine thermische Zersetzung von Einsatzmaterial mit alkalischen Substanzen. Dadurch können die molekularen Strukturen, welche in Säuren schwer löslich sind, aufgebrochen und in einen löslichen Zustand überführt werden [21].

Durch frühere Untersuchungen zeigte sich für blaue ( $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ ) und grüne ( $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Tb}^{3+}$  bzw.  $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ ) Leuchtmittel eine komplexe Struktur. Diese gilt als sehr stabil und kann mittels anorganischer Säure nur schwer aufgelöst werden. Um diese Verbindungen aufzubrechen, erweist sich der alkalische Schmelzaufschluss als geeignetes Verfahren [22,23].

Durch Einschmelzen mit Natriumkarbonat bei 1000 °C wird z.B. der grüne Leuchtstoff in die Oxide aus Lanthan, Cer und Terbium überführt. Als Nebenprodukt entsteht wasserlösliches Natriumphosphat, welches sich bei der anschließenden Behandlung mit Wasser auswaschen lässt. Der Reststoff aus Seltenen Erden wird im Säureaufschluss mit Salpetersäure aufgelöst. Um Cer-Oxidhydroxide und/oder Cer-Oxide aus dieser Lösung (bestehend aus Nitraten der Seltenen Erden) zu entfernen, benötigt es eine Verdampfung bei neutralem pH-Wert. Terbium kann mittels Ionentauscher, Solventextraktion oder einer Kombination dieser beiden abgetrennt werden [23].

Die Abbildung 4-6 zeigt ein Fließschema des „Feuer-Nass“-Prozesses. Hierbei kommt es nach dem Schmelzaufschluss bei 700 bis 950 °C mit Natriumkarbonat zu einem Auswaschen des Natriumphosphats mit Wasser und einer anschließenden Laugung mit

Salzsäure. Die Seltenen Erden werden mittels Ammoniak-Oxalsäure als Oxalate ausgefällt [21].

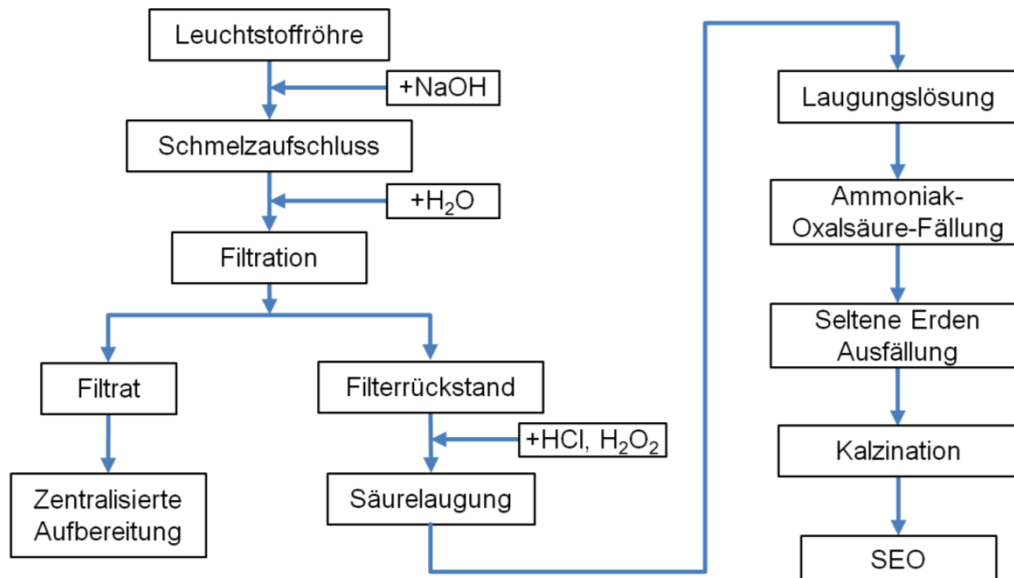
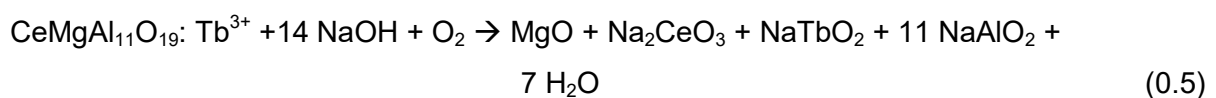
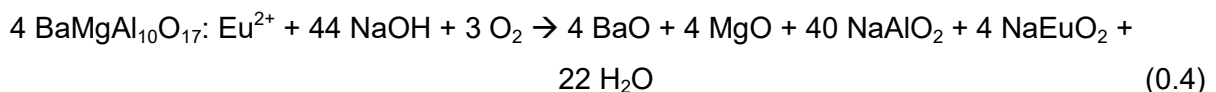


Abbildung 4-6: Fließbild des "Feuer-Nass"-Prozesses [21]

Für grüne und blaue Leuchtstoffe ergibt sich bei hohen Temperaturen eine Flüssig-Fest-Multiphasenreaktion, welche die Struktur aufbricht und die Metalle in Oxide oder partiell in saure Salze umwandelt. Diese lassen sich wiederum leicht in anorganischen Säuren lösen. Die Vorgänge werden in den folgenden Reaktionen 1.4 und 1.5 veranschaulicht [21]:



## 5. Versuchsdurchführung

Die nachfolgenden Kapitel zeigen den praktischen Teil der Diplomarbeit. Um eine passende Versuchsreihe zu entwickeln bedurfte es mehrerer Vorversuche.

### 5.1 Ausgangsmaterial

Als Ausgangsmaterial wurde von der Firma Saubermacher Leuchtstaub aus Windsichterfraktionen der Lampenaufbereitung zur Verfügung gestellt. Um mögliche Rückstände an Quecksilber zu entfernen, folgte ein Glühen bei 600 °C für sechs Stunden, welches zu einem Abdampfen des gebundenen Anteils führte. Zu diesem Zweck diente ein widerstandsbeheizter Ofen von Nabertherm mit nachgeschalteter Abgasreinigung. Das Ausgangsmaterial wurde großflächig in einem metallischen Tiegel eingesetzt.

### 5.2 Vorversuche

Um geeignete Versuchsparameter festzulegen fanden mehrere Vorversuche statt. Die gewählten Eckdaten sind jeweils in den Tabelle 5-1 bis Beim letzten Vorversuch, mit einer Aufschlusstemperatur von 895 °C und einer drei stündigen Haltedauer, fand die saure Laugung im Überschuss bei 40 und 80 °C für fünf Stunden statt (siehe Tabelle 5-9).

Tabelle 5-9 aufgelistet.

#### 5.2.1 Vorversuch 1/9

Als erstes wurde das Verhalten von Leuchtstaub mit einer annähernd eutektischen Zusammensetzung aus Natrium- und Kaliumhydroxid untersucht (siehe Tabelle 5-1). Mit einem Anteil von 51,5 % KOH liegt die Schmelztemperatur bei 170 °C. Um eine erhöhte Reaktionskinetik zu erreichen, wurde die Temperatur bei 245 °C gewählt. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 5-1 und die Schmelze in Abbildung 5-2 dargestellt.

Tabelle 5-1: Versuchsparameter für Vorversuch 1/9

| Salz          | m(Salz)<br>[g] | m(Leuchtstaub)<br>[g] | Aufschlusstemp.<br>[°C] | Aufschlussdauer<br>[h] |
|---------------|----------------|-----------------------|-------------------------|------------------------|
| NaOH +<br>KOH | 200            | 34                    | 245                     | 2,5                    |

Zum Einsatz kamen 100 g NaOH, 100 g KOH und 34 g Leuchtstaub, welcher erst bei Erreichen der Zieltemperatur dem flüssigen Eutektikum zugegeben wurde. Dabei zeigte sich ein Anstieg der Temperatur auf maximal 280 °C, welche danach wieder absank. Nach einer Haltezeit von 2,5 Stunden wurde die Schmelze abgekühlt und mit 250 ml destilliertem

Wasser für fünf Stunden gelaugt. Bei der Filtration zeigte sich anschließend ein größerer ungelöster Anteil. Dieser Fehler wurde für die nächsten Versuche durch ein mechanisches Zerkleinern der erstarrten Schmelze minimiert.

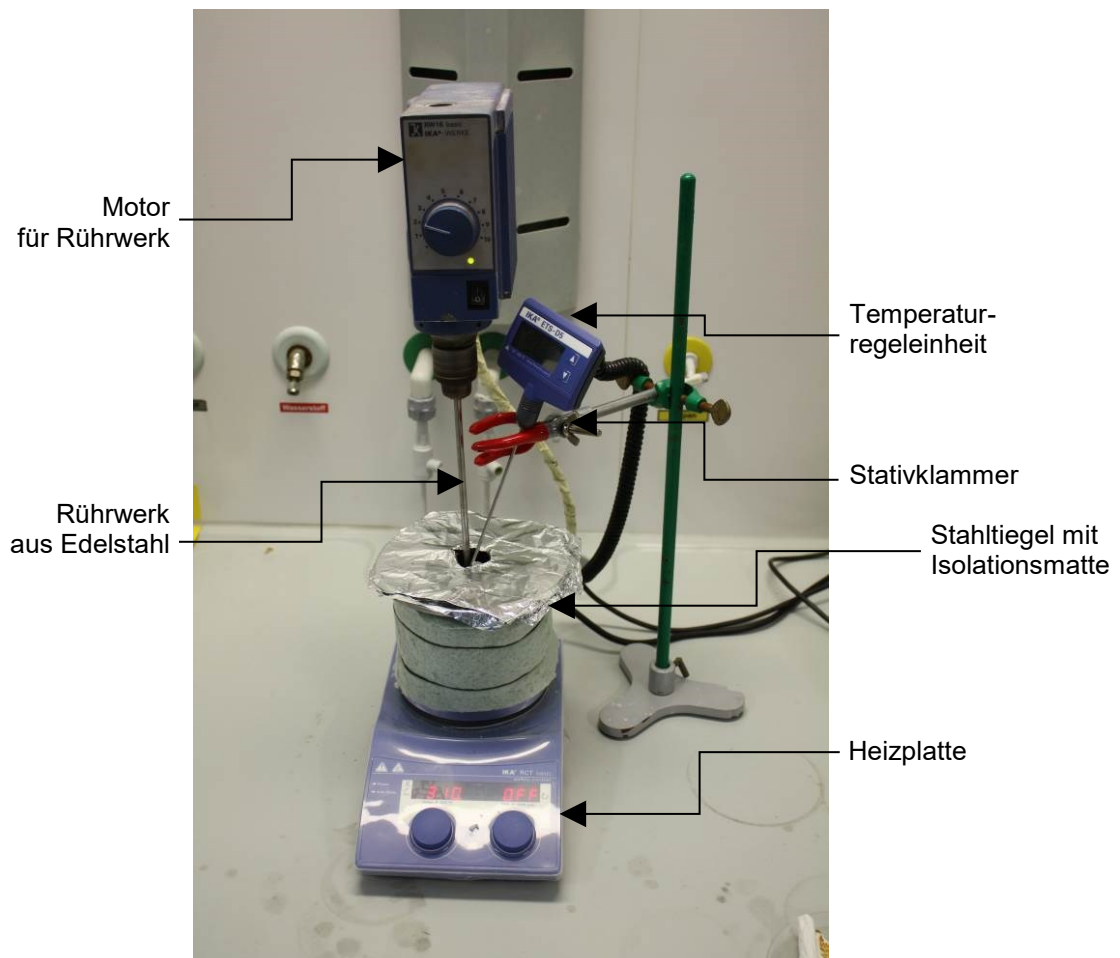


Abbildung 5-1: Aufbau für Schmelzaufschluss mit NaOH-KOH-Eutektikum



Abbildung 5-2: Tiegel mit Schmelze bestehend aus Leuchtstaub und eutektischer Salzmischung

Der Feststoff wurde daraufhin in zwei gleich große Teile geteilt und jeweils mit 100 ml destilliertem Wasser versetzt. Für eine Hälfte wurde mittels 32%iger Salzsäure ein pH-Wert von 4 und für die andere von 1 eingestellt. Durch Zugabe der Salzsäure verminderte sich die Viskosität stark und es zeigte sich anfangs ein Temperaturanstieg von 21 °C auf max. 48 °C. Bei einem pH kleiner 8 sank die Temperatur wieder ab und die Viskosität nahm wieder zu. Eine Dunkelfärbung der Suspension folgte bei pH 5. Auf Grund von Lösungsvorgängen blieb der pH-Wert über lange Zeit nicht konstant und stieg über mehrere Stunden wieder an.

### 5.2.2 Vorversuch 2/9

Um die Versuche bei höheren Temperaturen und unter realitätsnahen Bedingungen durchzuführen, wurde zu einem Ofen mit Widerstandsheizung gewechselt (siehe Tabelle 5-2 und Abbildung 5-3). Als Tiegelmateriale kam ein offener Zylinder aus Graphit zum Einsatz. Um Verunreinigungen von außen zu verhindern, war dieser durch eine dünne Edelstahlplatte abgedeckt.

Tabelle 5-2: Versuchsparameter für Vorversuch 2/9

| Salz | m(Salz)<br>[g] | m(Leuchtstaub)<br>[g] | Aufschlusstemperatur<br>[°C] | Aufschlussdauer<br>[h] |
|------|----------------|-----------------------|------------------------------|------------------------|
| NaOH | 200            | 50                    | 485                          | 2                      |



Abbildung 5-3: Verwendeter Widerstandsofen für den Schmelzaufschluss

Als Aufschlussmittel wurden 200 g reines NaOH zuerst geschmolzen und bei einer Temperatur von 485 °C 50 g Leuchtstaub kontinuierlich zugegeben. Dieser Versuchsablauf erwies sich auf Grund des Staubaustrages mit aufsteigenden heißen Gasen als nicht geeignet für nachfolgende Untersuchungen.

Bereits zu Beginn der Zugabe war eine Blasenbildung in der Schmelze ersichtlich. Dies stoppte bei einer Versuchszeit von circa einer Stunde. Nach insgesamt zwei Stunden Haltedauer kam es zum Abguss in einen rechteckigen Edelmetalltiegel.

Anschließend folgte die Aufteilung in zwei Teile.

- Für die erste Hälfte mit 120 g fand ein pH 4 als Vorgabe Verwendung. Der Feststoff wurde zuerst mit 250 ml dest. Wasser aufgelöst und benötigte insgesamt 232 ml HCl, bei einer Konzentration von 32 %, um einen stabilen pH-Wert zu erreichen. Bei pH 10 stieg die Temperatur der Lösung auf einen Maximalwert von 59 °C.
- Die restlichen 116 g kamen ebenso mit 250 ml Wasser zur Auflösung und mittels 32 % HCl ließ sich ein pH-Wert von 1 erzielen. Dabei waren 243 ml der Säure notwendig und die maximale Temperatur betrug 60,8 °C.

### 5.2.3 Vorversuch 3/9

Für diesen Versuch fanden die gleichen Parameter Anwendung wie bei Versuch 2/9 (siehe Tabelle 5-3), jedoch wurden das Ätznatron und der Leuchtstaub bereits im festen Zustand im

Tiegel innig vermischt und kalt in den Ofen eingebracht. An der Oberfläche traten sehr früh ein geringer Anteil an flüssiger Phase aus NaOH und eine beginnende Türkisfärbung als Folge der Reaktion mit der Umgebungsatmosphäre auf.

Tabelle 5-3: Versuchsparameter für Vorversuch 3/9

| Salz | m(Salz)<br>[g] | m(Leuchtstaub)<br>[g] | Aufschlusstemperatur<br>[°C] | Aufschlussdauer<br>[h] |
|------|----------------|-----------------------|------------------------------|------------------------|
| NaOH | 250            | 50                    | 470                          | 2                      |

Beim Durchmischen des Einsatzmaterials zeigte sich ein hoher Anteil an fester Phase. Diesem Zustand wurde durch Zugabe von 50 g NaOH bei 470 °C Abhilfe geschaffen. Nach erneutem Anstieg der Temperatur war die Zusammensetzung bei 430 °C breiartig und blieb in einer zähen Konsistenz bis zum Abguss nach einer Stunde mit 477 °C. Bei dem anschließenden Abgießen und Erstarren der Schmelze färbte sich die Oberfläche teils bräunlich und erweichte auf Grund des hygroskopischen Verhaltens. Der Kern hingegen blieb fest und hatte eine türkise Färbung (siehe Abbildung 5-4). Um vor der pH-Einstellung eine vollständige Lösung in Wasser zu gewährleisten, wurde die Menge jeweils auf 400 ml erhöht.

- Der erste Teil mit 84 g benötigte nach dem Auflösen 66,3 ml HCl, um einen pH = 4 zu erreichen. Die Lösung hatte nach der Filtration eine pinke Färbung.
- Die zweite Hälfte mit 85 g erzielte mit 87,4 ml HCl den pH 1. Die ersten 50 ml wurden zügig zugegeben. Dabei zeigten sich kleine weiße Feststoffteile innerhalb der vorher homogenen braunen Lösung, was auf die bessere Sichtbarkeit in einer heller werdenden Lösung zurückgeführt werden kann. Nach dem Filtrieren wies die Lösung eine rötliche Färbung auf.



Abbildung 5-4: Mechanisch zerkleinerter Abguss

### 5.2.4 Vorversuch 4/9

Die Einsatzmenge wurde angepasst und 100 g Leuchtstaub direkt den 250 g Natriumhydroxid beigemischt (siehe Tabelle 5-4).

Tabelle 5-4: Versuchsparameter für Vorversuch 4/9

| Salz | m(Salz)<br>[g] | m(Leuchtstaub)<br>[g] | Aufschlusstemperatur<br>[°C] | Aufschlussdauer<br>[h] |
|------|----------------|-----------------------|------------------------------|------------------------|
| NaOH | 250            | 100                   | 480                          | 2                      |

Bei 320 °C zeigte sich wieder ein geringer Anteil flüssiger Phase an der Oberfläche und beginnende Türkisfärbung. Darüber hinaus trat eine geringe Blasenbildung auf. Bei einer Temperatur von 367 °C war die Masse bereits zähflüssig. Die Schmelze wurde bei 480 °C gehalten und nach zwei Stunden abgegossen. Der Graphittiegel wies bereits starke Korrosionserscheinungen auf, vor allem im Bereich oberhalb der Schmelze in Kontakt mit der Atmosphäre. Die Abbildung 5-5 zeigt den Ofen im Betrieb.





Abbildung 5-5: Darstellung des Tiegels im Ofenbetrieb

Als Abänderung zu den vorigen Versuchen wurde die gesamte Masse mit 550 ml Wasser gelöst und nach zwei Stunden filtriert.

- Danach kamen die verbliebenen 72 g Einsatzmaterial für die Absenkung auf  $\text{pH} = 4$  in 400 ml Wasser zur Auflösung. Zur Erreichung des  $\text{pH}$ -Werts waren 61,3 ml an 32%iger HCl benötigt. Nach der Filtration zeigten sich weiße Körner, welche getrennt zur Analyse gebracht wurden.
- Die zweite Hälfte wog 75 g und benötigte 96,7 ml HCl für einen  $\text{pH} = 1$ . Die Filtration mit einer Glasfritte der Porosität 4 war äußerst zeitintensiv. Es wurde die übrige Menge über einen Filter mit Porosität 3 abfiltriert.

### 5.2.5 Vorversuch 5/9

Die vorhergehenden Versuche wiesen darauf hin, dass Graphit auf Grund des korrosiven Verhaltens der Schmelze als Tiegelmateriale ungeeignet ist. Stattdessen kam Reinnickel zum

Einsatz. Das erste Experiment im neuen Tiegel lief mit 250 g NaOH und 100 g Leuchtstaub ab, was für die restlichen Versuche beibehalten wurde (siehe Tabelle 5-5).

Tabelle 5-5: Versuchsparameter für Vorversuch 5/9

| Salz | m(Salz)<br>[g] | m(Leuchtstaub)<br>[g] | Aufschlusstemperatur<br>[°C] | Aufschlussdauer<br>[h] |
|------|----------------|-----------------------|------------------------------|------------------------|
| NaOH | 250            | 100                   | 590                          | 2                      |

Die Haltetemperatur lag bei 590 °C, wobei nach zwei Stunden der Abguss erfolgte. Die Abbildung 5-6 zeigt die erstarrte Schmelze in der Kokille. Zudem ist in Abbildung 5-8 der entleerte und in Abbildung 5-7 der verwendeten Tiegel mit Abdeckung ersichtlich.

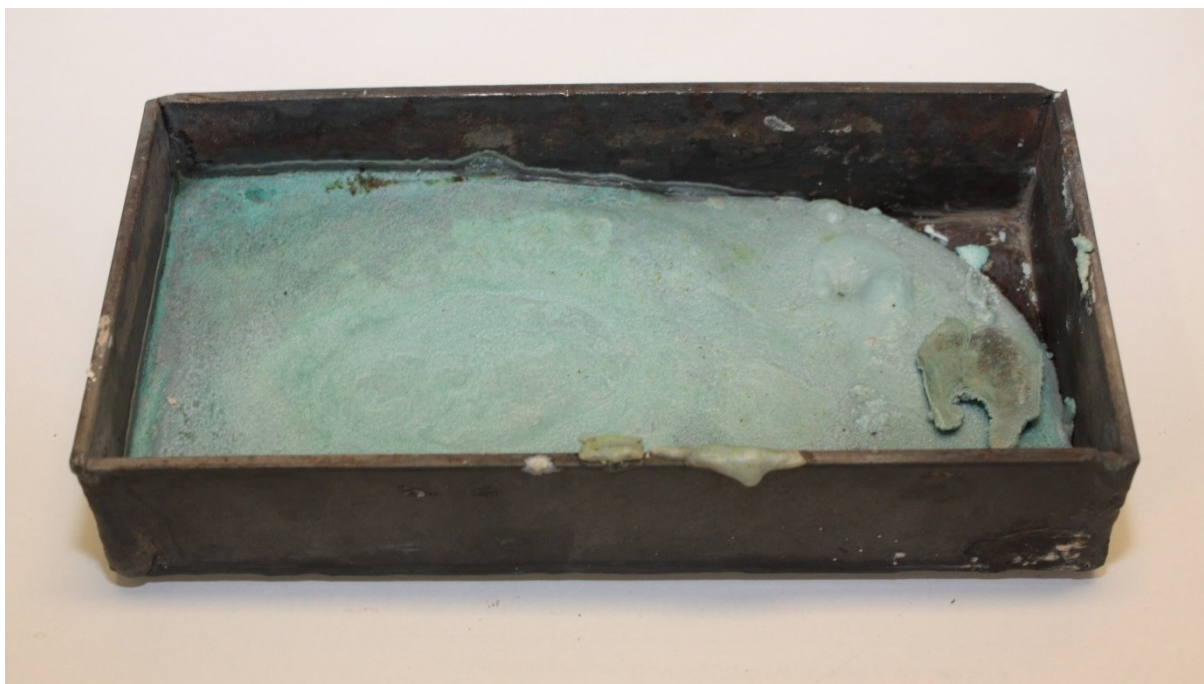


Abbildung 5-6: Erstarnte Schmelze in der Gussform



Abbildung 5-7: Nickeltiegel mit Abdeckung



Abbildung 5-8: Tiegel mit Rückständen nach dem Entleeren

Auf Grund der beim Lösen mit Wasser freiwerdenden Wärme und der damit einhergehenden Änderung der Temperatur der Suspension erfolgte der Lösungsprozess bei 90 °C, um einheitliche Bedingungen für alle Experimente zu gewährleisten (siehe Abbildung 5-9). Die Haltedauer betrug fünf Stunden. Anschließend folgte eine Laugung mit 1000 ml Wasser bei Raumtemperatur für vier Stunden, um sämtliche Alkalien und Silikate auszuwaschen. Am Ende der Laugung lag der pH-Wert bei 12,8. Nach der Filtration wurde der Feststoff mit

500 ml Wasser versetzt. Mit 32%iger HCl benötigte es 14,7 ml, um einen pH-Wert von 7 einzustellen. Es dauerte jedoch ca. 27 Stunden bis dieser stabil blieb.

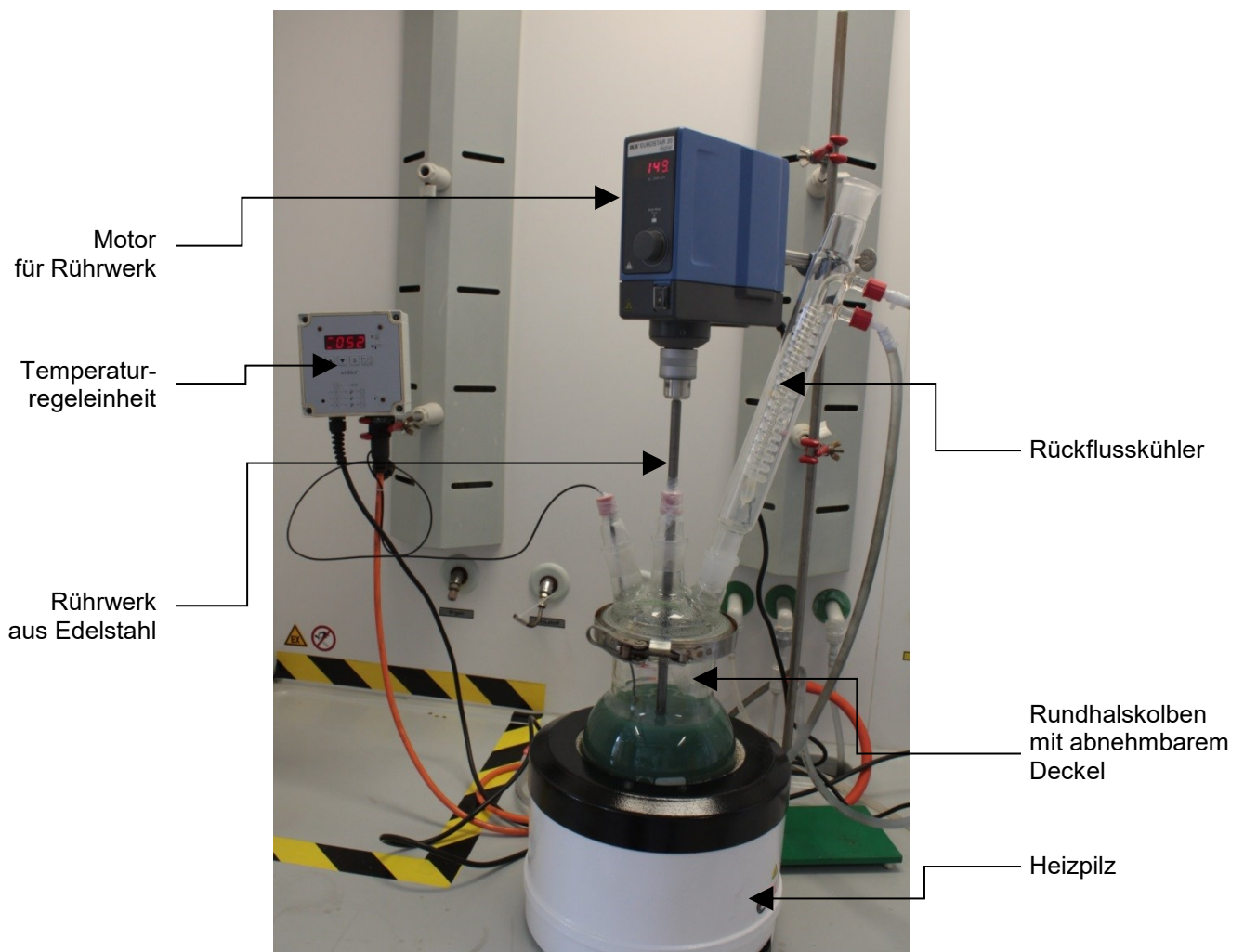


Abbildung 5-9: Aufbau zur Wasserlaugung in Aufheizphase

### 5.2.6 Vorversuch 6/9

Bei gleicher Menge an Einsatzmaterial kam eine Haltetemperatur von 700 °C für zwei Stunden zur Anwendung (siehe Tabelle 5-6). Die anschließende Laugung mit Wasser und Salzsäure wurde mit den gleichen Parametern wie 5/9 durchgeführt. Für das Erreichen von pH = 7 benötigte es 14,5 ml Salzsäure (32 %).

Tabelle 5-6: Versuchsparameter für Vorversuch 6/9

| Salz | m(Salz)<br>[g] | m(Leuchtstaub)<br>[g] | Aufschlusstemperatur<br>[°C] | Aufschlussdauer<br>[h] |
|------|----------------|-----------------------|------------------------------|------------------------|
| NaOH | 250            | 100                   | 700                          | 2                      |

### 5.2.7 Vorversuch 7/9

Bei dieser Untersuchung wurde die Haltedauer bei 560 °C auf fünf Stunden erweitert (siehe Tabelle 5-7). Die Heiß- und Kaltlaugung mit Wasser blieb unverändert. Das Einstellen des pH 7 verbrauchte 10,7 ml HCl (32 %).

Tabelle 5-7: Versuchsparameter für Vorversuch 7/9

| Salz | m(Salz)<br>[g] | m(Leuchtstaub)<br>[g] | Aufschlusstemperatur<br>[°C] | Aufschlussdauer<br>[h] |
|------|----------------|-----------------------|------------------------------|------------------------|
| NaOH | 250            | 100                   | 560                          | 5                      |

### 5.2.8 Vorversuch 8/9

Ab diesem Zeitpunkt fand ein kleinerer Ofen mit einer sensibleren Regeleinheit Verwendung (Nabertherm K 1/10). Die Haltetemperatur der Schmelze wurde auf 890 °C erhöht und drei Stunden gehalten (siehe Tabelle 5-8).

Tabelle 5-8: Versuchsparameter für Vorversuch 8/9

| Salz | m(Salz)<br>[g] | m(Leuchtstaub)<br>[g] | Aufschlusstemperatur<br>[°C] | Aufschlussdauer<br>[h] |
|------|----------------|-----------------------|------------------------------|------------------------|
| NaOH | 250            | 100                   | 890                          | 3                      |

An der in Abbildung 5-10 gezeigten Abdeckung des Tiegels ist deutlich der stark korrosive Charakter der entstandenen Gase bei hohen Temperaturen erkennbar.

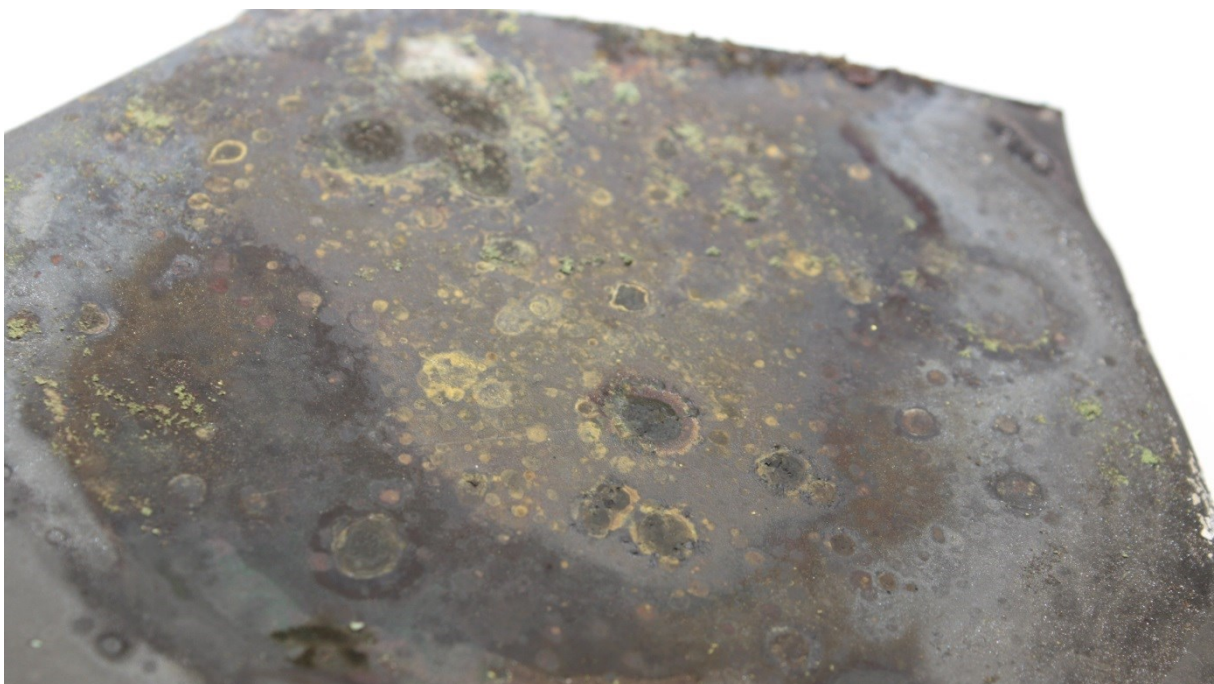


Abbildung 5-10: Abdeckung des Tiegels nach vier Versuchen

Die weiterführende Laugung verlief wie zuvor bei 90 °C mit 1500 ml Wasser und mit 1000 ml Wasser bei Raumtemperatur. Die saure Laugung mit 21%iger HCl bei 80 °C bzw. 100 °C fand bei einem Verhältnis von Säure zu Feststoff von 10:1 statt. Der Feststoff blieb nur noch als gallertartige Substanz mit einer gelblichen Färbung zurück. Mittels destilliertem Wassers konnte dieser gelbe Rückstand ausgewaschen werden und es blieb ein milchig trübes Gallert übrig.

### 5.2.9 Vorversuch 9/9

Beim letzten Vorversuch, mit einer Aufschlusstemperatur von 895 °C und einer drei stündigen Haltedauer, fand die saure Laugung im Überschuss bei 40 und 80 °C für fünf Stunden statt (siehe Tabelle 5-9).

Tabelle 5-9: Versuchsparameter für Vorversuch 9/9

| Salz | m(Salz)<br>[g] | m(Leuchtstaub)<br>[g] | Aufschlusstemperatur<br>[°C] | Aufschlussdauer<br>[h] |
|------|----------------|-----------------------|------------------------------|------------------------|
| NaOH | 250            | 100                   | 895                          | 3                      |

## 5.3 Hauptversuchsreihe mit NaOH

Die Hauptversuchsreihe umfasste zehn Experimente bei jeweils gleichbleibender Einsatzmenge an kalziniertem Leuchtstaub und Aufschlussmittel. Ein Umrühren der Schmelze erfolgte im Schnitt alle 15 Minuten. Die Parameter der anschließenden Laugungen blieben für jeweils fünf Stunden Haltezeit konstant; eine Heißlaugung bei 90 °C mit 1500 ml destilliertem Wasser, die Kaltlaugung bei Raumtemperatur mit 1000 ml dest. Wasser und die Laugung mit 21%iger Salzsäure im Überschuss von 10:1 bei 40 °C bzw. 80 °C.

Bei der niedrigeren Temperatur reichte ein Versuchsaufbau mit einem Becherglas. Für die zweite Hälfte wurde ein Dreihalsrundkolben in einem Heizpilz mit Rückflusskühlung eingesetzt. Die Abbildung 5-11 zeigt einen Überblick vom Versuchsablauf für sämtliche Experimente und die Tabelle 5-10 listet die Parameter für die Schmelzaufschlüsse mit Natronlauge auf.

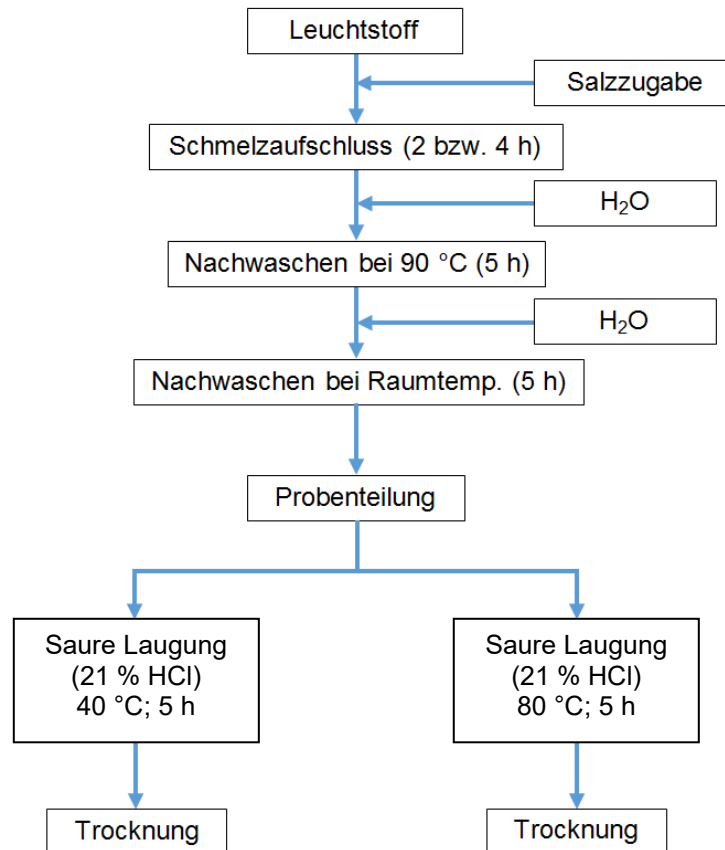


Abbildung 5-11: Fließschema für die Hauptversuche

Tabelle 5-10: Übersicht von den Versuchsparametern für den Schmelzaufschluss mit NaOH

| Versuchsnr. | Aufschlussmedium | Aufschlusstemperatur [°C] | Aufschlussdauer [h] |
|-------------|------------------|---------------------------|---------------------|
| L1          | NaOH             | 400                       | 2                   |
| L2          | NaOH             | 400                       | 4                   |
| L3          | NaOH             | 550                       | 2                   |
| L4          | NaOH             | 550                       | 4                   |
| L5          | NaOH             | 700                       | 2                   |
| L6          | NaOH             | 700                       | 4                   |

### 5.3.1 Versuch L1

Der Leuchtstoff wurde bei 400 °C für zwei Stunden in den Ofen eingebracht. Der Masseverlust während des Schmelzaufschlusses betrug 3,7 %. Da ein Abdampfen des Leuchtmittels ausgeschlossen werden kann, ist dies auf die Abspaltung von Wasser aus dem Natriumhydroxid zurückzuführen. Das entspricht einem Verlust von 5,2 %. Im Tiegel blieben 49,67 g als Verlust zurück, welcher auf Grund der hohen Viskosität nicht ausfließt.

Bei der Heißlaugung mit destilliertem Wasser zeigte sich eine zu geringe Heizleistung, die maximale Temperatur in der Lösung betrug 87 °C, welche sich für die nächsten Versuche durch eine Isolationsmatte im oberen Drittel des Rundhalskolbens beheben ließ. Der

Rückstand enthielt größere Stücke, welche nach der Kaltlaugung händisch zerkleinert wurden, um eine möglichst große Oberfläche zu erreichen (siehe Abbildung 5-12)



Abbildung 5-12: Filtrat nach der Wasserlaugung

Die saure Laugung mit 21%iger HCl wies das gleiche Ergebnis wie die Vorversuche auf. Die Abbildung 5-13 und Abbildung 5-14 zeigen das ursprüngliche und Abbildung 5-15 das ausgewaschene Filtrat.

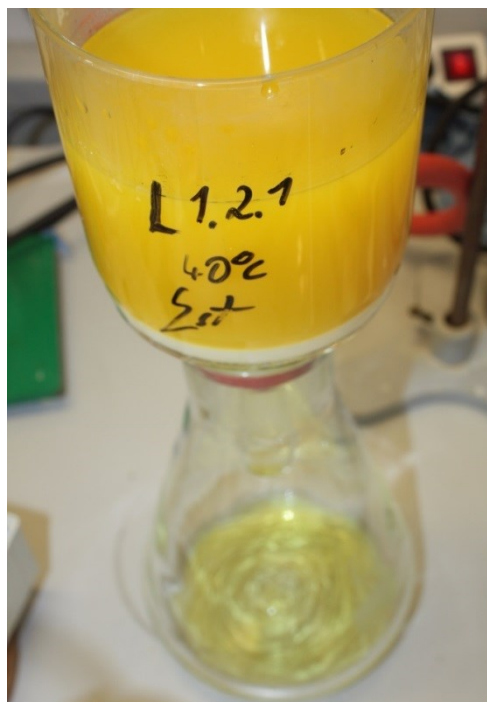


Abbildung 5-13: Filtration mit Glasfritte und Saugflasche





Abbildung 5-14: Ungewaschener Rückstand nach der Laugung in einer Glasfritte



Abbildung 5-15: Ausgewaschener Rückstand

Dieses Gallert hatte einen sehr hohen Feuchtigkeitsanteil. Nach der Trocknung bei 120 °C zeigte sich ein Masseverlust von 77,22 % bei 40 °C und 77,34 % bei 80 °C Laugungstemperatur (die getrockneten Rückstände werden in Abbildung 5-16 gegenübergestellt).

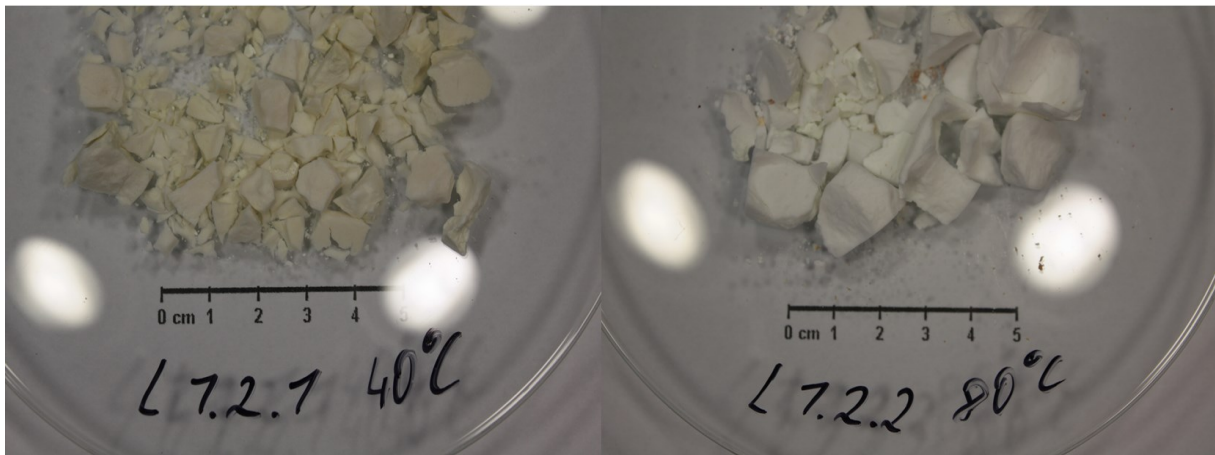


Abbildung 5-16: Gegenüberstellung der getrockneten Filtrate

### 5.3.2 Versuch L2

Dieser Versuch wurde ähnlich dem Experiment L1 durchgeführt, jedoch mit einer Haltezeit von vier Stunden. Der Masseverlust betrug 5,78 %  $\text{H}_2\text{O}$ . Die Abbildung 5-17 zeigt einen Querschnitt der erstarrten Schmelze und Abbildung 5-18 das Entstehen des Gallerts bei der sauren Laugung mit 40 °C, welche in einem Becherglas stattfand. Bei 80 °C kam ein Dreihalsrundkolben mit Rückflusskühlung zum Einsatz um Verdampfungsverluste zu minimieren (siehe Abbildung 5-18, Abbildung 5-19 und Abbildung 5-20).



Abbildung 5-17: Querschnitt der erstarrten Schmelze



Abbildung 5-18: Entstandene gallertartige Masse bei einer Laugungstemperatur von 40 °C



Abbildung 5-19: Entstandene gallertartige Masse bei einer Laugungstemperatur von 80 °C

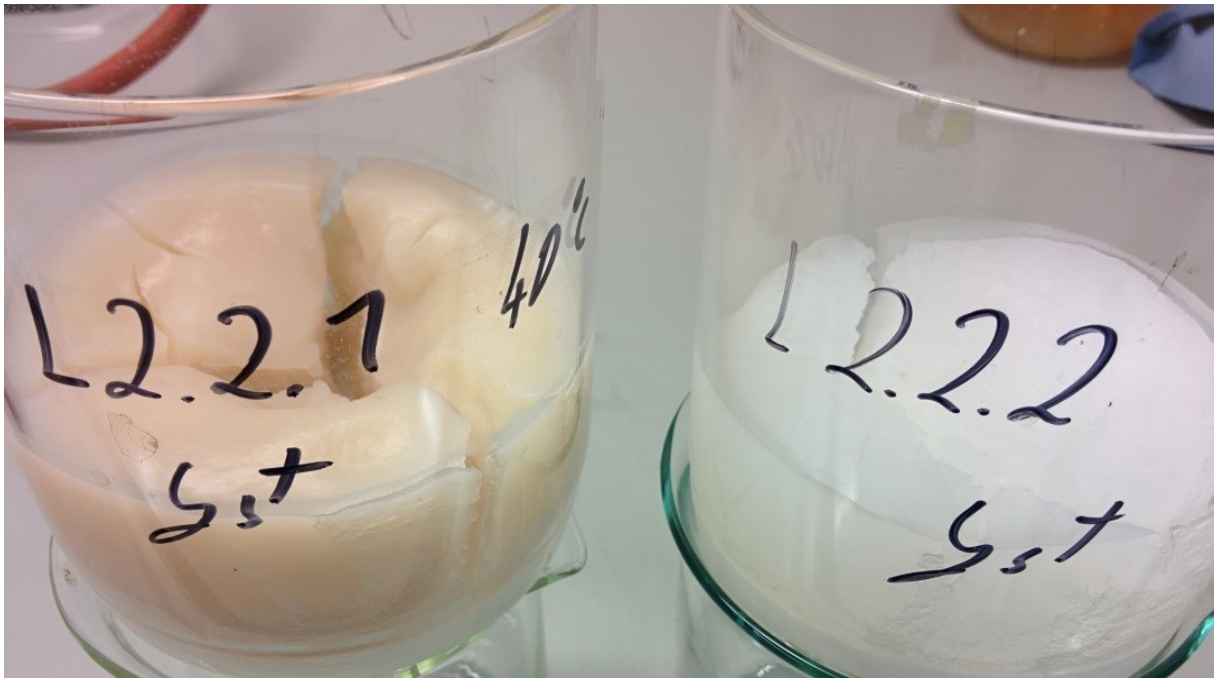


Abbildung 5-20: Gegenüberstellung der ausgewaschenen Feststoffe aus den sauren Laugungen bei 40 und 80 °C

### 5.3.3 Versuch L3

Der Schmelzaufschluss fand bei 550 °C und zwei Stunden Haltedauer statt. Die Masse verringerte sich hierbei um 5,6 %, beim abschließenden sauren Aufschluss um 74 % bei 40 °C und 76 % bei 80 °C.

### 5.3.4 Versuch L4

Das ursprüngliche Ausgangsmaterial war nach Versuch L3 erschöpft und wurde durch einen Leuchtstaub mit ähnlicher Zusammensetzung ersetzt. Die Parameter für den Aufschluss lagen bei 550 °C für vier Stunden. In Abbildung 5-21 ist der Tiegel mit flüssigem Einsatzmaterial zu sehen. Der Masseverlust beim Schmelzaufschluss lag bei 7,22 % sowie 23,27 % für 40 °C bzw. 21,81 % für 80 °C für die Laugungen.



Abbildung 5-21: Alkalische Schmelze im flüssigem Zustand (Versuch L4)

### 5.3.5 Versuch L5

Bei einer Temperatur von 700 °C erfolgte nach zwei Stunden der Abguss der Schmelze. Dabei betrug der Masseverlust 8,0 % und bei den Laugungen 77,54 bzw. 77,34 %.

### 5.3.6 Versuch L6

Dieser entspricht dem vorigen L5 mit bei einer Haltezeit von vier Stunden und einem Masseverlust von 8,1 %. Die Abbildung 5-22 zeigt die Bruchfläche des erstarrten Abgusses. Der Aufschluss mit 21 % Salzsäure wies eine Abnahme der Masse um 44,29 bzw. 79,13 % auf.



Abbildung 5-22: Bruchfläche der erstarrten Schmelze

## 5.4 Hauptversuchsreihe mit Natriumkarbonat

Für einen Schmelzaufschluss fand Natriumkarbonat Verwendung. Die Versuchsparameter werden in Tabelle 5-11 gelistet.

Tabelle 5-11: Übersicht von den Versuchsparametern zum Schmelzaufschluss mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 

| Versuchsnr. | Aufschlussmedium         | Aufschlusstemperatur<br>[°C] | Aufschlussdauer<br>[h] |
|-------------|--------------------------|------------------------------|------------------------|
| L7          | $\text{Na}_2\text{CO}_3$ | 890                          | 2                      |

### 5.4.1 Versuch L7

Bei diesem Experiment fand Natriumkarbonat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) anstatt Natriumhydroxid für den Schmelzaufschluss Verwendung. Die Temperatur wurde bei 890 °C für zwei Stunden gehalten. Bis zu einem Wert von 720 °C lag das Einsatzmaterial als reiner Feststoff vor. Danach folgte (im Vergleich zu den anderen Versuchen) eine relativ kurze Phasenumwandlung. Bei der hohen Temperatur kam es teilweise zum Kondensieren von Alkalien an der Tiegelninnenseite. Dies ist in Abbildung 5-23 deutlich zu sehen. Beim Abguss zeigte sich eine rasche Erstarrung der Schmelze. Um den Verlust im Tiegel möglichst gering zu halten, wurde der Rest im abgekühlten Zustand herausgebrochen. Der Masseverlust betrug 11,1 % für den Schmelzaufschluss und 73,87 bzw. 79,3 % für die saure Laugung.

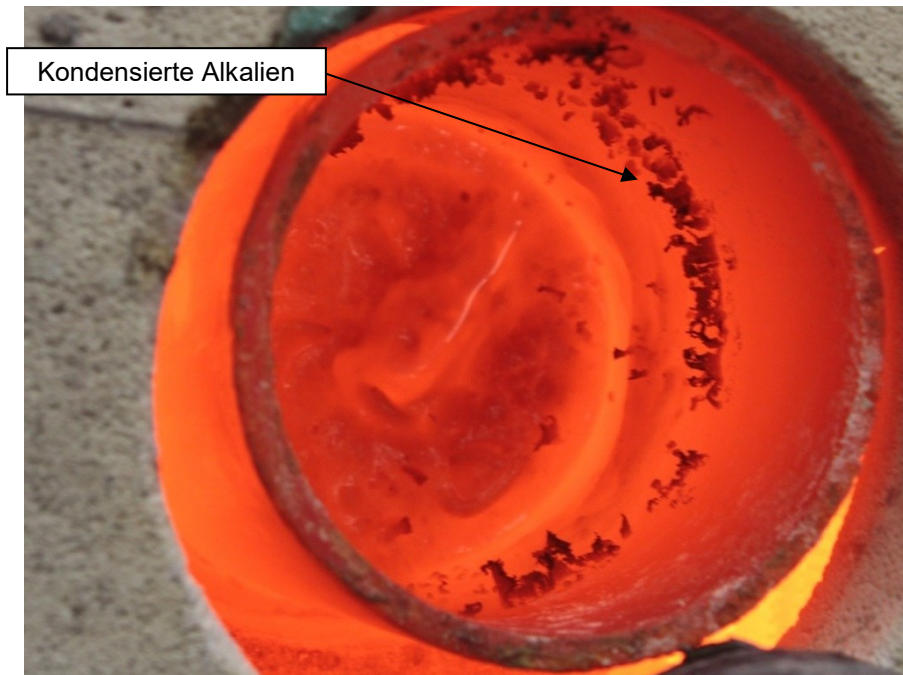


Abbildung 5-23: Flüssiges Einsatzmaterial mit kondensierten Alkalien an der Tiegelwand

## 5.5 Hauptversuchsreihe mit eutektischer Zusammensetzung aus NaOH und KOH

Vier Aufschlüsse erfolgten unter einem Eutektikum aus NaOH und KOH. Das entspricht einer Zusammensetzung von 102,5 g NaOH und 147,5 g KOH. Eine Auflistung der Versuchsparameter ist in Tabelle 5-12 zu sehen.

Tabelle 5-12: Übersicht von den Versuchsparametern zum Schmelzaufschluss mit eutektischer Zusammensetzung von NaOH und KOH

| Versuchsnr. | Aufschlussmedium | Aufschlusstemperatur [°C] | Aufschlussdauer [h] |
|-------------|------------------|---------------------------|---------------------|
| L8          | NaOH + KOH       | 200                       | 2                   |
| L9          | NaOH + KOH       | 400                       | 2                   |
| L10         | NaOH + KOH       | 550                       | 2                   |
| L11         | NaOH + KOH       | 700                       | 2                   |

### 5.5.1 Versuch L8

Die Parameter betragen 200 °C und zwei Stunden Haltedauer. Es zeigte sich anfangs bei niedrigen Temperaturen ein starkes Zusammenbacken des Einsatzmaterials. Bei Erreichen der 200 °C hatte sich am Boden eine sehr feste Schicht ausgebildet, welche sich anfangs nicht lösen ließ. Das Resultat war ein grobkörniges Gemisch (siehe Abbildung 5-24).

Die Masseverluste konnten beim Aufschluss mit 2,9 % und bei der sauren Laugung mit 69,58 bzw. 74,38 % festgestellt werden. Mit 21 % HCl entstand eine rege Schaumbildung, welche nach kurzer Zeit jedoch wieder abklang.



Abbildung 5-24: Abgekühlter Abguss aus dem Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Aufschluss

### 5.5.2 Versuch L9

Bei diesem Aufschluss wurde der Leuchtstaub mit der eutektischen Zusammensetzung von NaOH und KOH vor dem Einsetzen in den Ofenraum nicht innig vermischt, sondern als obere Schicht aufgegeben. Erst bei ca. 200 °C folgte ein Umrühren, welches ein Entstehen von Klumpen unterbinden sollte.

Die Aufschlussstemperatur betrug 400 °C für eine Dauer von zwei Stunden. Am Ende der Haltedauer hatte das Einsatzmaterial eine zähe Konsistenz und bildete eine homogene Schmelze (siehe Abbildung 5-25). Der Masseverlust lag bei 10,9 %. Bei der Heißlaugung mit Wasser zeigte der Filterrückstand eine grobe Korngröße, wie in Abbildung 5-26 ersichtlich ist.





Abbildung 5-25: Tiegel im Ofen mit Thermoelement und hochviskoser Schmelze



Abbildung 5-26: Grobkörniger und getrockneter Filterrückstand nach der Heißlaugung

### 5.5.3 Versuch L10

Das Einsatzmaterial wurde bei 550 °C für zwei Stunden gehalten und hatte bei 460 °C eine hohe Zähigkeit. Ab 500 °C nahm die Viskosität ab, blieb aber bis zum Ende breiartig. Am folgenden Tag zeigte der Abguss einen stark hygroskopischen Charakter. An dünn behafteten Oberflächen setzte eine Braunfärbung der erstarrten Schmelze ein (siehe

Abbildung 5-27 und Abbildung 5-28). Die Masseverluste lagen bei 12,9 % im Schmelzaufschluss und 78 bzw. 79,1 % nach der sauren Laugung.



Abbildung 5-27: Abguss von Versuch L8 mit feuchter Oberfläche



Abbildung 5-28: Außenseite des Tiegels, an welcher der Abguss stattfand

#### 5.5.4 Versuch L11

Dieser wurde für zwei Stunden bei 700 °C gehalten. Vor dem Einsetzen in den Ofen erfolgte wiederum eine Vermischung des Leuchtstoffs mit der eutektischen Zusammensetzung aus

NaOH und KOH. Beim Abguss hatte die Schmelze eine hohe Viskosität mit geringem Anteil an flüssiger Phase.



Abbildung 5-29: Tiegel nach dem Abguss mit anhaftenden Alkalien

## 5.6 Zusätzlich Kontrollversuche

Es benötigte zusätzliche Untersuchungen, um den Einfluss des unterschiedlichen Leuchtstoffes auf die Ausbringung zu überprüfen und um das Ergebnis des Schmelzaufschlusses mit Natriumkarbonat zu verifizieren.

### 5.6.1 Versuch L1 II

Um zu zeigen, ob sich eine unterschiedliche Zusammensetzung des Leuchtmittels auf die Ausbringung auswirkt, wurde der Versuch L1 mit Natriumhydroxid, bei 400 °C und für zwei Stunden wiederholt. Die Verluste an Masse lagen beim Schmelzaufschluss bei 5,0 %, für die saure Laugung bei 71,01 % für 40 °C bzw. 45,23 % bei 80 °C.

### **5.6.2 Versuch L2 II**

Nach der Erkenntnis eines bestehenden Einflusses des Ausgangsmaterials folgte eine Wiederholung anfänglicher Versuche mit dem neuen Leuchtstoff. Bei L2 II handelte es sich um einen Schmelzaufschluss bei 400 °C und vier Stunden Haltedauer. Der Masseverlust lag bei 6,0 %.

### **5.6.3 Versuch L3 II**

Der letzte Versuch mit neuem Einsatzmaterial wurde bei 550 °C für zwei Stunden durchgeführt und zeigte einen Verlust von 9,3 % durch Wasserabspaltung.

### **5.6.4 Versuch L7 II**

Auf Grund von unschlüssigen Ergebnissen musste der Versuch mit Natriumkarbonat wiederholt werden. Der Masseverlust lag bei 10,6 % und betrug nach der Laugung 78,53 bzw. 80,06 %.

## 6. Ergebnisse

In den nachfolgenden Kapiteln wird auf die Ergebnisse der Analysen eingegangen. Die Tabelle 6-1 gibt einen Überblick zu den einzelnen Versuchen und deren Parameter.

Tabelle 6-1: Übersicht zur Hauptversuchsreihe

| Versuchsnr. | Aufschlussmedium                | Aufschlusstemperatur [°C] | Aufschlussdauer [h] |
|-------------|---------------------------------|---------------------------|---------------------|
| L1          | NaOH                            | 400                       | 2                   |
| L1 II       | NaOH                            | 400                       | 2                   |
| L2          | NaOH                            | 400                       | 4                   |
| L2 II       | NaOH                            | 400                       | 4                   |
| L3          | NaOH                            | 550                       | 2                   |
| L3 II       | NaOH                            | 550                       | 2                   |
| L4          | NaOH                            | 550                       | 4                   |
| L5          | NaOH                            | 700                       | 2                   |
| L6          | NaOH                            | 700                       | 4                   |
| L7          | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 890                       | 2                   |
| L7 II       | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 890                       | 2                   |
| L8          | NaOH + KOH                      | 200                       | 2                   |
| L9          | NaOH + KOH                      | 400                       | 2                   |
| L10         | NaOH + KOH                      | 550                       | 2                   |
| L11         | NaOH + KOH                      | 700                       | 2                   |

### 6.1 Masseverlust während dem Schmelzaufschluss

Durch die hohen Temperaturen beim Schmelzaufschluss kommt es zur Abspaltung von Wasser aus dem Natriumhydroxid mit anschließendem Verdampfen. Die Abbildung 6-1 gibt eine Übersicht von den Verlusten der einzelnen Zusammensetzungen.

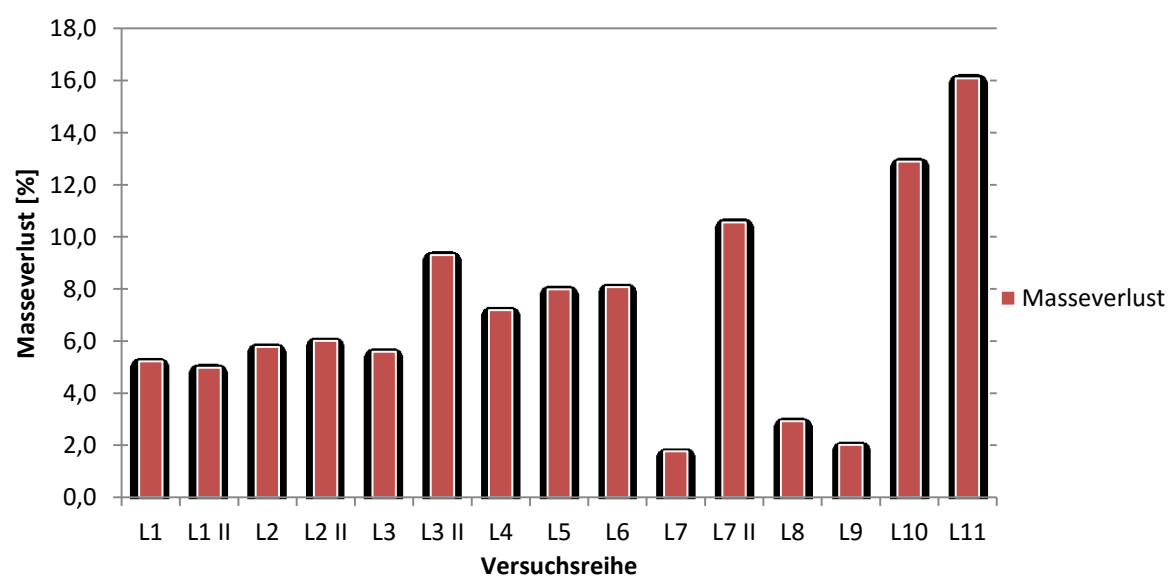


Abbildung 6-1: Darstellung des Masseverlustes während des Schmelzaufschlusses der einzelnen Versuche

Die Gegenüberstellung zeigt beim Schmelzaufschluss mit Natriumkarbonat (L7) bei 880 °C einen deutlichen Unterschied zu dem Verhalten der anderen Untersuchungen. Nach Wiederholung (L7 II) entsprach der Masseverlust einem zu erwartenden Wert, wodurch der Versuch L7 als „Ausreißer“ gewertet werden konnte.

Der Einfluss der unterschiedlichen Haltedauer auf den Masseverlust stellt Abbildung 6-2 dar, wobei sich bei geringen Temperaturen (400 und 550 °C) eine deutliche Abhängigkeit zeigte. Bei 700 °C ist die Zeit nur mehr von geringer Bedeutung, was sich in der etwa identen Massenabnahme widerspiegelt.

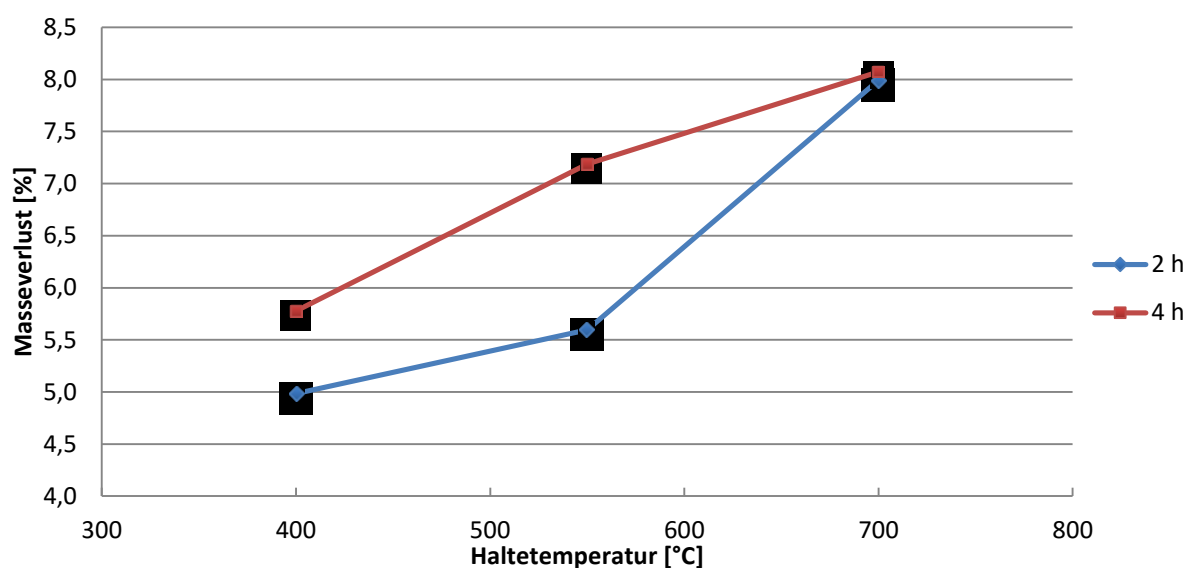


Abbildung 6-2: Masseverlust bei Schmelzaufschlüssen mit Natriumhydroxid nach zwei und vier Stunden Haltedauer

Der Masseverlust der Versuchsreihe mit einem Eutektikum aus NaOH-KOH wird in Abbildung 6-3 dargestellt. Beim Schmelzaufschluss mit 400 °C zeigte sich ein geringerer Wert als beim Versuch mit 200 °C. Die spätere Analyse der Laugen nach den sauren Aufschlüssen bei 40 und 80 °C ergab jedoch durchaus realistisch anzusehende Extraktionsraten.

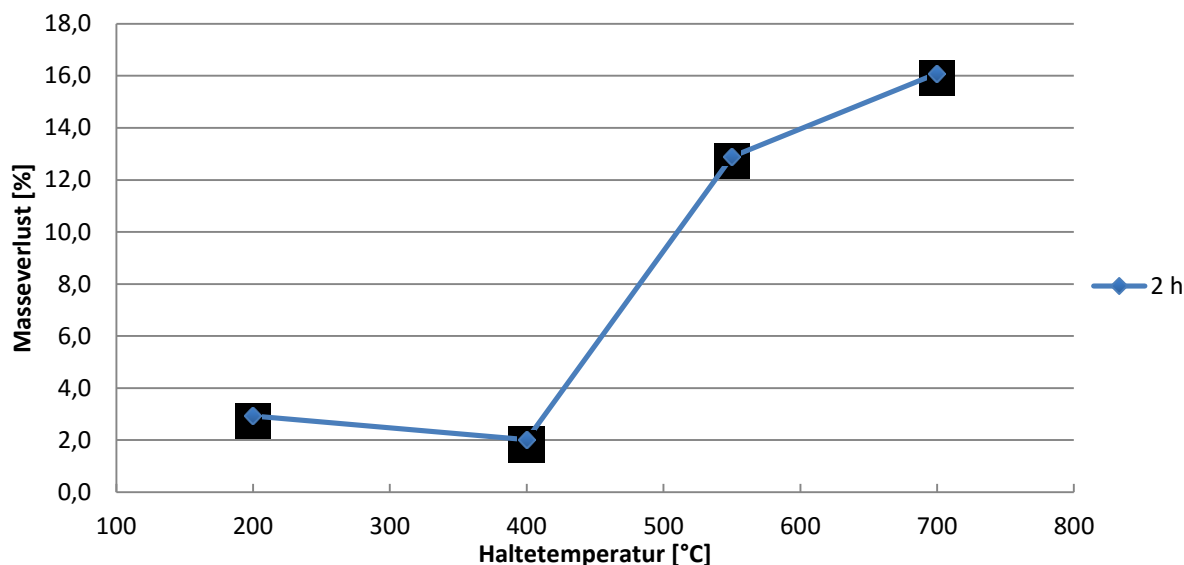


Abbildung 6-3: Masseverlust des Einsatzmaterials (Leuchtstaub mit eutekt. Mischung von NaOH-KOH) bei einer Haltedauer von zwei Stunden als Funktion der Temperatur

## 6.2 Ausbringung

Der Einfluss einzelner Zusammensetzungen der Salze bzw. Salzmischungen sowie weiterer Parameter wird über den Grad der Ausbringung der Seltenen Erden in die Flüssigphase der nachfolgenden Laugungsversuche ermittelt. Als Basis hierfür dienten Massenbilanzen, welche auch Verluste beim Überführen der Aufschlussmassen etc. berücksichtigten. Auf Grund von Analysetoleranzen und anderen Einflüssen durch die Probennahme kam es teilweise zu Ergebnissen bis zu 106 %. Diese können als annähernd 100 % erachtet werden.

### 6.2.1 Ausbringung für den Schmelzaufschluss mit Natriumhydroxid

Die Versuchsreihe für den Aufschluss mit NaOH umfasste sechs Versuche, bei drei unterschiedlichen Aufschlusstemperaturen mit zwei und vier Stunden Haltedauer. Nach fünf Stunden Laugung der Aufschlussmasse mit destilliertem Wasser bei 90 °C erfolgte eine weitere für fünf Stunden mit Wasser bei Raumtemperatur. Nach einer Probenteilung der gewaschenen Aufschlussmasse wurden die beiden Fraktionen bei Temperaturen von 40 und 80 °C mit 21%iger Salzsäure (bei einem Fest/Flüssig-Verhältnis von 1/10) über einen Zeitraum von fünf Stunden gelaugt. Die folgenden Versuche sind jeweils mit dem gleichen Ausgangsmaterial durchgeführt worden.

In Abbildung 6-4, welche das Ausbringen der Seltenen Erden in Abhängigkeit von der Aufschlusstemperatur bei einer Laugungstemperatur von 40 °C zeigt, ist bei 550 °C ein starker Abfall der Ausbringung von Cer zu sehen. Die geringe Ausbeute an Cer war zudem bei einem weiteren Versuch bei ähnlichen Parametern mit vier Stunden Haltezeit (siehe Abbildung 6-5) zu beobachten, wobei sämtliche anderen Elemente einen Anstieg

verzeichneten. Darüber hinaus lässt sich auch für den Versuch L6 bei 700 °C und vier Stunden Haltedauer ein Absinken der Ausbringung erkennen.

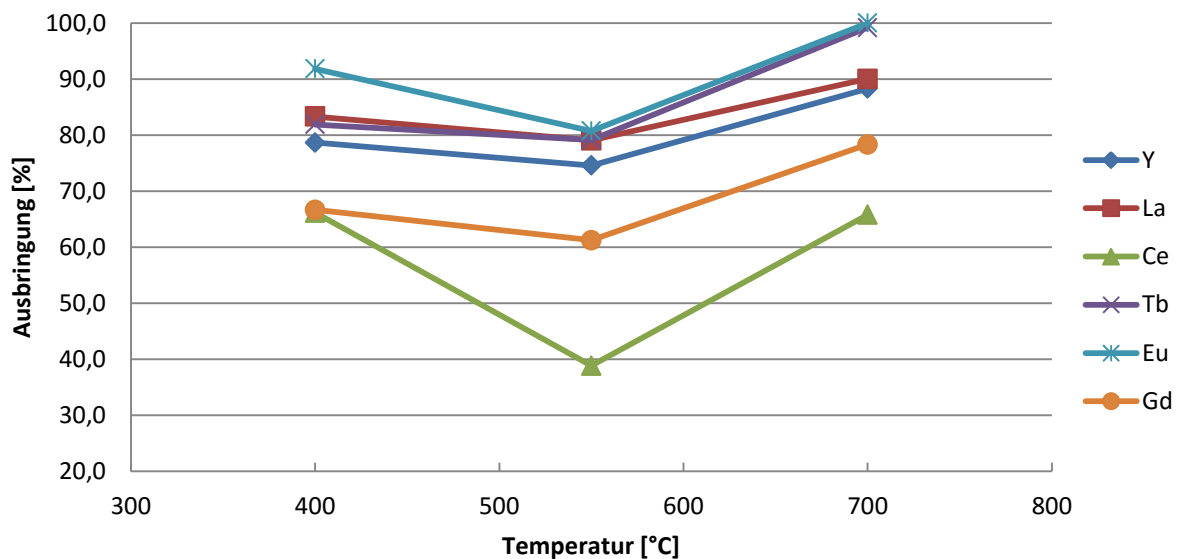


Abbildung 6-4: Ausbringung des NaOH-Auflösung mit zwei Stunden Haltezeit und saurer Laugung bei 40 °C als Funktion der Temperatur

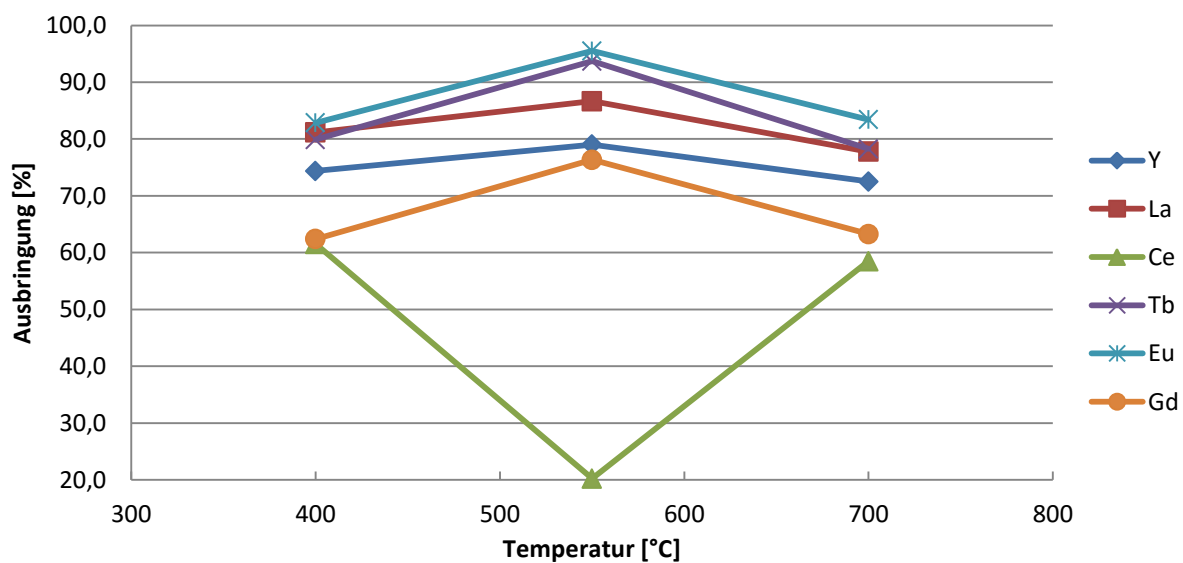


Abbildung 6-5: Ausbringung des NaOH-Auflösung mit vier Stunden Haltezeit und saurer Laugung bei 40 °C als Funktion der Temperatur

Für den Schmelzaufschluss mit 550 °C zeigt sich in Abbildung 6-6 im Säureaufschluss bei 80 °C ein Abfall der Ausbringung für alle Seltenen Erden, ähnlich der Laugung mit 40 °C.



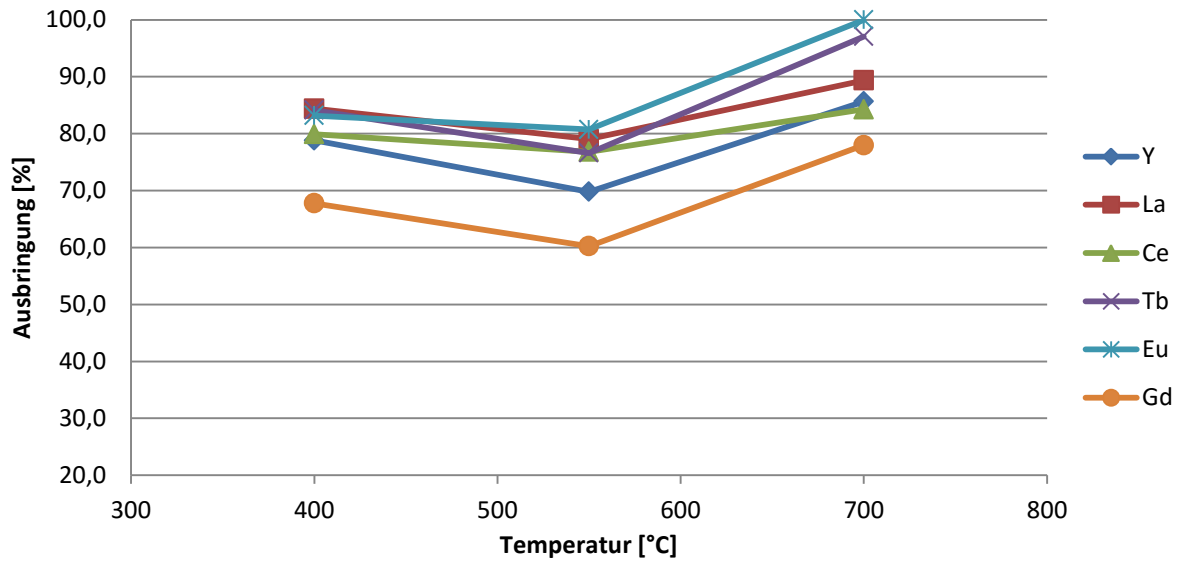


Abbildung 6-6: Ausbringung des NaOH-Aufschlusses mit zwei Stunden Haltezeit und saurer Laugung bei 80 °C als Funktion der Temperatur

Das Diagramm in Abbildung 6-7 zeigt ab 550 °C zum Teil eine Stagnation in der Ausbringung.

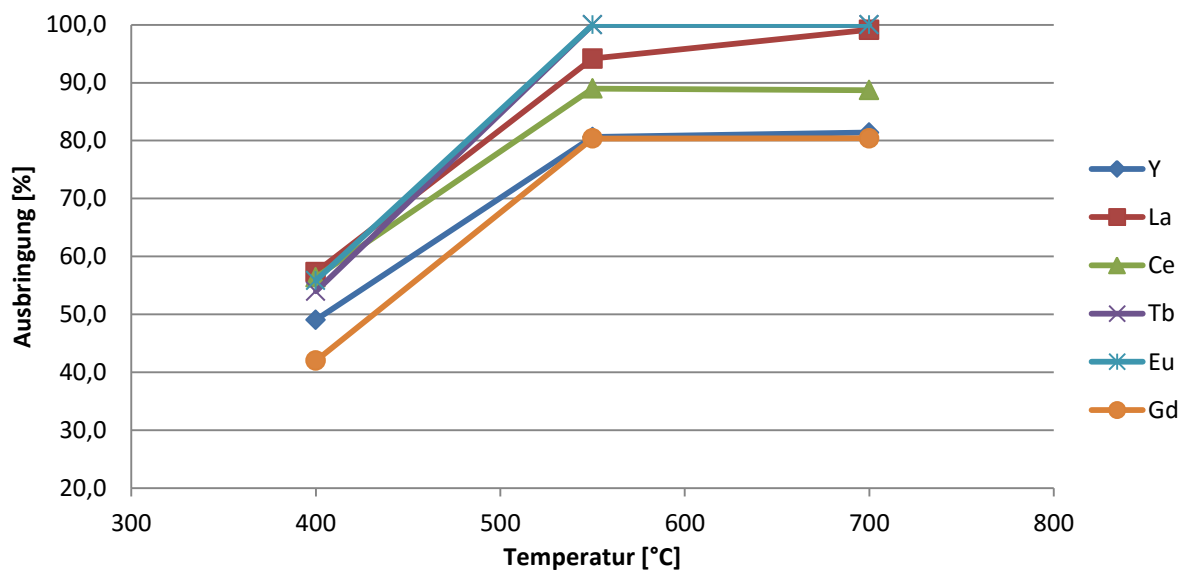


Abbildung 6-7: Ausbringung des NaOH-Aufschlusses mit vier Stunden Haltezeit und saurer Laugung bei 80 °C als Funktion der Temperatur

Auf Grund der Verwendung eines neuen Leuchtstoffes wurde der Einfluss der Zusammensetzung bei 400 °C überprüft. Der Unterschied des Gehalts an Seltenen Erden im Ausgangsmaterial wird in Abbildung 6-8 verdeutlicht.

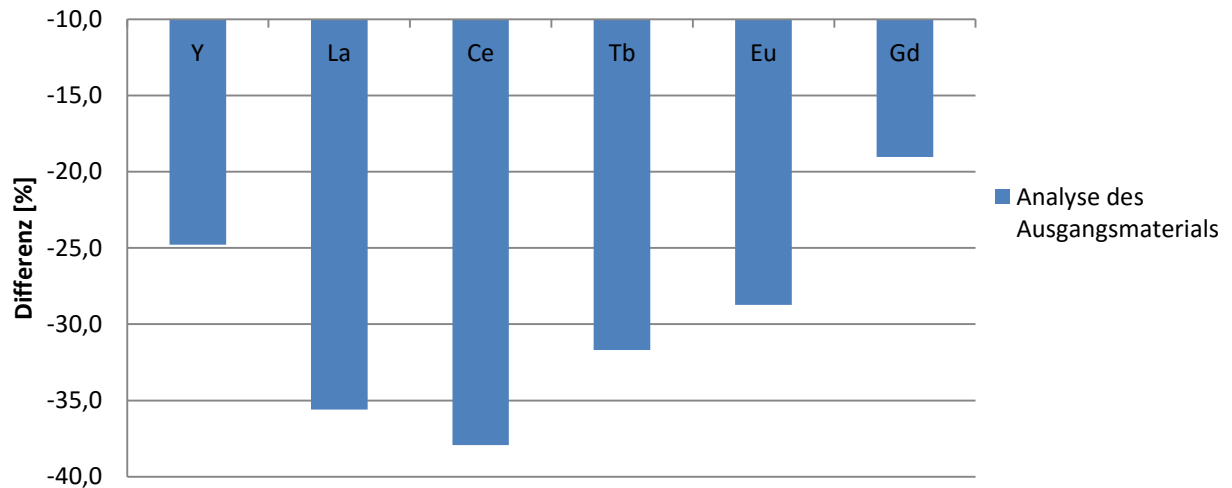


Abbildung 6-8: Differenz der Gehaltsanalyse der unterschiedlichen Einsatzmaterialien für die einzelnen Elemente

Die anschließende Aufbereitung zeigte mit Ausnahme von Yttrium eine sinkende Ausbeute, von 3,7 % für Europium bis zu 17 % im Falle von Terbium. Eine Übersicht der unterschiedlichen Ausbringungen und unterschiedlichen Parametern bieten Abbildung 6-9, Abbildung 6-10 und Abbildung 6-11.

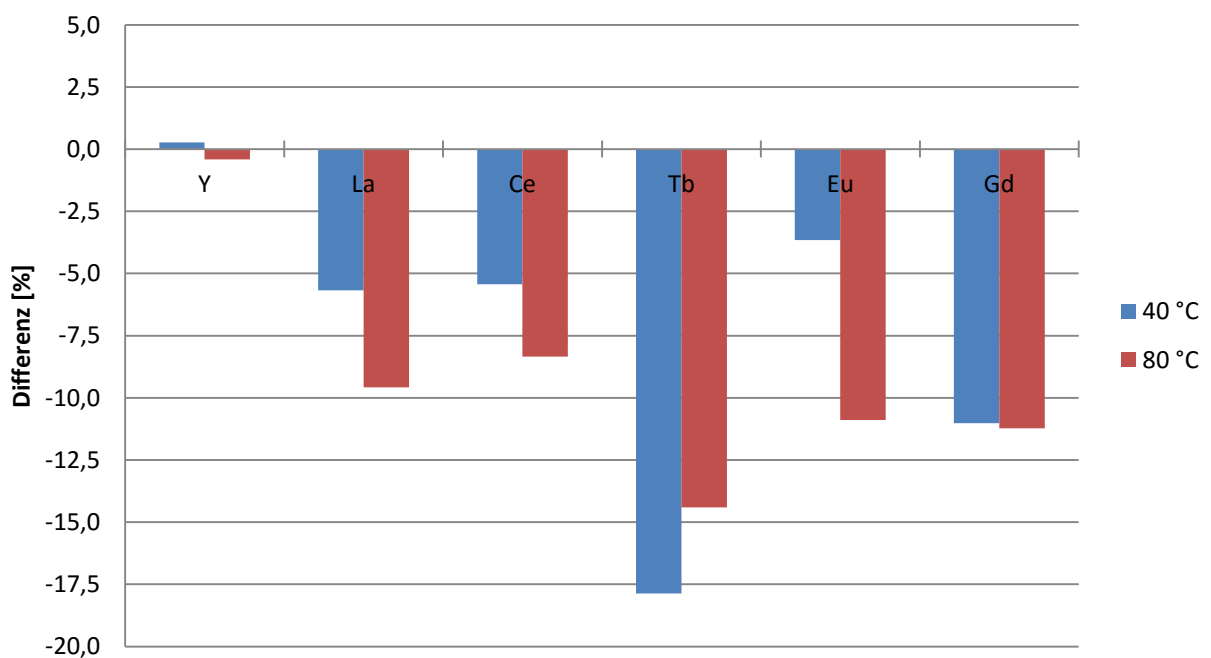


Abbildung 6-9: Differenz der Ausbringung bei 400 °C und zwei Stunden Schmelzaufschluss für die einzelnen SEE bei 40 und 80 °C

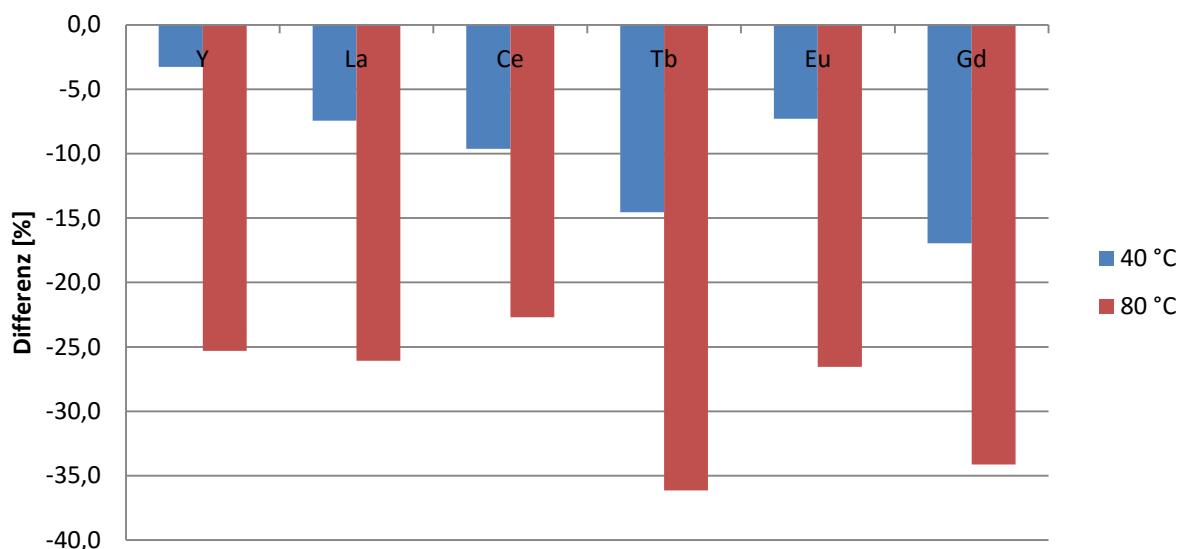


Abbildung 6-10: Differenz der Ausbringung bei 400 °C und vier Stunden Schmelzaufschluss für die einzelnen SEE bei 40 und 80 °C

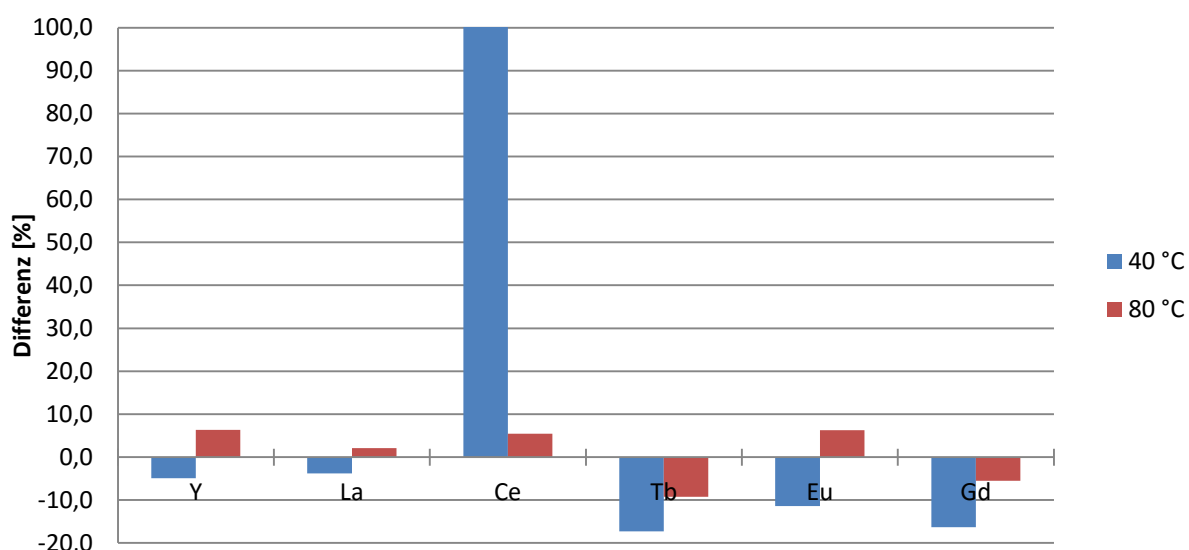


Abbildung 6-11: Differenz der Ausbringung bei 550 °C und zwei Stunden Schmelzaufschluss für die einzelnen SEE bei 40 und 80 °C

## 6.2.2 Ausbringung für den Schmelzaufschluss mit Natriumkarbonat

Aus dem Diagramm in Abbildung 6-12 ist ersichtlich, dass die Analysewerte für Natriumkarbonat ähnliche Größenordnungen wie die vorhergehenden Versuche aufweisen. Die Ausnahme bildet auch hierbei Cer, welches ähnlich den Versuchen mit reinem NaOH bei 550 °C und 40 °C in 21%iger HCl eine sehr geringes Ausbringen zeigte. Die Werte des wiederholten Versuchs (L7 II) korrelierten mit jenen der Aufschlüsse mit NaOH und 700 °C, bei gleicher Laugungstemperatur.

Die Abbildung 6-13 verdeutlicht die Diskrepanz der Analyse des ersten Experiments bei 80 °C. Die Ergebnisse scheinen um eine Zehnerpotenz zu niedrig zu sein. Die Verdünnung

der Lösung wurde für alle Versuch konstant mit 1/50 durchgeführt und entspräche somit einem Verhältnis von 1/500.

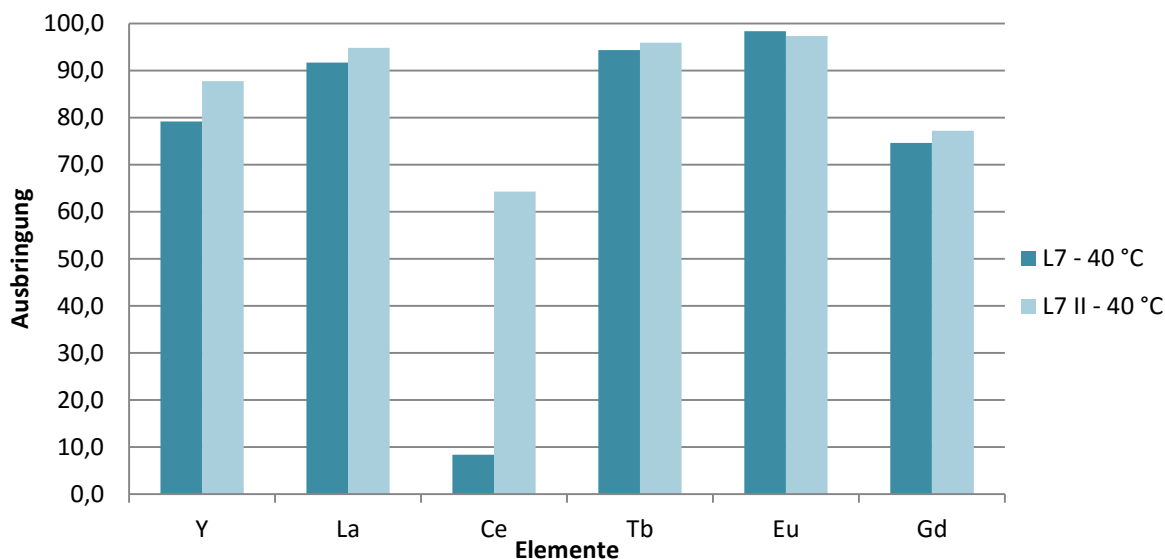


Abbildung 6-12: Gegenüberstellung der Ausbringung des erneuten Schmelzaufschluss mit Natriumkarbonat für die einzelnen SEE bei 40 °C

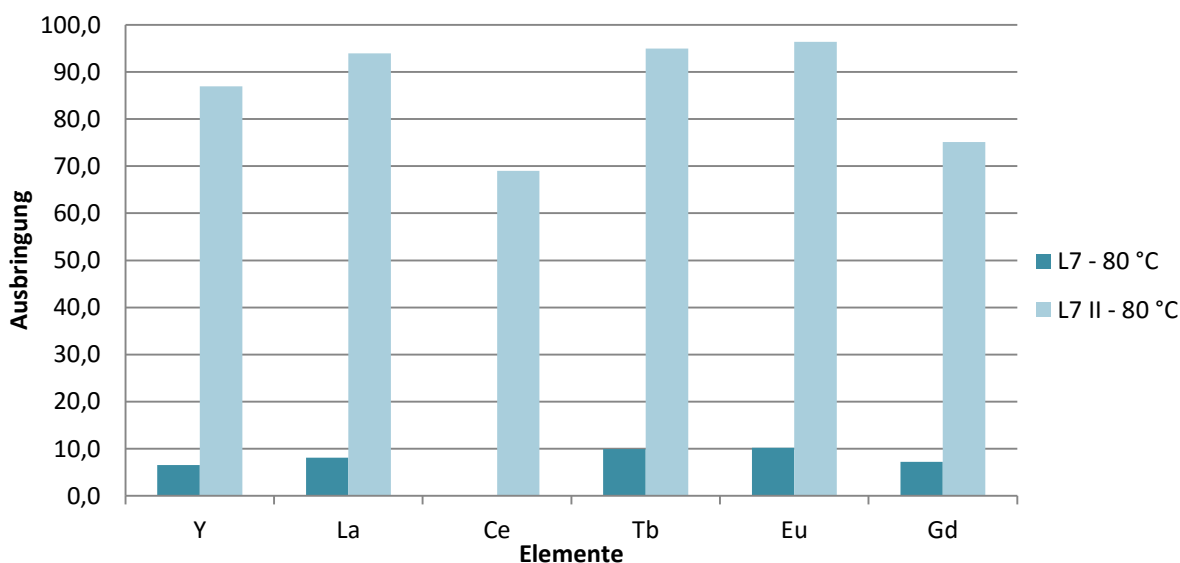


Abbildung 6-13: Gegenüberstellung der Ausbringung des erneuten Schmelzaufschluss mit Natriumkarbonat für die einzelnen SEE bei 80 °C

Im direkten Vergleich der zweiten Untersuchung bei 40 °C und 80 °C ist in Abbildung 6-14 eine bessere Ausbringung bei niedrigeren Temperaturen zu sehen. Dies könnte auf die Gallertbildung zurückzuführen sein, welche die Rührwirkung im Dreihalskolben und somit die Durchmischung negativ beeinflusste.

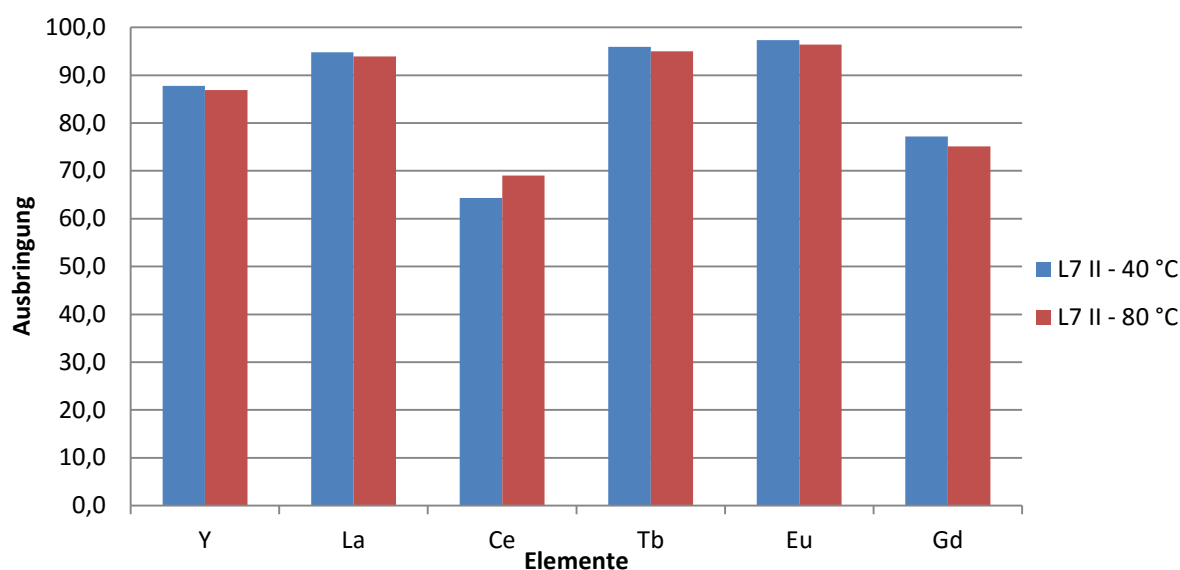


Abbildung 6-14: Gegenüberstellung der Ausbringung mit Natriumkarbonat für die einzelnen SEE bei 40 und 80 °C

### 6.2.3 Ausbringung für den Schmelzaufschluss mit einem Eutektikum aus NaOH und KOH

Bei den Versuchen mit einer Mischung aus Natrium- und Kaliumhydroxid im eutektischen Punkt zeigte sich auch hier mit 550 °C Schmelzaufschlusstemperatur und bei 40 °C Laugungstemperatur ein starker Abfall der Ausbringung. In Abbildung 6-15 wird dies veranschaulicht.

Auf Grund der gleichen Haltedauer ist auch der Schmelzaufschluss mit Natriumkarbonat in diesem Diagramm vermerkt. Hierbei lässt sich ein geringeres Ausbringen für  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  erkennen. Bei 700 °C erzielen Terbium und Europium auf Grund möglicher Analyseungenauigkeiten mit 120 % zu hohe Werte. Es kann näherungsweise mit einer Ausbringung von 100 % ausgegangen werden.

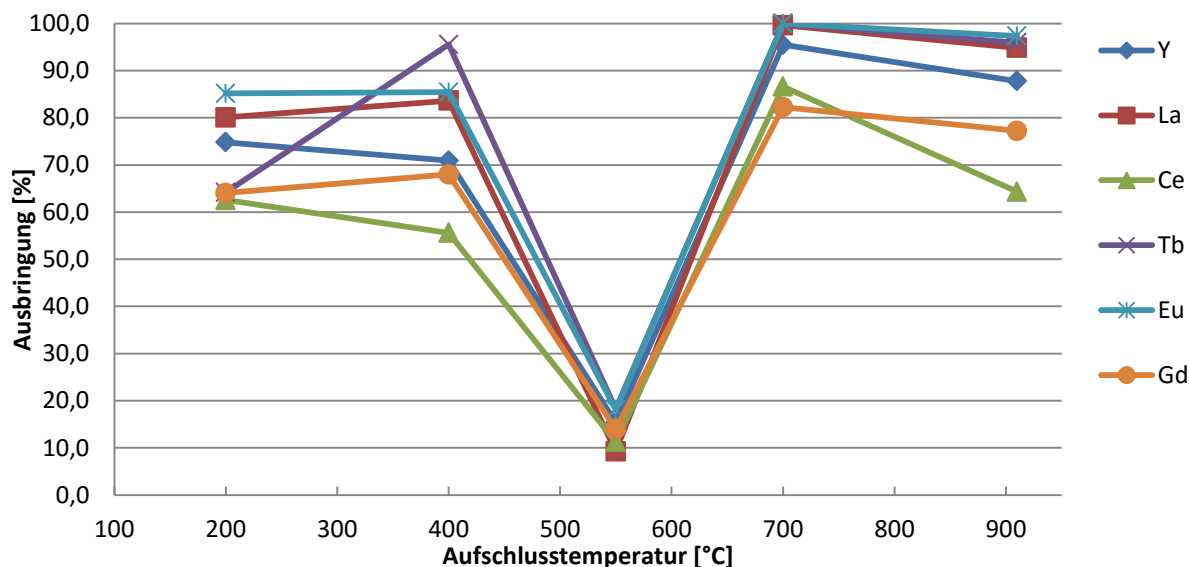


Abbildung 6-15: Ausbringen der Seltenen Erden als Funktion der Temperatur, zwei Stunden Schmelzaufschluss und HCl mit 40 °C

Bei einer Anhebung der Temperatur auf 80 °C für die saure Laugung zeigt sich ab 400 °C eine Stagnation der Ausbringung. Für Europium, Terbium und Lanthan kann für den Temperaturbereich von 400 bis 700 °C eine Ausbeute von annähernd 100 % angenommen werden. Bis auf Yttrium, welches ab 400 °C annähernd konstant bleibt, weisen sämtliche anderen Seltenen Erden einen Rückgang des Ausbringens oberhalb von 700 °C auf (siehe Abbildung 6-16). Am stärksten ist dieser Abfall bei Cer, welches von 95,67 auf 69,02 % abfällt.

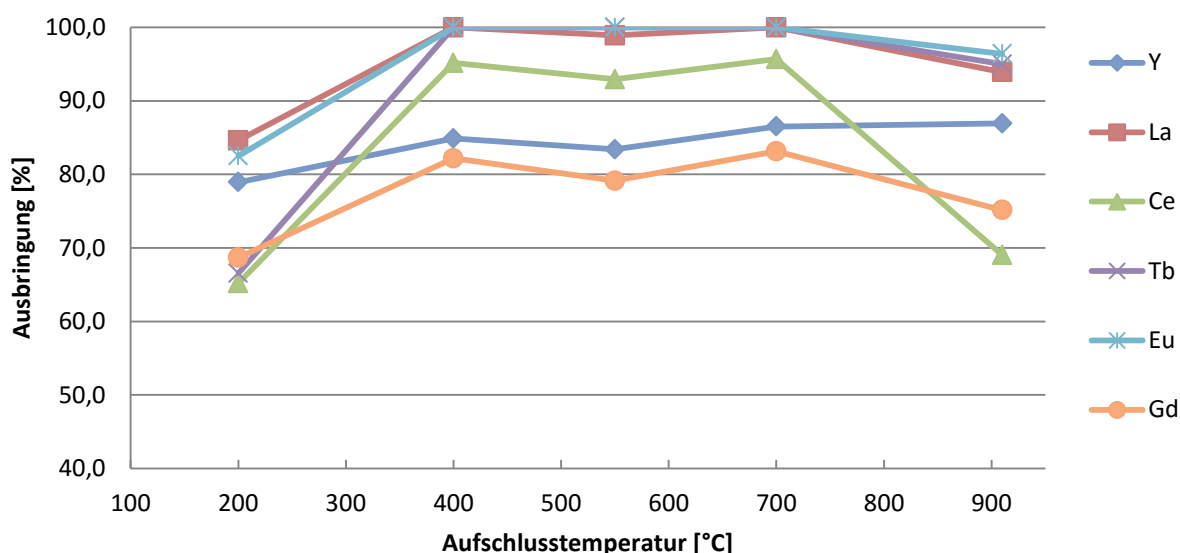


Abbildung 6-16: Ausbringen der Seltenen Erden als Funktion der Temperatur, zwei Stunden Schmelzaufschluss und HCl mit 80 °C

## 7. Schlussfolgerungen

In den folgenden Kapiteln wird auf die Aussagekraft der Versuchsergebnisse eingegangen.

### 7.1 Schmelzaufschluss mit Natriumhydroxid

Für NaOH zeigt sich bei den Schmelzaufschlüssen von 400 und 500 °C bei einer Haltedauer von vier Stunden, im Vergleich zu zwei Stunden, ein deutlich gestiegenes Abdampfen von Wasser. Bei 700 °C ist mit acht Prozent Masseverlust der Einfluss der Haltedauer auf ein Minimum gesunken (siehe Tabelle 7-1).

Tabelle 7-1: Übersicht für den Masseverlust mit NaOH

| Versuchsnr. | Masseverlust [%] | Aufschlusstemperatur [°C] | Aufschlussdauer [h] |
|-------------|------------------|---------------------------|---------------------|
| L1          | 5,23             | 400                       | 2                   |
| L1 II       | 4,98             | 400                       | 2                   |
| L2          | 5,78             | 400                       | 4                   |
| L2 II       | 6,01             | 400                       | 4                   |
| L3          | 5,60             | 550                       | 2                   |
| L3 II       | 9,30             | 550                       | 2                   |
| L4          | 7,19             | 550                       | 4                   |
| L5          | 7,99             | 700                       | 2                   |
| L6          | 8,07             | 700                       | 4                   |

Für die Laugung mit 21%iger HCl bei 40 °C ergibt sich für die Ausbringung von Cer jeweils ein Minimum. Die höchsten Gehalte können bei einer Aufschlusstemperatur von 700 °C für vier Stunden und anschließender Laugung mit 21%iger HCl bei 80 °C erzielt werden. Der Schmelzaufschluss mit 550 °C bei gleicher Haltedauer ermöglichte bis auf ca. fünf Prozent weniger Lanthan einen ähnlichen Grad an Ausbeute für die untersuchten Elemente.

Tabelle 7-2: Auszug der Ausbringung für vier Stunden Haltezeit und 80 °C Laugung mit NaOH

| Aufschlusstemperatur [°C] | Y [%] | La [%] | Ce [%] | Tb [%] | Eu [%] | Gd [%] |
|---------------------------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 550                       | 80,61 | 94,17  | 89,00  | ~ 100  | ~ 100  | 80,36  |
| 700                       | 81,40 | 99,14  | 88,73  | ~ 100  | ~ 100  | 80,41  |

## 7.2 Schmelzaufschluss mit eutektischer Mischung aus NaOH und KOH

Die Masseverluste durch Abdampfen von Wasser erzielten bei der eutektischen Zusammensetzung die höchsten Werte mit max. 16,1 % bei 700 °C. Im Vergleich lag der Verlust von NaOH mit gleichen Parametern bei acht Prozent.

Tabelle 7-3: Übersicht für den Masseverlust mit eutektischer Mischung aus NaOH und KOH

| Versuchsnr. | Masseverlust [%] | Aufschlusstemperatur [°C] | Aufschlussdauer [h] |
|-------------|------------------|---------------------------|---------------------|
| L8          | 2,92             | 200                       | 2                   |
| L9          | 2,02             | 400                       | 2                   |
| L10         | 12,89            | 550                       | 2                   |
| L11         | 16,09            | 700                       | 2                   |

Bei einer Aufschlusstemperatur von 550 °C und einer zweistündigen Haltedauer zeigte sich bei der Laugung bei 40 °C ein markantes Minimum für sämtliche Gehalte an Seltenen Erden. Diese Tendenz zu schlechterer Ausbringung war auch für die Laugung mit 80 °C heißer Salzsäure erkennbar, jedoch in verminderter Ausprägung.

Die höchste Ausbeute erzielten die Schmelzaufschlüsse bei 400 °C und anschließender Heißlaugung mit 80 °C bzw. bei 700 °C in 40 oder 80 °C heißer HCl mit leicht erhöhten Gehalten an Yttrium. Die Tabelle 7-4 gibt einen Überblick zu den Ausbringungen bei Heißlaugung mit 80 °C.

Tabelle 7-4: Ausbringung für Schmelzaufschlüsse mit einer eutektischen Zusammensetzung aus NaOH und KOH und HCl-Laugung mit 80°C

| Aufschlusstemperatur [°C] | Y [%] | La [%] | Ce [%] | Tb [%] | Eu [%] | Gd [%] |
|---------------------------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 200                       | 78,93 | 84,62  | 65,20  | 66,55  | 82,51  | 68,68  |
| 400                       | 84,88 | ~ 100  | 95,15  | ~ 100  | ~ 100  | 82,17  |
| 550                       | 83,39 | 98,90  | 92,94  | ~ 100  | ~ 100  | 79,12  |
| 700                       | 86,51 | ~ 100  | 95,67  | ~ 100  | ~ 100  | 83,14  |

Für Yttrium ergab der Schmelzaufschluss von 700 °C bei 40 °C Laugungstemperatur eine maximale Ausbringung von 95 %. Der Unterschied zur geringeren Ausbeute bei 80 °C ist in der verminderten Rührwirkung durch die Gallertbildung im Dreihalskolben anzunehmen.

## 7.3 Schmelzaufschluss mit Natriumkarbonat

Im Vergleich zu den anderen Aufschlüssen bei 700 °C und einer zweistündigen Haltedauer ergab sich für Natriumkarbonat eine geringere Ausbeute für sämtliche Seltenen Erden. Einzig für Lanthan brachte es gegenüber NaOH einen höheren Gehalt um ca. vier Prozent.



Wird die erhöhte Aufschlusstemperatur von 910 °C zusätzlich in Betracht gezogen, kann Natriumkarbonat als Einsatzmaterial außer Acht gelassen werden.

Tabelle 7-5: Ausbringung des Schmelzaufschlusses mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bei 910 °C und zwei Stunden Haltedauer

| Laugungstemperatur [°C] | Y [%] | La [%] | Ce [%] | Tb [%] | Eu [%] | Gd [%] |
|-------------------------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 40                      | 87,78 | 94,93  | 64,33  | 95,92  | 97,33  | 77,20  |
| 80                      | 86,93 | 93,92  | 69,02  | 94,99  | 96,39  | 75,14  |

## 7.4 Gegenüberstellung unterschiedlicher Leuchtstoffzusammensetzungen

Für die wiederholten Versuche mit zwei verschiedenen Ausgangsmaterialien ergaben die niedrigeren Gehalte des zweiten Leuchtstaubs ebenfalls eine verminderte Ausbringung. Ein Ausschnitt der Analyseergebnisse ist in Tabelle 7-6 ersichtlich.

Tabelle 7-6: Gegenüberstellung der Leuchtstoffzusammensetzungen

| Ausgangsmaterial | Y [%] | La [%] | Ce [%] | Tb [%] | Eu [%] | Gd [%] |
|------------------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Leuchtstoff I    | 7,83  | 0,97   | 0,94   | 0,40   | 0,45   | 0,29   |
| Leuchtstoff II   | 5,89  | 0,62   | 0,58   | 0,28   | 0,32   | 0,23   |

Hervorzuheben ist der Einfluss der Laugungstemperatur, welche bei 80 °C zu stärker verminderten Gehalten führt, als bei 40 °C. Ausnahmen hiervon lässt sich lediglich der Versuch bei 550 °C Aufschlusstemperatur und zwei Stunden Haltedauer. Der berechnete Unterschied von 271 % für Cer kann als Ausreißer gewertet werden (siehe Abbildung 6-11). Die Ursache liegt in den Nebenreaktionen anderer Elemente liegen, welche nicht im Analyseumfang enthalten sind.

## 8. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit erfolgte eine umfangreiche Literaturrecherche zu aktuellen Aufbereitungsmethoden von Leuchtstoffen. Bei einer direkten Laugung mit Salpetersäure zeigt sich die Bildung von nitrosen Gasen, welche auf Grund ihrer reizenden und giftigen Eigenschaften für die Vorversuchsreihe ausgeschlossen wird. Des Öfteren wird die Lösung mittels Solventextraktion aufkonzentriert bzw. von Verunreinigungen gereinigt. Dies beinhaltet einen großen Lösungsmittelbedarf und wird deshalb für diese Untersuchungen nicht berücksichtigt.

Die Verwendung eines Graphittiegels erweist sich für die stark alkalischen Prozessbedingungen als nicht beständig. Der Einsatz von Reinnickel erzielt unterhalb der Schmelzoberfläche eine nicht korrodierte, blanke Oberfläche. Über der Schmelze bewirkt ein Kontakt mit der Atmosphäre einen leichten korrosiven Angriff.

Für die untersuchten Schmelzaufschlüsse ergibt eine eutektische Zusammensetzung aus Natrium- und Kaliumhydroxid das effektivste Salz. Bereits mit 400 °C Aufschlusstemperatur und zwei Stunden Haltedauer zeigt sich eine bessere Ausbringung als bei reinem NaOH mit 700 °C für vier Stunden. Zudem liegt bei einem Einsatz von Natriumkarbonat für zwei Stunden bei 910 °C eine geringere Ausbringung als bei der eutektischen Mischung bei 700 °C vor. Die angeschlossene heiß-saure Laugung ergab mit 80 °C nebst einer größeren Ausbeute auch eine kürzere Filtrationszeit als mit 40 °C, welches auf ein besseres Auftrennen der Silikatverbindungen zurückzuführen ist.

Einen weiteren wichtigen Einfluss übt auch die Zusammensetzung des Ausgangsmaterials auf die Ausbringung aus. Vor allem bei Terbium und Gadolinium ergibt ein geringerer Gehalt im Ausgangsmaterial einen Unterschied mit mehr als 30 %, mit steigendem Einfluss bei höheren Temperaturen.

Ebenso zu berücksichtigen ist der kontinuierlich steigende Absatz an LED's (light emitting diod), wodurch sich die wirtschaftlich rentable Aufarbeitung von Leuchtstoffen schmälert. Um eine größere Unabhängigkeit Europas von der Marktdominanz Chinas und anderer Schwellenländer anzustreben, bedarf es weiterer Forschungen, sowie dem gezielten Recycling der Seltenen Erden und anderer kritischer Rohstoffe. In Zeiten immer knapper werdender Ressourcen und strengerer Umweltauflagen innerhalb der Europäischen Union rückt die Wiederaufbereitung immer mehr ins Zentrum wirtschaftlicher Interessen.

## 9. Literaturverzeichnis

- [1] Gupta, C. K.; Krishnamurthy, N.: Extractive metallurgy of rare earths. Boca Raton, FL.: CRC Press, (2005).
- [2] Report on critical raw materials for the EU. Internet:  
<http://ec.europa.eu/DocsRoom/documents/10010/attachments/1/translations/en/renditions/native>  
(Zugriff: 27.02.2015).
- [3] Das Element Cer. Internet: <http://www.periodensystem-online.de/index.php?el=58>  
(Zugriff: 12.03.2015).
- [4] Jordens, A.; Cheng, Ying Ping und Waters, Kristian E.: A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals. *Minerals Engineering* (41), (2013), 97–114.
- [5] Eduafo, P. M.: Experimental Investigation of recycling rare earth elements from waste fluorescent lamp phosphors. Master Thesis, (2013).
- [6] Preston, J. S. et al.: The recovery of rare earth oxides from a phosphoric acid by-product. Part 1: Leaching of rare earth values and recovery of a mixed rare earth oxide by solvent extraction. *Hydrometallurgy* (41), (1996), 1–19.
- [7] Rohstoffe: China hebt Exportschranken für Seltene Erden auf. Internet:  
<http://www.spiegel.de/wirtschaft/unternehmen/seltene-erden-china-gibt-exportwertvoller-rohstoffe-frei-a-1011231.html>  
(Zugriff: 03.03.2015).
- [8] Rare Earth Elements Profile. Internet:  
<http://www.bgs.ac.uk/downloads/start.cfm?id=1638>  
(Zugriff: 19.05.2015).
- [9] Mineral Commodity Summaries 2012. Internet:  
<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2012/mcs2012.pdf>  
(Zugriff: 19.05.2015).
- [10] Study on Critical Raw Materials at EU Level. Internet:  
<http://ec.europa.eu/DocsRoom/documents/5605/attachments/1/translations/en/renditions/native>  
(Zugriff: 27.02.2015).

- [11] Report of the Ad hoc Working Group on defining critical raw materials. Internet: <http://ec.europa.eu/DocsRoom/documents/5662/attachments/1/translations/en/renditions/native> (Zugriff: 10.12.2014).
- [12] Kritische Rohstoffe für Deutschland. Internet: <https://www.izt.de/fileadmin/downloads/pdf/54416.pdf> (Zugriff: 27.02.2015).
- [13] Ronda, C.; Jüstel, T. und Nikol, H.: Rare earth phosphors: fundamentals and applications. *Journal of Alloys and Compounds* (275-277), (1998), 669–676.
- [14] Rare Earth Elements: A Review of Production, Processing, Recycling and Associated Environmental Issues. Internet: [www.epa.gov/ord](http://www.epa.gov/ord) (Zugriff: 18.03.2015).
- [15] Binnemans, K. et al.: Recycling of rare earths: a critical review. *Journal of Cleaner Production* 51, (2013), 1–22.
- [16] Tunsu, C.; Ekberg, Christian und Retegan, T.: Characterization and leaching of real fluorescent lamp waste for the recovery of rare earth metals and mercury. *Hydrometallurgy* 144-145, (2014), 91–98.
- [17] Wagner, T. P.: Compact fluorescent lights and the impact of convenience and knowledge on household recycling rates. *Waste management (New York, N.Y.)* 31 (6), (2011), 1300–1306.
- [18] Jang, M.; Hong, Seung Mo und Park, J. K.: Characterization and recovery of mercury from spent fluorescent lamps. *Waste management* (25), (2005), 5–14.
- [19] de Michelis, Ida et al.: Treatment of exhaust fluorescent lamps to recover yttrium: experimental and process analyses. *Waste management* (31), (2011), 2559–2568.
- [20] Rabah, M. A.: Recyclables recovery of europium and yttrium metals and some salts from spent fluorescent lamps. *Waste management* (28), (2008), 318–325.
- [21] Wu, Y. et al.: The recycling of rare earths from waste tricolor phosphors in fluorescent lamps: A review of processes and technologies. *Resources, Conservation and Recycling* (88), (2014), 21–31.
- [22] Yang, F. et al.: Selective extraction and recovery of rare earth metals from phosphor powders in waste fluorescent lamps using an ionic liquid system. *Journal of hazardous materials* (254-255), (2013), 79–88.

- [23] Digamber, G. P. et al.: Rare earth recovery from fluorescent material and associated method. Angemeldet durch General Electric Company. Anmeldenr.: 12/710,601. Veröffentlichungsnr.: US 8,137,645 B2.

## 10. Tabellen- und Abbildungsverzeichnis

|                |  |    |
|----------------|--|----|
| Tabelle 1-1:   | Einteilung der Seltenen Erden nach Jordens et al. [4].....   | 7  |
| Tabelle 1-2:   | Durchschnittliche Verteilung der Elemente aus 51 Lagerstätten [2].....   | 9  |
| Tabelle 1-3:   | Kapazitäten des Bergbaues und der Reserven für Seltenen Erden bezogen auf Länder [2].....                                | 10 |
| Tabelle 2-1:   | Exportländer und deren relativer Anteil an der globalen Produktion [2,11].....   | 15 |
| Tabelle 2-2:   | Anteil Chinas an der Weltproduktion kritischer Rohstoffe [11].....   | 15 |
| Tabelle 2-3:   | Einteilung der Seltenen Erden im Vergleich zum ursprünglichen EU-Bericht [11].....                                       | 15 |
| Tabelle 2-4:   | Ausblick über das Verhältnis von Angebot zu Nachfrage [4,11].....  | 16 |
| Tabelle 2-5:   | Übersicht der Produktionsmenge von den wichtigsten Seltenen Erden (2012) [2].....  | 20 |
| Tabelle 5-1:   | Versuchsparameter für Vorversuch 1/9.....  | 35 |
| Tabelle 5-2:   | Versuchsparameter für Vorversuch 2/9.....  | 37 |
| Tabelle 5-3:   | Versuchsparameter für Vorversuch 3/9.....  | 39 |
| Tabelle 5-4:   | Versuchsparameter für Vorversuch 4/9.....  | 40 |
| Tabelle 5-5:   | Versuchsparameter für Vorversuch 5/9.....  | 42 |
| Tabelle 5-6:   | Versuchsparameter für Vorversuch 6/9.....  | 44 |
| Tabelle 5-7:   | Versuchsparameter für Vorversuch 7/9.....  | 45 |
| Tabelle 5-8:   | Versuchsparameter für Vorversuch 8/9.....  | 45 |
| Tabelle 5-9:   | Versuchsparameter für Vorversuch 9/9.....  | 46 |
| Tabelle 5-10:  | Übersicht von den Versuchsparametern für den Schmelzaufschluss mit NaOH.....   | 47 |
| Tabelle 5-11:  | Übersicht von den Versuchsparametern zum Schmelzaufschluss mit Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .....                     | 54 |
| Tabelle 5-12:  | Übersicht von den Versuchsparametern zum Schmelzaufschluss mit eutektischer Zusammensetzung von NaOH und KOH.....        | 55 |
| Tabelle 6-1:   | Übersicht zur Hauptversuchsreihe.....  | 61 |
| Tabelle 7-1:   | Übersicht für den Masseverlust mit NaOH.....   | 71 |
| Tabelle 7-2:   | Auszug der Ausbringung für vier Stunden Haltezeit und 80 °C Laugung mit NaOH.....  | 71 |
| Tabelle 7-3:   | Übersicht für den Masseverlust mit eutektischer Mischung aus NaOH und KOH.....   | 72 |
| Tabelle 7-4:   | Ausbringung für Schmelzaufschlüsse mit einer eutektischen Zusammensetzung aus NaOH und KOH und HCl-Laugung mit 80°C..... | 72 |
| Tabelle 7-5:   | Ausbringung des Schmelzaufschlusses mit Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> bei 910 °C und zwei Stunden Haltedauer.....      | 73 |
| Tabelle 7-6:   | Gegenüberstellung der Leuchtstoffzusammensetzungen.....  | 73 |
| Tabelle 11-1:  | Versuchsdatenblatt L1.....   | 81 |
| Tabelle 11-2:  | Versuchsdatenblatt L1-II.....  | 82 |
| Tabelle 11-3:  | Versuchsdatenblatt L2.....   | 83 |
| Tabelle 11-4:  | Versuchsdatenblatt L2-II.....  | 84 |
| Tabelle 11-5:  | Versuchsdatenblatt L3.....   | 85 |
| Tabelle 11-6:  | Versuchsdatenblatt L3-II.....  | 86 |
| Tabelle 11-7:  | Versuchsdatenblatt L4.....   | 87 |
| Tabelle 11-8:  | Versuchsdatenblatt L5.....   | 88 |
| Tabelle 11-9:  | Versuchsdatenblatt L6.....   | 89 |
| Tabelle 11-10: | Versuchsdatenblatt L7.....   | 90 |
| Tabelle 11-11: | Versuchsdatenblatt L7-II.....  | 91 |
| Tabelle 11-12: | Versuchsdatenblatt L8.....   | 92 |
| Tabelle 11-13: | Versuchsdatenblatt L9.....   | 93 |
| Tabelle 11-14: | Versuchsdatenblatt L10.....  | 94 |

|                 |  |    |
|-----------------|--|----|
| Tabelle 11-15:  | Versuchsdatenblatt L11 .....   | 95 |
| Abbildung 1-1:  | Abnahme der Ionenradien mit steigender Ordnungszahl, Lanthanidenkontraktion [1].....                                 | 8  |
| Abbildung 1-2:  | Preisverlauf für Selten-Erd-Elemente [2].....  | 9  |
| Abbildung 1-3:  | Flussdiagramm zum Lebenszyklus von Leuchtmitteln mit SEE [2].....  | 10 |
| Abbildung 1-4:  | Übersicht der Minen zur SE-Gewinnung [4].....  | 11 |
| Abbildung 2-1:  | Grafische Darstellung der kritischen Rohstoffe für 2013 [6].....   | 14 |
| Abbildung 2-2:  | Wichtige Exportländer für kritische Rohstoffe [7].....   | 14 |
| Abbildung 2-3:  | Mögliche Einflussfaktoren auf kritische Rohstoffe [6] .....  | 16 |
| Abbildung 2-4:  | Übersicht über Schutzgebiete des Natura 2000 Projekts mit/ohne Mineralvorkommen [6] .....                            | 17 |
| Abbildung 2-5:  | Verhältnis von Produktion zu Bedarf an Seltenen Erden (in Tonnen) [2] .....  | 20 |
| Abbildung 2-6:  | Verhältnis von Produktion zu Bedarf an Schweren Seltenen Erden (in Tonnen) [2] .....                                 | 21 |
| Abbildung 4-1:  | Flussdiagramm für die Aufbereitung von Energiesparlampen [14] .....  | 29 |
| Abbildung 4-2:  | Gegenüberstellung des Lösungsvermögens von HNO <sub>3</sub> und HCl bei unterschiedlichen Konzentrationen [12] ..... | 30 |
| Abbildung 4-3:  | Fließschema zur Aufbereitung von Leuchtstoffröhren [16] .....  | 31 |
| Abbildung 4-4:  | Vereinfachte Darstellung einer Aufbereitung mit reduzierten gasförmigen Emissionen [16].....                         | 32 |
| Abbildung 4-5:  | Fließschema einer zweistufigen Aufbereitung für Leuchtmittel [16].....   | 33 |
| Abbildung 4-6:  | Fließbild des "Feuer-Nass"-Prozesses [16].....   | 34 |
| Abbildung 5-1:  | Aufbau für Schmelzaufschluss mit NaOH-KOH-Eutektikum.....  | 36 |
| Abbildung 5-2:  | Tiegel mit Schmelze bestehend aus Leuchtstaub und eutektischer Salzmischung .....                                    | 37 |
| Abbildung 5-3:  | Verwendeter Widerstandsofen für den Schmelzaufschluss.....   | 38 |
| Abbildung 5-4:  | Mechanisch zerkleinerter Abguss .....  | 40 |
| Abbildung 5-5:  | Tiegel im Ofenbetrieb.....   | 41 |
| Abbildung 5-6:  | Erstarrte Schmelze in der Gussform .....   | 42 |
| Abbildung 5-7:  | Nickeltiegel mit Abdeckung .....   | 43 |
| Abbildung 5-8:  | Tiegel mit Rückständen nach dem Entleeren .....  | 43 |
| Abbildung 5-9:  | Aufbau zur Wasserlaugung in Aufheizphase.....  | 44 |
| Abbildung 5-10: | Abdeckung des Tiegels nach vier Versuchen.....   | 45 |
| Abbildung 5-11: | Fließschema für die Hauptversuche.....   | 47 |
| Abbildung 5-12: | Filtrat nach der Wasserlaugung .....   | 48 |
| Abbildung 5-13: | Filtration mit Glasfritte und Saugflasche.....   | 48 |
| Abbildung 5-14: | Ungewaschener Rückstand nach der Laugung in einer Glasfritte .....   | 49 |
| Abbildung 5-15: | Ausgewaschener Rückstand.....  | 49 |
| Abbildung 5-16: | Gegenüberstellung der getrockneten Filtrate .....  | 50 |
| Abbildung 5-17: | Querschnitt der erstarrten Schmelze.....   | 50 |
| Abbildung 5-18: | Entstandene gallertartige Masse bei einer Laugungstemperatur von 40 °C.....  | 51 |
| Abbildung 5-19: | Entstandene gallertartige Masse bei einer Laugungstemperatur von 80 °C.....  | 51 |
| Abbildung 5-20: | Gegenüberstellung der ausgewaschenen Feststoffe aus den sauren Laugungen bei 40 bzw. 80°C .....                      | 52 |
| Abbildung 5-21: | Alkalische Schmelze im flüssigem Zustand (Versuch L4) .....  | 53 |
| Abbildung 5-22: | Bruchfläche der erstarrten Schmelze .....  | 54 |
| Abbildung 5-23: | Flüssiges Einsatzmaterial mit kondensierten Alkalien an der Tiegelwand .....   | 55 |
| Abbildung 5-24: | Abgekühlter Abguss aus dem Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -Aufschluss.....  | 56 |
| Abbildung 5-25: | Tiegel im Ofen mit Thermoelement und hochviskoser Schmelze .....   | 57 |
| Abbildung 5-26: | Grobkörniger und getrockneter Filterrückstand nach der Heißlaugung ....  | 57 |
| Abbildung 5-27: | Abguss von L8 mit feuchter Oberfläche .....  | 58 |

|                 |   |    |
|-----------------|---|----|
| Abbildung 5-28: | Außenseite des Tiegels, an welcher der Abguss stattfand .....   | 58 |
| Abbildung 5-29: | Tiegel nach dem Abguss mit anhaftenden Alkalien .....   | 59 |
| Abbildung 6-1:  | Darstellung des Masseverlustes während des Schmelzaufschlusses der einzelnen Versuche .....                                   | 61 |
| Abbildung 6-2:  | Masseverlust bei Schmelzaufschlüssen mit Natriumhydroxid nach zwei bzw. vier Stunden Haltedauer .....                         | 62 |
| Abbildung 6-3:  | Masseverlust des Einsatzmaterials (Leuchtstaub mit eutekt. Mischung von NaOH-KOH) bei einer Haltedauer von zwei Stunden ..... | 63 |
| Abbildung 6-4:  | Ausbringung des NaOH-Aufschluss mit zwei Stunden Haltezeit und saurer Laugung bei 40 °C .....                                 | 64 |
| Abbildung 6-5:  | Ausbringung des NaOH-Aufschluss mit vier Stunden Haltezeit und saurer Laugung bei 40 °C .....                                 | 64 |
| Abbildung 6-6:  | Ausbringung des NaOH-Aufschlusses mit zwei Stunden Haltezeit und saurer Laugung bei 80 °C .....                               | 65 |
| Abbildung 6-7:  | Ausbringung des NaOH-Aufschlusses mit vier Stunden Haltezeit und saurer Laugung bei 80 °C .....                               | 65 |
| Abbildung 6-8:  | Differenz der Gehaltsanalyse der unterschiedlichen Einsatzmaterialien .....   | 66 |
| Abbildung 6-9:  | Differenz der Ausbringung bei 400 °C und zwei Stunden Schmelzaufschluss .....   | 66 |
| Abbildung 6-10: | Differenz der Ausbringung bei 400 °C und vier Stunden Schmelzaufschluss .....   | 67 |
| Abbildung 6-11: | Differenz der Ausbringung bei 550 °C und zwei Stunden Schmelzaufschluss .....   | 67 |
| Abbildung 6-12: | Gegenüberstellung der Ausbringung des erneuten Schmelzaufschluss mit Natriumkarbonat bei 40 °C .....                          | 68 |
| Abbildung 6-13: | Gegenüberstellung der Ausbringung des erneuten Schmelzaufschluss mit Natriumkarbonat bei 80 °C .....                          | 68 |
| Abbildung 6-14: | Gegenüberstellung der Ausbringung mit Natriumkarbonat unter saurer Laugung bei 40 bzw. 80 °C .....                            | 69 |
| Abbildung 6-15: | Ausbringen der Seltenen Erden bei unterschiedlichen Temperaturen, zwei Stunden Schmelzaufschluss und HCl mit 40 °C .....      | 70 |
| Abbildung 6-16: | Ausbringen der Seltenen Erden bei unterschiedlichen Temperaturen, zwei Stunden Schmelzaufschluss und HCl mit 80 °C .....      | 70 |



# 11. Anhang

Tabelle 11-1: Versuchsdatenblatt L1

Versuchsnummer: L1 (Tiegel Nr. 1)  
 Temperatur: 400 °C  
 Haltezeit: 2 h

| <b>Schmelzaufschluss</b>          |           |                      |          |  |
|-----------------------------------|-----------|----------------------|----------|--|
| $m_{\text{Tiegel}}$               | 3210,09 g | $m_{\text{Lst}}$     | 100,06 g |  |
| $m_{\text{Einsatzmaterial}}$      | 350,18 g  | $m_{\text{NaOH}}$    | 250,12 g |  |
| $m_{\text{ges}}$                  | 3560,27 g |                      |          |  |
| $m_{\text{ges, nach Glühung}}$    | 3547,2 g  |                      |          |  |
| $\Delta m_{\text{Zersetzung}}$    | 13,07 g   |                      |          |  |
| $m_{\text{Kokille/leer}}$         | 735,19 g  |                      |          |  |
| $m_{\text{Kokille/Abguss}}$       | 1033,82 g | $m_{\text{daneben}}$ | 0 g      |  |
| $\Delta m_{\text{Abgussverlust}}$ | 51,55 g   |                      |          |  |

| <b>Verlust Lst</b>                |        |                          |                                |
|-----------------------------------|--------|--------------------------|--------------------------------|
| $m_{\text{abzüglich Zersetzung}}$ | 337,11 | $m_{\text{Lst}}$         | 100,06                         |
| $m_{\text{Verlust}}$              | 51,55  | $m_{\text{Verlust/Lst}}$ | x                              |
|                                   |        | x =                      | 15,30 g Verlust an Leuchtstaub |

| <b>Heißblaugung</b>                   |           |  |
|---------------------------------------|-----------|--|
| $m_{\text{Fritte}}$                   | 318,719 g |  |
| $m_{\text{Fritte+Rückstand/trocken}}$ | 424,95 g  |  |
| $m_{\text{Feststoff}}$                | 106,231 g |  |
| beinhaltet $m_{\text{Lst}}$           | 84,76 g   |  |

Verlust von ~ 0,3 g Gesamtmasse in der Fritte wurde vernachlässigt

| <b>Kaltblaugung</b>                   |           |  |
|---------------------------------------|-----------|--|
| $m_{\text{Fritte}}$                   | 326,82 g  |  |
| $m_{\text{Fritte+Rückstand/trocken}}$ | 420,445 g |  |
| $m_{\text{Feststoff}}$                | 93,625 g  |  |
| beinhaltet $m_{\text{Lst}}$           | 84,76 g   |  |

Verhältnis LST/Feststoff 0,905304

## HCl-Aufschluss bei 40 °C

|                                       |           |
|---------------------------------------|-----------|
| $m_{\text{Feststoff}}$                | 43,88 g   |
| $V_{\text{HCl}}$                      | 450 ml    |
| $m_{\text{Lst}}$                      | 39,72 g   |
| $m_{\text{Fritte}}$                   | 295,913 g |
| $m_{\text{Fritte+Rückstand/trocken}}$ | 305,91 g  |
| $m_{\text{Feststoff}}$                | 9,997 g   |

## bei 80 °C

|                                       |           |
|---------------------------------------|-----------|
| $m_{\text{Feststoff}}$                | 50,077 g  |
| $V_{\text{HCl}}$                      | 500 ml    |
| $m_{\text{Lst}}$                      | 45,33 g   |
| $m_{\text{Fritte}}$                   | 307,47 g  |
| $m_{\text{Fritte+Rückstand/trocken}}$ | 318,815 g |
| $m_{\text{Feststoff}}$                | 11,345 g  |

| ICP | konzentration [mg/l]<br>(verd.: 1/50) |       | Ausgangsmaterial [%] |       | Ausbringung [%] |
|-----|---------------------------------------|-------|----------------------|-------|-----------------|
|     | m [g]                                 |       | m [%]                |       |                 |
| La  | 340                                   | 0,340 | 0,969                | 0,385 | 88,33           |
| Ce  | 260                                   | 0,260 | 0,936                | 0,372 | 69,93           |
| Y   | 2440                                  | 2,440 | 7,830                | 3,110 | 78,45           |
| Tb  | 160                                   | 0,160 | 0,404                | 0,160 | 99,70           |
| Eu  | 170                                   | 0,170 | 0,449                | 0,178 | 95,31           |
| Gd  | 86                                    | 0,086 | 0,289                | 0,115 | 74,91           |

| ICP | konzentration [mg/l]<br>(verd.: 1/50) |       | Ausgangsmaterial [%] |       | Ausbringung [%] |
|-----|---------------------------------------|-------|----------------------|-------|-----------------|
|     | m [g]                                 |       | m [%]                |       |                 |
| La  | 410                                   | 0,410 | 0,969                | 0,439 | 93,33           |
| Ce  | 370                                   | 0,370 | 0,936                | 0,424 | 87,20           |
| Y   | 2810                                  | 2,810 | 7,830                | 3,550 | 79,16           |
| Tb  | 180                                   | 0,180 | 0,404                | 0,183 | 98,28           |
| Eu  | 190                                   | 0,190 | 0,449                | 0,204 | 93,34           |
| Gd  | 100                                   | 0,100 | 0,289                | 0,131 | 76,33           |

Tabelle 11-2: Versuchsdatenblatt L1-II

Versuchsnummer: L1 - II (Tiegel Nr. 1)  
 Temperatur: 400 °C  
 Haltezeit: 2 h

|                          |                                   |           |                      |       |
|--------------------------|-----------------------------------|-----------|----------------------|-------|
| <b>Schmelzaufschluss</b> | $m_{\text{Tiegel}}$               | 3262,6 g  | $m_{\text{Lst}}$     | 100 g |
|                          | $m_{\text{Einsatzmaterial}}$      | 350 g     | $m_{\text{NaOH}}$    | 250 g |
|                          | $m_{\text{ges}}$                  | 3612,6 g  |                      |       |
|                          | $m_{\text{ges,nach Glühung}}$     | 3600,14 g |                      |       |
|                          | $\Delta m_{\text{Zersetzung}}$    | 12,46 g   |                      |       |
|                          | $m_{\text{Kokille/leer}}$         | 734,89 g  | $m_{\text{daneben}}$ | 0 g   |
|                          | $m_{\text{Kokille/Abguss}}$       | 1042,87 g |                      |       |
|                          | $\Delta m_{\text{Abgussverlust}}$ | 42,02 g   |                      |       |

|                    |                                   |        |                          |                                |
|--------------------|-----------------------------------|--------|--------------------------|--------------------------------|
| <b>Verlust Lst</b> | $m_{\text{abzüglich Zersetzung}}$ | 337,54 | $m_{\text{Lst}}$         | 100                            |
|                    | $m_{\text{Verlust}}$              | 42,02  | $m_{\text{Verlust/Lst}}$ | x                              |
|                    |                                   |        | x=                       | 12,45 g Verlust an Leuchtstaub |

|                    |                                       |           |  |
|--------------------|---------------------------------------|-----------|--|
| <b>Heißlaugung</b> | $m_{\text{Fritte}}$                   | 295,102 g | Nach Laugung größere Klumpen übrig - porös                         |
|                    | $m_{\text{Fritte+Rückstand/trocken}}$ | 417,932 g |  |
|                    | $m_{\text{Feststoff}}$                | 122,83 g  |  |
|                    | beinhaltet $m_{\text{Lst}}$           | 87,55 g   | Verlust von ~ 0,3 g Gesamtmasse in der Fritte wurde vernachlässigt |

|                    |                                       |           |                                   |
|--------------------|---------------------------------------|-----------|-----------------------------------|
| <b>Kaltlaugung</b> | $m_{\text{Fritte}}$                   | 364,5 g   |                                   |
|                    | $m_{\text{Fritte+Rückstand/trocken}}$ | 463,654 g |                                   |
|                    | $m_{\text{Feststoff}}$                | 99,154 g  |                                   |
|                    | beinhaltet $m_{\text{Lst}}$           | 87,55 g   | Verhältnis LST/Feststoff 0,882981 |

**HCl-Aufschluss**  
 bei 40 °C

|                                       |           |
|---------------------------------------|-----------|
| $m_{\text{Feststoff}}$                | 50,108 g  |
| $V_{\text{HCl}}$                      | 500 ml    |
| $m_{\text{Lst}}$                      | 44,24 g   |
| $m_{\text{Fritte}}$                   | 306,478 g |
| $m_{\text{Fritte+Rückstand/trocken}}$ | 321,004 g |
| $m_{\text{Feststoff}}$                | 14,526 g  |

bei 80 °C

|                                       |           |
|---------------------------------------|-----------|
| $m_{\text{Feststoff}}$                | 50,002 g  |
| $V_{\text{HCl}}$                      | 500 ml    |
| $m_{\text{Lst}}$                      | 44,15 g   |
| $m_{\text{Fritte}}$                   | 307,677 g |
| $m_{\text{Fritte+Rückstand/trocken}}$ | 320,568 g |
| $m_{\text{Feststoff}}$                | 12,891 g  |

| ICP | Konzentration [mg/l] (verd.: 1/50) | Ausgangsmaterial [%] |       | Ausbringung [%] |       |
|-----|------------------------------------|----------------------|-------|-----------------|-------|
|     |                                    | m [g]                | m [g] |                 |       |
| La  | 230                                | 0,230                | 0,624 | 0,276           | 83,31 |
| Ce  | 170                                | 0,170                | 0,581 | 0,257           | 66,13 |
| Y   | 2050                               | 2,050                | 5,890 | 2,606           | 78,66 |
| Tb  | 100                                | 0,100                | 0,276 | 0,122           | 81,89 |
| Eu  | 130                                | 0,130                | 0,320 | 0,142           | 91,82 |
| Gd  | 69                                 | 0,069                | 0,234 | 0,104           | 66,65 |

| ICP | Konzentration [mg/l] (verd.: 1/50) | Ausgangsmaterial [%] |       | Ausbringung [%] |       |
|-----|------------------------------------|----------------------|-------|-----------------|-------|
|     |                                    | m [g]                | m [g] |                 |       |
| La  | 233                                | 0,233                | 0,624 | 0,276           | 84,39 |
| Ce  | 205                                | 0,205                | 0,581 | 0,257           | 79,92 |
| Y   | 2050                               | 2,050                | 5,890 | 2,600           | 78,83 |
| Tb  | 103                                | 0,103                | 0,276 | 0,122           | 84,12 |
| Eu  | 118                                | 0,118                | 0,320 | 0,141           | 83,17 |
| Gd  | 70                                 | 0,070                | 0,234 | 0,103           | 67,76 |

> bei ca. 50 °C erste Gallert-Bildung; bessere Filtrierbarkeit als bei 40 °C

Tabelle 11-3: Versuchsdatenblatt L2

Versuchsnummer: L2 (Tiegel Nr. 1)  
 Temperatur: 400 °C  
 Haltezeit: 4 h

|                          |                                   |           |                      |          |
|--------------------------|-----------------------------------|-----------|----------------------|----------|
| <b>Schmelzaufschluss</b> | $m_{\text{Tiegel}}$               | 3209,56 g | $m_{\text{Lst}}$     | 100 g    |
|                          | $m_{\text{Einsatzmaterial}}$      | 354,82 g  | $m_{\text{NaOH}}$    | 254,82 g |
|                          | $m_{\text{ges}}$                  | 3564,38 g |                      |          |
|                          | $m_{\text{ges, nach Glühung}}$    | 3549,66 g |                      |          |
|                          | $\Delta m_{\text{Zersetzung}}$    | 14,72 g   |                      |          |
|                          | $m_{\text{Kokille/leer}}$         | 734,54 g  | $m_{\text{daneben}}$ | 0 g      |
|                          | $m_{\text{Kokille/Abguss}}$       | 1040,42 g |                      |          |
|                          | $\Delta m_{\text{Abgussverlust}}$ | 48,94 g   |                      |          |

**Verlust Lst**

|                                   |       |                          |                                |
|-----------------------------------|-------|--------------------------|--------------------------------|
| $m_{\text{abzüglich Zersetzung}}$ | 340,1 | $m_{\text{Lst}}$         | 100                            |
| $m_{\text{Verlust}}$              | 48,94 | $m_{\text{Verlust/Lst}}$ | x                              |
|                                   |       | x=                       | 14,39 g Verlust an Leuchtstaub |

**Heißlaugung**

|                                       |           |
|---------------------------------------|-----------|
| $m_{\text{Fritte}}$                   | 317,085 g |
| $m_{\text{Fritte+Rückstand/trocken}}$ | 414,655 g |
| $m_{\text{Feststoff}}$                | 97,57 g   |
| beinhaltet $m_{\text{Lst}}$           | 85,61 g   |

Verlust von ~ 0,3 g Gesamtmasse in der Fritte wurde vernachlässigt

**Kaltlaugung**

|                                       |           |
|---------------------------------------|-----------|
| $m_{\text{Fritte}}$                   | 307,535 g |
| $m_{\text{Fritte+Rückstand/trocken}}$ | 399,565 g |
| $m_{\text{Feststoff}}$                | 92,03 g   |
| beinhaltet $m_{\text{Lst}}$           | 85,61 g   |

Verhältnis LST/Feststoff 0,930241

**HCl-Aufschluss**

bei 40 °C

|                        |          |
|------------------------|----------|
| $m_{\text{Feststoff}}$ | 45,535 g |
| $V_{\text{HCl}}$       | 440 ml   |
| $m_{\text{Lst}}$       | 42,36 g  |

|                                       |           |
|---------------------------------------|-----------|
| $m_{\text{Fritte}}$                   | 315,698 g |
| $m_{\text{Fritte+Rückstand/trocken}}$ | 326,17 g  |
| $m_{\text{Feststoff}}$                | 10,472 g  |

bei 80 °C

|                        |          |
|------------------------|----------|
| $m_{\text{Feststoff}}$ | 47,224 g |
| $V_{\text{HCl}}$       | 440 ml   |
| $m_{\text{Lst}}$       | 43,93 g  |

|                                       |           |
|---------------------------------------|-----------|
| $m_{\text{Fritte}}$                   | 325,768 g |
| $m_{\text{Fritte+Rückstand/trocken}}$ | 337,585 g |
| $m_{\text{Feststoff}}$                | 11,817 g  |

| ICP | Konzentration [mg/l] |       | Ausgangsmaterial [%] |       | Ausbringung [%] |
|-----|----------------------|-------|----------------------|-------|-----------------|
|     | (verd.: 1/50)        | m [g] | m [%]                | m [g] |                 |
| La  | 360                  | 0,360 | 0,969                | 0,410 | 87,71           |
| Ce  | 270                  | 0,270 | 0,936                | 0,396 | 68,10           |
| Y   | 2550                 | 2,550 | 7,830                | 3,317 | 76,88           |
| Tb  | 160                  | 0,160 | 0,404                | 0,171 | 93,50           |
| Eu  | 170                  | 0,170 | 0,449                | 0,190 | 89,38           |
| Gd  | 92                   | 0,092 | 0,289                | 0,122 | 75,15           |

| ICP | Konzentration [mg/l] |       | Ausgangsmaterial [%] |       | Ausbringung [%] |
|-----|----------------------|-------|----------------------|-------|-----------------|
|     | (verd.: 1/50)        | m [g] | m [%]                | m [g] |                 |
| La  | 330                  | 0,330 | 0,969                | 0,426 | 77,52           |
| Ce  | 300                  | 0,300 | 0,936                | 0,411 | 72,96           |
| Y   | 2260                 | 2,260 | 7,830                | 3,440 | 65,70           |
| Tb  | 150                  | 0,150 | 0,404                | 0,177 | 84,52           |
| Eu  | 150                  | 0,150 | 0,449                | 0,197 | 76,05           |
| Gd  | 81                   | 0,081 | 0,289                | 0,127 | 63,80           |

Tabelle 11-4: Versuchsdatenblatt L2-II

Versuchsnummer: L2 -II (Tiegel Nr. 1)  
 Temperatur: 400 °C  
 Haltezeit: 4 h

|                          |                                   |           |                      |       |
|--------------------------|-----------------------------------|-----------|----------------------|-------|
| <b>Schmelzaufschluss</b> | $m_{\text{Tiegel}}$               | 3195,48 g | $m_{\text{Lst}}$     | 100 g |
|                          | $m_{\text{Einsatzmaterial}}$      | 350 g     | $m_{\text{NaOH}}$    | 250 g |
|                          | $m_{\text{ges}}$                  | 3545,48 g |                      |       |
|                          | $m_{\text{ges,nach Glühung}}$     | 3530,46 g |                      |       |
|                          | $\Delta m_{\text{Zersetzung}}$    | 15,02 g   |                      |       |
|                          | $m_{\text{Kokille/leer}}$         | 734,96 g  |                      |       |
|                          | $m_{\text{Kokille/Abguss}}$       | 975,5 g   | $m_{\text{daneben}}$ | 0 g   |
|                          | $\Delta m_{\text{Abgussverlust}}$ | 109,46 g  |                      |       |

**Verlust Lst**

|                                   |        |                          |                                |
|-----------------------------------|--------|--------------------------|--------------------------------|
| $m_{\text{abzüglich Zersetzung}}$ | 334,98 | $m_{\text{Lst}}$         | 100                            |
| $m_{\text{Verlust}}$              | 109,46 | $m_{\text{Verlust/Lst}}$ | x                              |
|                                   |        | x=                       | 32,68 g Verlust an Leuchtstaub |

**Heißlaugung**

|                                       |           |
|---------------------------------------|-----------|
| $m_{\text{Fritte}}$                   | 363,062 g |
| $m_{\text{Fritte+Rückstand/trocken}}$ | 439,665 g |
| $m_{\text{Feststoff}}$                | 76,603 g  |
| beinhaltet $m_{\text{Lst}}$           | 67,32 g   |

Verlust von ~ 0,3 g Gesamtmasse in der Fritte wurde vernachlässigt

**Kaltlaugung**

|                                       |          |
|---------------------------------------|----------|
| $m_{\text{Fritte}}$                   | 364,21 g |
| $m_{\text{Fritte+Rückstand/trocken}}$ | 436,93 g |
| $m_{\text{Feststoff}}$                | 72,72 g  |
| beinhaltet $m_{\text{Lst}}$           | 67,32 g  |

Verhältnis LST/Feststoff 0,92579

**HCl-Aufschluss  
bei 40 °C**

|                        |         |
|------------------------|---------|
| $m_{\text{Feststoff}}$ | 36,25 g |
| $V_{\text{HCl}}$       | 362 ml  |
| $m_{\text{Lst}}$       | 33,56 g |

|                                       |           |
|---------------------------------------|-----------|
| $m_{\text{Fritte}}$                   | 361,903 g |
| $m_{\text{Fritte+Rückstand/trocken}}$ | 370,905 g |
| $m_{\text{Feststoff}}$                | 9,002 g   |

**bei 80 °C**

|                        |         |
|------------------------|---------|
| $m_{\text{Feststoff}}$ | 36,25 g |
| $V_{\text{HCl}}$       | 362 ml  |
| $m_{\text{Lst}}$       | 33,56 g |

|                                       |           |
|---------------------------------------|-----------|
| $m_{\text{Fritte}}$                   | 369,072 g |
| $m_{\text{Fritte+Rückstand/trocken}}$ | 376,404 g |
| $m_{\text{Feststoff}}$                | 7,332 g   |

| ICP | Konzentration [mg/l] (verd.: 1/50) | Ausgangsmaterial [%] |       | Ausbringung [%] |       |
|-----|------------------------------------|----------------------|-------|-----------------|-------|
|     |                                    | m [g]                | m [g] |                 |       |
| La  | 170                                | 0,170                | 0,624 | 0,209           | 81,18 |
| Ce  | 120                                | 0,120                | 0,581 | 0,195           | 61,54 |
| Y   | 1470                               | 1,470                | 5,890 | 1,977           | 74,37 |
| Tb  | 74                                 | 0,074                | 0,276 | 0,093           | 79,89 |
| Eu  | 89                                 | 0,089                | 0,320 | 0,107           | 82,87 |
| Gd  | 49                                 | 0,049                | 0,234 | 0,079           | 62,40 |

| ICP | Konzentration [mg/l] (verd.: 1/50) | Ausgangsmaterial [%] |       | Ausbringung [%] |       |
|-----|------------------------------------|----------------------|-------|-----------------|-------|
|     |                                    | m [g]                | m [g] |                 |       |
| La  | 120                                | 0,120                | 0,624 | 0,209           | 57,30 |
| Ce  | 110                                | 0,110                | 0,581 | 0,195           | 56,41 |
| Y   | 970                                | 0,970                | 5,890 | 1,977           | 49,07 |
| Tb  | 50                                 | 0,050                | 0,276 | 0,093           | 53,98 |
| Eu  | 60                                 | 0,060                | 0,320 | 0,107           | 55,87 |
| Gd  | 33                                 | 0,033                | 0,234 | 0,079           | 42,02 |

Tabelle 11-5: Versuchsdatenblatt L3

Versuchsnummer: L3 (Tiegel Nr. 2)  
 Temperatur: 550 °C  
 Haltezeit: 2 h

|                          |                                   |           |                      |          |
|--------------------------|-----------------------------------|-----------|----------------------|----------|
| <b>Schmelzaufschluss</b> | $m_{\text{Tiegel}}$               | 3263,6 g  | $m_{\text{Lst}}$     | 100,02 g |
|                          | $m_{\text{Einsatzmaterial}}$      | 355,72 g  | $m_{\text{NaOH}}$    | 255,7 g  |
|                          | $m_{\text{ges}}$                  | 3619,32 g |                      |          |
|                          | $m_{\text{ges, nach Glühung}}$    | 3605,01 g |                      |          |
|                          | $\Delta m_{\text{Zersetzung}}$    | 14,31 g   |                      |          |
|                          | $m_{\text{Kokille/leer}}$         | 735,07 g  |                      |          |
|                          | $m_{\text{Kokille/Abguss}}$       | 1048,4 g  | $m_{\text{daneben}}$ | 0 g      |
|                          | $\Delta m_{\text{Abgussverlust}}$ | 42,39 g   |                      |          |

**Verlust Lst**

|                                   |        |                          |                                |
|-----------------------------------|--------|--------------------------|--------------------------------|
| $m_{\text{abzüglich Zersetzung}}$ | 341,41 | $m_{\text{Lst}}$         | 100,02                         |
| $m_{\text{Verlust}}$              | 42,39  | $m_{\text{Verlust/Lst}}$ | x                              |
|                                   |        | x =                      | 12,42 g Verlust an Leuchtstaub |

**Heißlaugung**

|                                       |           |
|---------------------------------------|-----------|
| $m_{\text{Fritte}}$                   | 380,04 g  |
| $m_{\text{Fritte+Rückstand/trocken}}$ | 473,895 g |
| $m_{\text{Feststoff}}$                | 93,855 g  |
| beinhaltet $m_{\text{Lst}}$           | 87,60 g   |

Verlust von ~ 0,3 g Gesamtmasse in der Fritte wurde vernachlässigt

**Kaltlaugung**

|                                       |           |
|---------------------------------------|-----------|
| $m_{\text{Fritte}}$                   | 295,623 g |
| $m_{\text{Fritte+Rückstand/trocken}}$ | 388,095 g |
| $m_{\text{Feststoff}}$                | 92,472 g  |
| beinhaltet $m_{\text{Lst}}$           | 87,60 g   |

Verhältnis LST/Feststoff 0,947328

**HCl-Aufschluss  
bei 40 °C**

|                                       |           |
|---------------------------------------|-----------|
| $m_{\text{Feststoff}}$                | 46,422 g  |
| $V_{\text{HCl}}$                      | 450 ml    |
| $m_{\text{Lst}}$                      | 43,98 g   |
| $m_{\text{Fritte}}$                   | 308,244 g |
| $m_{\text{Fritte+Rückstand/trocken}}$ | 320,36 g  |
| $m_{\text{Feststoff}}$                | 12,116 g  |

**bei 80 °C**

|                                       |           |
|---------------------------------------|-----------|
| $m_{\text{Feststoff}}$                | 46,433 g  |
| $V_{\text{HCl}}$                      | 450 ml    |
| $m_{\text{Lst}}$                      | 43,99 g   |
| $m_{\text{Fritte}}$                   | 369,645 g |
| $m_{\text{Fritte+Rückstand/trocken}}$ | 380,712 g |
| $m_{\text{Feststoff}}$                | 11,067 g  |

| ICP | Konzentration [mg/l] (verd.: 1/50) |       | Ausgangsmaterial [%] |       | Ausbringung [%] |
|-----|------------------------------------|-------|----------------------|-------|-----------------|
|     | m [g]                              |       | m [%]                | m [g] |                 |
| La  | 350                                | 0,350 | 0,969                | 0,426 | 82,13           |
| Ce  | 43                                 | 0,043 | 0,936                | 0,412 | 10,45           |
| Y   | 2700                               | 2,700 | 7,830                | 3,443 | 78,41           |
| Tb  | 170                                | 0,170 | 0,404                | 0,178 | 95,68           |
| Eu  | 180                                | 0,180 | 0,449                | 0,197 | 91,16           |
| Gd  | 93                                 | 0,093 | 0,289                | 0,127 | 73,17           |

| ICP | Konzentration [mg/l] (verd.: 1/50) |       | Ausgangsmaterial [%] |       | Ausbringung [%] |
|-----|------------------------------------|-------|----------------------|-------|-----------------|
|     | m [g]                              |       | m [%]                | m [g] |                 |
| La  | 330                                | 0,330 | 0,969                | 0,426 | 77,42           |
| Ce  | 300                                | 0,300 | 0,936                | 0,412 | 72,86           |
| Y   | 2260                               | 2,260 | 7,830                | 3,444 | 65,62           |
| Tb  | 150                                | 0,150 | 0,404                | 0,178 | 84,41           |
| Eu  | 150                                | 0,150 | 0,449                | 0,198 | 75,95           |
| Gd  | 81                                 | 0,081 | 0,289                | 0,127 | 63,72           |

Tabelle 11-6: Versuchsdatenblatt L3-II

Versuchsnummer: L3 - II (Tiegel Nr. 2)  
 Temperatur: 550 °C  
 Haltezeit: 2 h

|                          |                                   |           |                      |          |
|--------------------------|-----------------------------------|-----------|----------------------|----------|
| <b>Schmelzaufschluss</b> | $m_{\text{Tiegel}}$               | 3262,45 g | $m_{\text{Lst}}$     | 100,14 g |
|                          | $m_{\text{Einsatzmaterial}}$      | 350,21 g  | $m_{\text{NaOH}}$    | 250,07 g |
|                          | $m_{\text{ges}}$                  | 3612,66 g |                      |          |
|                          | $m_{\text{ges,nach Glühung}}$     | 3589,4 g  |                      |          |
|                          | $\Delta m_{\text{Zersetzung}}$    | 23,26 g   |                      |          |
|                          | $m_{\text{Kokille/leer}}$         | 735,07 g  |                      |          |
|                          | $m_{\text{Kokille/Abguss}}$       | 1036,74 g | $m_{\text{daneben}}$ | 0 g      |
|                          | $\Delta m_{\text{Abgussverlust}}$ | 48,54 g   |                      |          |

**Verlust Lst**

|                                   |        |                          |                                |
|-----------------------------------|--------|--------------------------|--------------------------------|
| $m_{\text{abzüglich Zersetzung}}$ | 326,95 | $m_{\text{Lst}}$         | 100,14                         |
| $m_{\text{Verlust}}$              | 48,54  | $m_{\text{Verlust/Lst}}$ | x                              |
|                                   |        | x =                      | 14,87 g Verlust an Leuchtstaub |

**Heißlaugung**

|                                       |           |
|---------------------------------------|-----------|
| $m_{\text{Fritte}}$                   | 363,469 g |
| $m_{\text{Fritte+Rückstand/trocken}}$ | 471,778 g |
| $m_{\text{Feststoff}}$                | 108,309 g |
| beinhaltet $m_{\text{Lst}}$           | 85,27 g   |

Verlust von ~ 0,3 g Gesamtmasse in der Fritte wurde vernachlässigt

**Kaltlaugung**

|                                       |           |
|---------------------------------------|-----------|
| $m_{\text{Fritte}}$                   | 370,281 g |
| $m_{\text{Fritte+Rückstand/trocken}}$ | 463,612 g |
| $m_{\text{Feststoff}}$                | 93,331 g  |
| beinhaltet $m_{\text{Lst}}$           | 85,27 g   |

Verhältnis LST/Feststoff 0,913661

**HCl-Aufschluss  
bei 40 °C**

|                        |         |
|------------------------|---------|
| $m_{\text{Feststoff}}$ | 46,6 g  |
| $V_{\text{HCl}}$       | 466 ml  |
| $m_{\text{Lst}}$       | 42,58 g |

|                                       |           |
|---------------------------------------|-----------|
| $m_{\text{Fritte}}$                   | 371,336 g |
| $m_{\text{Fritte+Rückstand/trocken}}$ | 382,238 g |
| $m_{\text{Feststoff}}$                | 10,902 g  |

**bei 80 °C**

|                        |         |
|------------------------|---------|
| $m_{\text{Feststoff}}$ | 46,6 g  |
| $V_{\text{HCl}}$       | 466 ml  |
| $m_{\text{Lst}}$       | 42,58 g |

|                                       |           |
|---------------------------------------|-----------|
| $m_{\text{Fritte}}$                   | 371,432 g |
| $m_{\text{Fritte+Rückstand/trocken}}$ | 381,28 g  |
| $m_{\text{Feststoff}}$                | 9,848 g   |

| ICP | Konzentration [mg/l] (verd.: 1/50) | Ausgangsmaterial [%] |       | Ausbringung [%] |       |
|-----|------------------------------------|----------------------|-------|-----------------|-------|
|     |                                    | m [g]                | m [g] | m [g]           | m [g] |
| La  | 210                                | 0,210                | 0,624 | 0,266           | 79,04 |
| Ce  | 96                                 | 0,096                | 0,581 | 0,247           | 38,81 |
| Y   | 1870                               | 1,870                | 5,890 | 2,508           | 74,57 |
| Tb  | 93                                 | 0,093                | 0,276 | 0,118           | 79,14 |
| Eu  | 110                                | 0,110                | 0,320 | 0,136           | 80,74 |
| Gd  | 61                                 | 0,061                | 0,234 | 0,100           | 61,23 |

| ICP | Konzentration [mg/l] (verd.: 1/50) | Ausgangsmaterial [%] |       | Ausbringung [%] |       |
|-----|------------------------------------|----------------------|-------|-----------------|-------|
|     |                                    | m [g]                | m [g] | m [g]           | m [g] |
| La  | 210                                | 0,210                | 0,624 | 0,266           | 79,04 |
| Ce  | 190                                | 0,190                | 0,581 | 0,247           | 76,81 |
| Y   | 1750                               | 1,750                | 5,890 | 2,508           | 69,78 |
| Tb  | 90                                 | 0,090                | 0,276 | 0,118           | 76,59 |
| Eu  | 110                                | 0,110                | 0,320 | 0,136           | 80,74 |
| Gd  | 60                                 | 0,060                | 0,234 | 0,100           | 60,22 |

Tabelle 11-7: Versuchsdatenblatt L4

Versuchsnummer: L4 (Tiegel Nr. 1)  
 Temperatur: 550 °C  
 Haltezeit: 4 h

|                          |                                   |           |                      |          |
|--------------------------|-----------------------------------|-----------|----------------------|----------|
| <b>Schmelzaufschluss</b> | $m_{\text{Tiegel}}$               | 3209,45 g | $m_{\text{Lst}}$     | 100,04 g |
|                          | $m_{\text{Einsatzmaterial}}$      | 352,59 g  | $m_{\text{NaOH}}$    | 252,55 g |
|                          | $m_{\text{ges}}$                  | 3562,04 g |                      |          |
|                          | $m_{\text{ges,nach Glühung}}$     | 3543,89 g |                      |          |
|                          | $\Delta m_{\text{Zersetzung}}$    | 18,15 g   |                      |          |
|                          | $m_{\text{Kokille/leer}}$         | 735,1 g   |                      |          |
|                          | $m_{\text{Kokille/Abguss}}$       | 1037,11 g | $m_{\text{daneben}}$ | 0 g      |
|                          | $\Delta m_{\text{Abgussverlust}}$ | 50,58 g   |                      |          |

**Verlust Lst**

|                                   |        |                          |                                |
|-----------------------------------|--------|--------------------------|--------------------------------|
| $m_{\text{abzüglich Zersetzung}}$ | 334,44 | $m_{\text{Lst}}$         | 100,04                         |
| $m_{\text{Verlust}}$              | 50,58  | $m_{\text{Verlust/Lst}}$ | x                              |
|                                   |        | x=                       | 15,13 g Verlust an Leuchtstaub |

**Heißlaugung**

|                                       |           |  |  |
|---------------------------------------|-----------|--|--|
| $m_{\text{Fritte}}$                   | 379,695 g |  |  |
| $m_{\text{Fritte+Rückstand/trocken}}$ | 479,486 g |  |  |
| $m_{\text{Feststoff}}$                | 99,791 g  |  |  |
| beinhaltet $m_{\text{Lst}}$           | 84,91 g   |  | Verlust von ~ 0,3 g Gesamtmasse in der Fritte wurde vernachlässigt |

**Kaltlaugung**

|                                       |          |  |                                   |
|---------------------------------------|----------|--|-----------------------------------|
| $m_{\text{Fritte}}$                   | 295,84 g |  |                                   |
| $m_{\text{Fritte+Rückstand/trocken}}$ | 386,37 g |  |                                   |
| $m_{\text{Feststoff}}$                | 90,53 g  |  |                                   |
| beinhaltet $m_{\text{Lst}}$           | 84,91 g  |  | Verhältnis LST/Feststoff 0,937923 |

**HCl-Aufschluss**

bei 40 °C

|                                       |           |  |  |
|---------------------------------------|-----------|--|--|
| $m_{\text{Feststoff}}$                | 45,35 g   |  |  |
| $V_{\text{HCl}}$                      | 450 ml    |  |  |
| $m_{\text{Lst}}$                      | 42,53 g   |  |  |
| $m_{\text{Fritte}}$                   | 371,4 g   |  |  |
| $m_{\text{Fritte+Rückstand/trocken}}$ | 381,954 g |  |  |
| $m_{\text{Feststoff}}$                | 10,554 g  |  |  |

bei 80 °C

|                                       |           |  |  |
|---------------------------------------|-----------|--|--|
| $m_{\text{Feststoff}}$                | 45,36 g   |  |  |
| $V_{\text{HCl}}$                      | 450 ml    |  |  |
| $m_{\text{Lst}}$                      | 42,54 g   |  |  |
| $m_{\text{Fritte}}$                   | 369,6 g   |  |  |
| $m_{\text{Fritte+Rückstand/trocken}}$ | 379,493 g |  |  |
| $m_{\text{Feststoff}}$                | 9,893 g   |  |  |

| ICP | Konzentration [mg/l] (verd.: 1/50) | Ausgangsmaterial [%] |       | Ausbringung [%] |       |
|-----|------------------------------------|----------------------|-------|-----------------|-------|
|     |                                    | m [g]                | m [g] |                 |       |
| La  | 230                                | 0,230                | 0,624 | 0,265           | 86,66 |
| Ce  | 50                                 | 0,050                | 0,581 | 0,247           | 20,23 |
| Y   | 1980                               | 1,980                | 5,890 | 2,505           | 79,03 |
| Tb  | 110                                | 0,110                | 0,276 | 0,117           | 93,70 |
| Eu  | 130                                | 0,130                | 0,320 | 0,136           | 95,51 |
| Gd  | 76                                 | 0,076                | 0,234 | 0,100           | 76,36 |

| ICP | Konzentration [mg/l] (verd.: 1/50) | Ausgangsmaterial [%] |       | Ausbringung [%] |        |
|-----|------------------------------------|----------------------|-------|-----------------|--------|
|     |                                    | m [g]                | m [g] |                 |        |
| La  | 250                                | 0,250                | 0,624 | 0,265           | 94,17  |
| Ce  | 220                                | 0,220                | 0,581 | 0,247           | 89,00  |
| Y   | 2020                               | 2,020                | 5,890 | 2,506           | 80,61  |
| Tb  | 120                                | 0,120                | 0,276 | 0,117           | 102,20 |
| Eu  | 140                                | 0,140                | 0,320 | 0,136           | 102,83 |
| Gd  | 80                                 | 0,080                | 0,234 | 0,100           | 80,36  |

Tabelle 11-8: Versuchsdatenblatt L5

Versuchsnummer: L5 (Tiegel Nr. 2)  
 Temperatur: 700 °C  
 Haltezeit: 2 h

|                          |                                   |           |                      |          |
|--------------------------|-----------------------------------|-----------|----------------------|----------|
| <b>Schmelzaufschluss</b> | $m_{\text{Tiegel}}$               | 3263,68 g | $m_{\text{Lst}}$     | 100,02 g |
|                          | $m_{\text{Einsatzmaterial}}$      | 350,03 g  | $m_{\text{NaOH}}$    | 250,01 g |
|                          | $m_{\text{ges}}$                  | 3613,71 g |                      |          |
|                          | $m_{\text{ges,nach Glühung}}$     | 3593,73 g |                      |          |
|                          | $\Delta m_{\text{Zersetzung}}$    | 19,98 g   |                      |          |
|                          | $m_{\text{Kokille/leer}}$         | 735,07 g  |                      |          |
|                          | $m_{\text{Kokille/Abguss}}$       | 1036,85 g | $m_{\text{daneben}}$ | 2,1 g    |
|                          | $\Delta m_{\text{Abgussverlust}}$ | 50,35 g   |                      |          |

**Verlust Lst**

|                                   |        |                          |                                |
|-----------------------------------|--------|--------------------------|--------------------------------|
| $m_{\text{abzüglich Zersetzung}}$ | 330,05 | $m_{\text{Lst}}$         | 100,02                         |
| $m_{\text{Verlust}}$              | 50,35  | $m_{\text{Verlust/Lst}}$ | x                              |
|                                   |        | x=                       | 15,26 g Verlust an Leuchtstaub |

**Heißlaugung**

|                                       |           |
|---------------------------------------|-----------|
| $m_{\text{Fritte}}$                   | 368,796 g |
| $m_{\text{Fritte+Rückstand/trocken}}$ | 462,585 g |
| $m_{\text{Feststoff}}$                | 93,789 g  |
| beinhaltet $m_{\text{Lst}}$           | 84,76 g   |

Verlust von ~ 0,3 g Gesamtmasse in der Fritte wurde vernachlässigt

**Kaltlaugung**

|                                       |           |
|---------------------------------------|-----------|
| $m_{\text{Fritte}}$                   | 307,401 g |
| $m_{\text{Fritte+Rückstand/trocken}}$ | 396,982 g |
| $m_{\text{Feststoff}}$                | 89,581 g  |
| beinhaltet $m_{\text{Lst}}$           | 84,76 g   |

Verhältnis LST/Feststoff 0,946202

**HCl-Aufschluss**

bei 40 °C

|                                       |           |
|---------------------------------------|-----------|
| $m_{\text{Feststoff}}$                | 44,406 g  |
| $V_{\text{HCl}}$                      | 450 ml    |
| $m_{\text{Lst}}$                      | 42,02 g   |
| $m_{\text{Fritte}}$                   | 293,752 g |
| $m_{\text{Fritte+Rückstand/trocken}}$ | 303,726 g |
| $m_{\text{Feststoff}}$                | 9,974 g   |

| RFA | [%]   | m [g] | ICP | [mg/l] | m [g] | $\Sigma$ | Ausgangsmaterial |                                 | Fehler [%] | Ausbringung |
|-----|-------|-------|-----|--------|-------|----------|------------------|---------------------------------|------------|-------------|
|     |       |       |     |        |       |          | [%]              | m [g] (in 42,65g LST - Verlust) |            |             |
| La  | 0,140 | 0,014 | La  | 4,720  | 0,236 | 0,250    | 0,624            | 0,262                           | 4,66       | 90,01235    |
| Ce  | 0,875 | 0,087 | Ce  | 3,210  | 0,161 | 0,248    | 0,581            | 0,244                           | -1,50      | 65,74664    |
| Y   | 0,960 | 0,096 | Y   | 43,700 | 2,185 | 2,281    | 5,890            | 2,475                           | 7,84       | 88,28986    |
| Tb  | 0,053 | 0,005 | Tb  | 2,300  | 0,115 | 0,120    | 0,276            | 0,116                           | -3,72      | 99,16614    |
| Eu  | 0,093 | 0,009 | Eu  | 2,750  | 0,138 | 0,147    | 0,320            | 0,134                           | -9,15      | 102,2651    |
| Gd  | 0,075 | 0,008 | Gd  | 1,540  | 0,077 | 0,085    | 0,234            | 0,098                           | 14,06      | 78,31583    |

bei 80 °C

|                                       |           |
|---------------------------------------|-----------|
| $m_{\text{Feststoff}}$                | 45,768 g  |
| $V_{\text{HCl}}$                      | 450 ml    |
| $m_{\text{Lst}}$                      | 43,31 g   |
| $m_{\text{Fritte}}$                   | 371,35 g  |
| $m_{\text{Fritte+Rückstand/trocken}}$ | 381,722 g |
| $m_{\text{Feststoff}}$                | 10,372 g  |

| RFA | [%]   | m [g] | ICP | [mg/l] | m [g] | $\Sigma$ | Ausgangsmaterial |                                 | Fehler [%] | Ausbringung |
|-----|-------|-------|-----|--------|-------|----------|------------------|---------------------------------|------------|-------------|
|     |       |       |     |        |       |          | [%]              | m [g] (in 42,65g LST - Verlust) |            |             |
| La  | 0,036 | 0,004 | La  | 4,830  | 0,242 | 0,245    | 0,624            | 0,270                           | 9,25       | 89,36901    |
| Ce  | 0,046 | 0,005 | Ce  | 4,240  | 0,212 | 0,217    | 0,581            | 0,252                           | 13,85      | 84,25858    |
| Y   | 0,424 | 0,044 | Y   | 43,700 | 2,185 | 2,229    | 5,890            | 2,551                           | 12,61      | 85,66246    |
| Tb  | 0,024 | 0,002 | Tb  | 2,320  | 0,116 | 0,118    | 0,276            | 0,120                           | 0,87       | 97,05173    |
| Eu  | 0,027 | 0,003 | Eu  | 2,790  | 0,140 | 0,142    | 0,320            | 0,139                           | -2,66      | 100,665     |
| Gd  | 0,017 | 0,002 | Gd  | 1,580  | 0,079 | 0,081    | 0,234            | 0,101                           | 20,33      | 77,95889    |



Tabelle 11-9: Versuchsdatenblatt L6

Versuchsnummer: L6 (Tiegel Nr. 1)  
 Temperatur: 700 °C  
 Haltezeit: 4 h

| <b>Schmelzaufschluss</b>          |           |                      |          |  |
|-----------------------------------|-----------|----------------------|----------|--|
| $m_{\text{Tiegel}}$               | 3209,29 g | $m_{\text{Lst}}$     | 100,04 g |  |
| $m_{\text{Einsatzmaterial}}$      | 350,15 g  | $m_{\text{NaOH}}$    | 250,11 g |  |
| $m_{\text{ges}}$                  | 3559,44 g |                      |          |  |
| $m_{\text{ges, nach Glühung}}$    | 3539,25 g |                      |          |  |
| $\Delta m_{\text{Zersetzung}}$    | 20,19 g   |                      |          |  |
| $m_{\text{Kokille/leer}}$         | 735,18 g  |                      |          |  |
| $m_{\text{Kokille/Abguss}}$       | 1029,26 g | $m_{\text{daneben}}$ | 2,7 g    |  |
| $\Delta m_{\text{Abgussverlust}}$ | 58,77 g   |                      |          |  |

**Verlust Lst**

|                                   |        |                          |                                |
|-----------------------------------|--------|--------------------------|--------------------------------|
| $m_{\text{abzüglich Zersetzung}}$ | 329,96 | $m_{\text{Lst}}$         | 100,04                         |
| $m_{\text{verlust}}$              | 58,77  | $m_{\text{verlust/Lst}}$ | x                              |
|                                   |        | x=                       | 17,82 g Verlust an Leuchtstaub |

**Heißblaugung**

|                                       |           |
|---------------------------------------|-----------|
| $m_{\text{Fritte}}$                   | 307,404 g |
| $m_{\text{Fritte+Rückstand/trocken}}$ | 394,648 g |
| $m_{\text{Feststoff}}$                | 87,244 g  |
| beinhaltet $m_{\text{Lst}}$           | 82,22 g   |

Verlust von ~ 0,3 g Gesamtmasse in der Fritte wurde vernachlässigt

**Kaltblaugung**

|                                       |           |
|---------------------------------------|-----------|
| $m_{\text{Fritte}}$                   | 295,438 g |
| $m_{\text{Fritte+Rückstand/trocken}}$ | 385,47 g  |
| $m_{\text{Feststoff}}$                | 90,032 g  |
| beinhaltet $m_{\text{Lst}}$           | 82,22 g   |

Verhältnis LST/Feststoff 0,913249

**HCl-Aufschluss  
bei 40 °C**

|                                       |           |
|---------------------------------------|-----------|
| $m_{\text{Feststoff}}$                | 45,119 g  |
| $V_{\text{HCl}}$                      | 450 ml    |
| $m_{\text{Lst}}$                      | 41,20 g   |
| $m_{\text{Fritte}}$                   | 363,463 g |
| $m_{\text{Fritte+Rückstand/trocken}}$ | 388,6 g   |
| $m_{\text{Feststoff}}$                | 25,137 g  |

**bei 80 °C**

|                                       |           |
|---------------------------------------|-----------|
| $m_{\text{Feststoff}}$                | 42,48 g   |
| $V_{\text{HCl}}$                      | 430 ml    |
| $m_{\text{Lst}}$                      | 38,79 g   |
| $m_{\text{Fritte}}$                   | 305,46 g  |
| $m_{\text{Fritte+Rückstand/trocken}}$ | 314,324 g |
| $m_{\text{Feststoff}}$                | 8,864 g   |

| ICP | Konzentration [mg/l] |       | Ausgangsmaterial [%] |       | Ausbringung [%] |
|-----|----------------------|-------|----------------------|-------|-----------------|
|     | (verd.: 1/50)        | m [g] |                      | m [g] |                 |
| La  | 200                  | 0,200 | 0,624                | 0,257 | 77,79           |
| Ce  | 140                  | 0,140 | 0,581                | 0,239 | 58,48           |
| Y   | 1760                 | 1,760 | 5,890                | 2,427 | 72,52           |
| Tb  | 89                   | 0,089 | 0,276                | 0,114 | 78,26           |
| Eu  | 110                  | 0,110 | 0,320                | 0,132 | 83,42           |
| Gd  | 61                   | 0,061 | 0,234                | 0,096 | 63,27           |

| ICP | Konzentration [mg/l] |       | Ausgangsmaterial [%] |       | Ausbringung [%] |
|-----|----------------------|-------|----------------------|-------|-----------------|
|     | (verd.: 1/50)        | m [g] |                      | m [g] |                 |
| La  | 240                  | 0,240 | 0,624                | 0,242 | 99,14           |
| Ce  | 200                  | 0,200 | 0,581                | 0,225 | 88,73           |
| Y   | 1860                 | 1,860 | 5,890                | 2,285 | 81,40           |
| Tb  | 110                  | 0,110 | 0,276                | 0,107 | 102,73          |
| Eu  | 130                  | 0,130 | 0,320                | 0,124 | 104,72          |
| Gd  | 73                   | 0,073 | 0,234                | 0,091 | 80,41           |

Tabelle 11-10: Versuchsdatenblatt L7

Versuchsnummer: L7 (Tiegel Nr. 1)  
 Temperatur: 880 °C  
 Haltezeit: 2 h

| <b>Schmelzaufschluss</b>          |           |  |                              |          |
|-----------------------------------|-----------|--|------------------------------|----------|
| $m_{\text{Tiegel}}$               | 3203,84 g |  | $m_{\text{Lst}}$             | 100,03 g |
| $m_{\text{Einsatzmaterial}}$      | 350,25 g  |  | $m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ | 250,22 g |
| $m_{\text{ges}}$                  | 3554,09 g |  |                              |          |
| $m_{\text{ges,nach Glühung}}$     | 3549,66 g |  |                              |          |
| $\Delta m_{\text{Zersetzung}}$    | 4,43 g    |  |                              |          |
| $m_{\text{Kokille/leer}}$         | 734,92 g  |  | $m_{\text{daneben}}$         | 0 g      |
| $m_{\text{Kokille/Abguss}}$       | 976,73 g  |  |                              |          |
| $\Delta m_{\text{Abgussverlust}}$ | 108,44 g  |  |                              |          |

**Verlust Lst**

|                                   |        |                          |                                |
|-----------------------------------|--------|--------------------------|--------------------------------|
| $m_{\text{abzüglich Zersetzung}}$ | 345,82 | $m_{\text{Lst}}$         | 100,03                         |
| $m_{\text{verlust}}$              | 108,44 | $m_{\text{verlust/Lst}}$ | x                              |
|                                   |        | x=                       | 31,37 g Verlust an Leichtstaub |

**Heißblaugung**

|                                       |           |
|---------------------------------------|-----------|
| $m_{\text{Fritte}}$                   | 369,59 g  |
| $m_{\text{Fritte+Rückstand/trocken}}$ | 464,182 g |
| $m_{\text{Feststoff}}$                | 94,592 g  |
| beinhaltet $m_{\text{Lst}}$           | 68,66 g   |

Verlust von ~ 0,3 g Gesamtmasse in der Fritte wurde vernachlässigt

**Kaltblaugung**

|                                       |           |
|---------------------------------------|-----------|
| $m_{\text{Fritte}}$                   | 308,068 g |
| $m_{\text{Fritte+Rückstand/trocken}}$ | 388,07 g  |
| $m_{\text{Feststoff}}$                | 80,002 g  |
| beinhaltet $m_{\text{Lst}}$           | 68,66 g   |

Verhältnis LST/Feststoff 0,858269

**HCl-Aufschluss  
bei 40 °C**

|                                       |           |
|---------------------------------------|-----------|
| $m_{\text{Feststoff}}$                | 40,709 g  |
| $V_{\text{HCl}}$                      | 400 ml    |
| $m_{\text{Lst}}$                      | 34,94 g   |
| $m_{\text{Fritte}}$                   | 364,253 g |
| $m_{\text{Fritte+Rückstand/trocken}}$ | 375,16 g  |
| $m_{\text{Feststoff}}$                | 10,907 g  |

**bei 80 °C**

|                                       |           |
|---------------------------------------|-----------|
| $m_{\text{Feststoff}}$                | 39,077 g  |
| $V_{\text{HCl}}$                      | 400 ml    |
| $m_{\text{Lst}}$                      | 33,54 g   |
| $m_{\text{Fritte}}$                   | 308,533 g |
| $m_{\text{Fritte+Rückstand/trocken}}$ | 316,637 g |
| $m_{\text{Feststoff}}$                | 8,104 g   |

| ICP | Konzentration [mg/l] |       | Ausgangsmaterial [%] |       | Ausbringung [%] |
|-----|----------------------|-------|----------------------|-------|-----------------|
|     | (verd.: 1/50)        | m [g] |                      | m [g] |                 |
| La  | 200                  | 0,200 | 0,624                | 0,218 | 91,73           |
| Ce  | 17                   | 0,017 | 0,581                | 0,203 | 8,37            |
| Y   | 1630                 | 1,630 | 5,890                | 2,058 | 79,21           |
| Tb  | 91                   | 0,091 | 0,276                | 0,096 | 94,37           |
| Eu  | 110                  | 0,110 | 0,320                | 0,112 | 98,38           |
| Gd  | 61                   | 0,061 | 0,234                | 0,082 | 74,61           |

| ICP | Konzentration [mg/l] |       | Ausgangsmaterial [%] |       | Ausbringung [%] |
|-----|----------------------|-------|----------------------|-------|-----------------|
|     | (verd.: 1/50)        | m [g] |                      | m [g] |                 |
| La  | 17                   | 0,017 | 0,624                | 0,209 | 8,12            |
| Ce  | 0                    | 0,000 | 0,581                | 0,195 | 0,04            |
| Y   | 130                  | 0,130 | 5,890                | 1,975 | 6,58            |
| Tb  | 9                    | 0,009 | 0,276                | 0,093 | 9,94            |
| Eu  | 11                   | 0,011 | 0,320                | 0,107 | 10,25           |
| Gd  | 6                    | 0,006 | 0,234                | 0,078 | 7,26            |

Tabelle 11-11: Versuchsdatenblatt L7-II

Versuchsnummer: L7 - II (Tiegel Nr. 1)  
 Temperatur: 910 °C  
 Haltezeit: 2 h

|                          |                                   |            |                              |           |
|--------------------------|-----------------------------------|------------|------------------------------|-----------|
| <b>Schmelzaufschluss</b> | $m_{\text{Tiegel}}$               | 3199,9 g   | $m_{\text{Lst}}$             | 100,2 g   |
|                          | $m_{\text{Einsatzmaterial}}$      | 350,207 g  | $m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ | 250,007 g |
|                          | $m_{\text{ges}}$                  | 3550,107 g |                              |           |
|                          | $m_{\text{ges,nach Glühung}}$     | 3523,7 g   |                              |           |
|                          | $\Delta m_{\text{Zersetzung}}$    | 26,407 g   |                              |           |
|                          | $m_{\text{Kokille/leer}}$         | 734,9 g    |                              |           |
|                          | $m_{\text{Kokille/Abguss}}$       | 968,3 g    | $m_{\text{daneben}}$         | 0 g       |
|                          | $\Delta m_{\text{Abgussverlust}}$ | 116,807 g  |                              |           |

**Verlust Lst**

|                                   |         |                          |                                |
|-----------------------------------|---------|--------------------------|--------------------------------|
| $m_{\text{abzüglich Zersetzung}}$ | 323,8   | $m_{\text{Lst}}$         | 100,2                          |
| $m_{\text{Verlust}}$              | 116,807 | $m_{\text{Verlust/Lst}}$ | x                              |
|                                   |         | x=                       | 36,15 g Verlust an Leuchtstaub |

**Heißlaugung**

|                                       |           |
|---------------------------------------|-----------|
| $m_{\text{Fritte}}$                   | 305,219 g |
| $m_{\text{Fritte+Rückstand/trocken}}$ | 424,605 g |
| $m_{\text{Feststoff}}$                | 119,386 g |
| beinhaltet $m_{\text{Lst}}$           | 64,05 g   |

Verlust von ~ 0,3 g Gesamtmasse in der Fritte wurde vernachlässigt

**Kaltlaugung**

|                                       |           |
|---------------------------------------|-----------|
| $m_{\text{Fritte}}$                   | 371,373 g |
| $m_{\text{Fritte+Rückstand/trocken}}$ | 453,92 g  |
| $m_{\text{Feststoff}}$                | 82,547 g  |
| beinhaltet $m_{\text{Lst}}$           | 64,05 g   |

Verhältnis LST/Feststoff 0,775971

**HCl-Aufschluss**

bei 40 °C

|                                       |           |
|---------------------------------------|-----------|
| $m_{\text{Feststoff}}$                | 41,378 g  |
| $V_{\text{HCl}}$                      | 410 ml    |
| $m_{\text{Lst}}$                      | 32,11 g   |
| $m_{\text{Fritte}}$                   | 369,3 g   |
| $m_{\text{Fritte+Rückstand/trocken}}$ | 378,185 g |
| $m_{\text{Feststoff}}$                | 8,885 g   |

bei 80 °C

|                                       |           |
|---------------------------------------|-----------|
| $m_{\text{Feststoff}}$                | 41,78 g   |
| $V_{\text{HCl}}$                      | 410 ml    |
| $m_{\text{Lst}}$                      | 32,42 g   |
| $m_{\text{Fritte}}$                   | 307,913 g |
| $m_{\text{Fritte+Rückstand/trocken}}$ | 316,246 g |
| $m_{\text{Feststoff}}$                | 8,333 g   |

| ICP | Konzentration [mg/l] |       | Ausgangsmaterial [%] |       | Ausbringung [%] |
|-----|----------------------|-------|----------------------|-------|-----------------|
|     | (verd.: 1/50)        | m [g] | m [%]                | m [g] |                 |
| La  | 190                  | 0,190 | 0,624                | 0,200 | 94,83           |
| Ce  | 120                  | 0,120 | 0,581                | 0,187 | 64,33           |
| Y   | 1660                 | 1,660 | 5,890                | 1,891 | 87,78           |
| Tb  | 85                   | 0,085 | 0,276                | 0,089 | 95,92           |
| Eu  | 100                  | 0,100 | 0,320                | 0,103 | 97,33           |
| Gd  | 58                   | 0,058 | 0,234                | 0,075 | 77,20           |

| ICP | Konzentration [mg/l] |       | Ausgangsmaterial [%] |       | Ausbringung [%] |
|-----|----------------------|-------|----------------------|-------|-----------------|
|     | (verd.: 1/50)        | m [g] | m [%]                | m [g] |                 |
| La  | 190                  | 0,190 | 0,624                | 0,202 | 93,92           |
| Ce  | 130                  | 0,130 | 0,581                | 0,188 | 69,02           |
| Y   | 1660                 | 1,660 | 5,890                | 1,910 | 86,93           |
| Tb  | 85                   | 0,085 | 0,276                | 0,089 | 94,99           |
| Eu  | 100                  | 0,100 | 0,320                | 0,104 | 96,39           |
| Gd  | 57                   | 0,057 | 0,234                | 0,076 | 75,14           |

Tabelle 11-12: Versuchsdatenblatt L8

Versuchsnummer: L8 (Tiegel Nr. 2)  
 Temperatur: 200 °C  
 Haltezeit: 2 h

| <b>Schmelzaufschluss</b>          |           |                      |          |                  |          |
|-----------------------------------|-----------|----------------------|----------|------------------|----------|
| $m_{\text{Tiegel}}$               | 3262,89 g | $m_{\text{Lst}}$     | 100 g    |                  |          |
| $m_{\text{Einsatzmaterial}}$      | 349,96 g  | $m_{\text{NaOH}}$    | 102,47 g | $m_{\text{KOH}}$ | 147,49 g |
| $m_{\text{ges}}$                  | 3612,85 g |                      |          |                  |          |
| $m_{\text{ges, nach Glühung}}$    | 3605,54 g |                      |          |                  |          |
| $\Delta m_{\text{Zersetzung}}$    | 7,31 g    |                      |          |                  |          |
| $m_{\text{Kokille/leer}}$         | 734,94 g  |                      |          |                  |          |
| $m_{\text{Kokille/Abguss}}$       | 1041,3 g  | $m_{\text{daneben}}$ | 0 g      |                  |          |
| $\Delta m_{\text{Abgussverlust}}$ | 43,6 g    |                      |          |                  |          |

**Verlust Lst**

|                                   |        |                          |                                |
|-----------------------------------|--------|--------------------------|--------------------------------|
| $m_{\text{abzüglich Zersetzung}}$ | 342,65 | $m_{\text{Lst}}$         | 100                            |
| $m_{\text{Verlust}}$              | 43,6   | $m_{\text{Verlust/Lst}}$ | x                              |
|                                   |        | x =                      | 12,72 g Verlust an Leuchtstaub |

**Heißlaugung**

|                                       |           |
|---------------------------------------|-----------|
| $m_{\text{Fritte}}$                   | 367,963 g |
| $m_{\text{Fritte+Rückstand/trocken}}$ | 456,911 g |
| $m_{\text{Feststoff}}$                | 88,948 g  |
| beinhaltet $m_{\text{Lst}}$           | 87,28 g   |

Verlust von ~ 0,3 g Gesamtmasse in der Fritte wurde vernachlässigt

**Kaltlaugung**

|                                       |           |
|---------------------------------------|-----------|
| $m_{\text{Fritte}}$                   | 363,362 g |
| $m_{\text{Fritte+Rückstand/trocken}}$ | 447,526 g |
| $m_{\text{Feststoff}}$                | 84,164 g  |
| beinhaltet $m_{\text{Lst}}$           | 87,28 g   |

Verhältnis LST/Feststoff 1,036971

**HCl-Aufschluss bei 40 °C**

|                                       |           |
|---------------------------------------|-----------|
| $m_{\text{Feststoff}}$                | 42,46 g   |
| $V_{\text{HCl}}$                      | 420 ml    |
| $m_{\text{Lst}}$                      | 44,03 g   |
| $m_{\text{Fritte}}$                   | 371,219 g |
| $m_{\text{Fritte+Rückstand/trocken}}$ | 384,134 g |
| $m_{\text{Feststoff}}$                | 12,915 g  |

**bei 80 °C**

|                                       |           |
|---------------------------------------|-----------|
| $m_{\text{Feststoff}}$                | 42,004 g  |
| $V_{\text{HCl}}$                      | 420 ml    |
| $m_{\text{Lst}}$                      | 43,56 g   |
| $m_{\text{Fritte}}$                   | 363,6 g   |
| $m_{\text{Fritte+Rückstand/trocken}}$ | 374,367 g |
| $m_{\text{Feststoff}}$                | 10,767 g  |

| ICP | Konzentration [mg/l] (verd.: 1/50) | Ausgangsmaterial [%] |       | Ausbringung [%] |       |
|-----|------------------------------------|----------------------|-------|-----------------|-------|
|     |                                    | m [g]                | m [g] |                 |       |
| La  | 220                                | 0,220                | 0,624 | 0,275           | 80,07 |
| Ce  | 160                                | 0,160                | 0,581 | 0,256           | 62,55 |
| Y   | 1940                               | 1,940                | 5,890 | 2,593           | 74,81 |
| Tb  | 78                                 | 0,078                | 0,276 | 0,122           | 64,19 |
| Eu  | 120                                | 0,120                | 0,320 | 0,141           | 85,17 |
| Gd  | 66                                 | 0,066                | 0,234 | 0,103           | 64,06 |

| ICP | Konzentration [mg/l] (verd.: 1/50) | Ausgangsmaterial [%] |       | Ausbringung [%] |       |
|-----|------------------------------------|----------------------|-------|-----------------|-------|
|     |                                    | m [g]                | m [g] |                 |       |
| La  | 230                                | 0,230                | 0,624 | 0,272           | 84,62 |
| Ce  | 165                                | 0,165                | 0,581 | 0,253           | 65,20 |
| Y   | 2025                               | 2,025                | 5,890 | 2,566           | 78,93 |
| Tb  | 80                                 | 0,080                | 0,276 | 0,120           | 66,55 |
| Eu  | 115                                | 0,115                | 0,320 | 0,139           | 82,51 |
| Gd  | 70                                 | 0,070                | 0,234 | 0,102           | 68,68 |

Tabelle 11-13: Versuchsdatenblatt L9

Versuchsnummer: L9 (Tiegel Nr. 1)  
 Temperatur: 400 °C  
 Haltezeit: 2 h

|                          |                                   |           |                      |          |                           |
|--------------------------|-----------------------------------|-----------|----------------------|----------|---------------------------|
| <b>Schmelzaufschluss</b> | $m_{\text{Tiegel}}$               | 3204,52 g | $m_{\text{Lst}}$     | 100,16 g |                           |
|                          | $m_{\text{Einsatzmaterial}}$      | 350,18 g  | $m_{\text{NaOH}}$    | 102,56 g | $m_{\text{KOH}}$ 147,46 g |
|                          | $m_{\text{ges}}$                  | 3554,7 g  |                      |          |                           |
|                          | $m_{\text{ges,nach Glühung}}$     | 3549,66 g |                      |          |                           |
|                          | $\Delta m_{\text{Zersetzung}}$    | 5,04 g    |                      |          |                           |
|                          | $m_{\text{Kokille/leer}}$         | 735,05 g  |                      |          |                           |
|                          | $m_{\text{Kokille/Abguss}}$       | 1021,22 g | $m_{\text{daneben}}$ | 0 g      |                           |
|                          | $\Delta m_{\text{Abgussverlust}}$ | 64,01 g   |                      |          |                           |

**Verlust Lst**

|                                   |        |                          |                                |
|-----------------------------------|--------|--------------------------|--------------------------------|
| $m_{\text{abzüglich Zersetzung}}$ | 345,14 | $m_{\text{Lst}}$         | 100,16                         |
| $m_{\text{Verlust}}$              | 64,01  | $m_{\text{Verlust/Lst}}$ | x                              |
|                                   |        | x=                       | 18,58 g Verlust an Leuchtstaub |

**Heißlaugung**

|                                       |           |  |
|---------------------------------------|-----------|--|
| $m_{\text{Fritte}}$                   | 295,675 g |  |
| $m_{\text{Fritte+Rückstand/trocken}}$ | 386,658 g |  |
| $m_{\text{Feststoff}}$                | 90,983 g  |  |
| beinhaltet $m_{\text{Lst}}$           | 81,58 g   | Verlust von ~ 0,3 g Gesamtmasse in der Fritte wurde vernachlässigt |

**Kaltlaugung**

|                                       |           |                                  |
|---------------------------------------|-----------|----------------------------------|
| $m_{\text{Fritte}}$                   | 373,09 g  |                                  |
| $m_{\text{Fritte+Rückstand/trocken}}$ | 459,492 g |                                  |
| $m_{\text{Feststoff}}$                | 86,402 g  |                                  |
| beinhaltet $m_{\text{Lst}}$           | 81,58 g   | Verhältnis LST/Feststoff 0,94424 |

**HCl-Aufschluss**

bei 40 °C

|                                       |           |  |
|---------------------------------------|-----------|--|
| $m_{\text{Feststoff}}$                | 42,614 g  |  |
| $V_{\text{HCl}}$                      | 430 ml    |  |
| $m_{\text{Lst}}$                      | 40,24 g   |  |
| $m_{\text{Fritte}}$                   | 308,555 g |  |
| $m_{\text{Fritte+Rückstand/trocken}}$ | 325,432 g |  |
| $m_{\text{Feststoff}}$                | 16,877 g  |  |

bei 80 °C

|                                       |           |  |
|---------------------------------------|-----------|--|
| $m_{\text{Feststoff}}$                | 44,063 g  |  |
| $V_{\text{HCl}}$                      | 450 ml    |  |
| $m_{\text{Lst}}$                      | 41,61 g   |  |
| $m_{\text{Fritte}}$                   | 369,608 g |  |
| $m_{\text{Fritte+Rückstand/trocken}}$ | 379,151 g |  |
| $m_{\text{Feststoff}}$                | 9,543 g   |  |

| ICP | Konzentration [mg/l] (verd.: 1/50) | Ausgangsmaterial [%] |       | Ausbringung [%] |       |
|-----|------------------------------------|----------------------|-------|-----------------|-------|
|     |                                    | m [g]                | m [g] | m [g]           | m [g] |
| La  | 210                                | 0,210                | 0,624 | 0,251           | 83,64 |
| Ce  | 130                                | 0,130                | 0,581 | 0,234           | 55,61 |
| Y   | 1680                               | 1,680                | 5,890 | 2,370           | 70,89 |
| Tb  | 95                                 | 0,095                | 0,276 | 0,111           | 85,54 |
| Eu  | 110                                | 0,110                | 0,320 | 0,129           | 85,43 |
| Gd  | 64                                 | 0,064                | 0,234 | 0,094           | 67,97 |

| ICP | Konzentration [mg/l] (verd.: 1/50) | Ausgangsmaterial [%] |       | Ausbringung [%] |        |
|-----|------------------------------------|----------------------|-------|-----------------|--------|
|     |                                    | m [g]                | m [g] | m [g]           | m [g]  |
| La  | 260                                | 0,260                | 0,624 | 0,260           | 100,15 |
| Ce  | 230                                | 0,230                | 0,581 | 0,242           | 95,15  |
| Y   | 2080                               | 2,080                | 5,890 | 2,451           | 84,88  |
| Tb  | 120                                | 0,120                | 0,276 | 0,115           | 104,50 |
| Eu  | 140                                | 0,140                | 0,320 | 0,133           | 105,15 |
| Gd  | 80                                 | 0,080                | 0,234 | 0,097           | 82,17  |

Tabelle 11-14: Versuchsdatenblatt L10

Versuchsnummer: L10 (Tiegel Nr. 1)  
 Temperatur: 550 °C  
 Haltezeit: 2 h

|                          |                                   |           |                      |          |                          |
|--------------------------|-----------------------------------|-----------|----------------------|----------|--------------------------|
| <b>Schmelzaufschluss</b> | $m_{\text{Tiegel}}$               | 3263,12 g | $m_{\text{Lst}}$     | 100,02 g |                          |
|                          | $m_{\text{Einsatzmaterial}}$      | 350,07 g  | $m_{\text{NaOH}}$    | 102,55 g | $m_{\text{KOH}}$ 147,5 g |
|                          | $m_{\text{ges}}$                  | 3613,19 g |                      |          |                          |
|                          | $m_{\text{ges,nach Glühung}}$     | 3580,95 g |                      |          |                          |
|                          | $\Delta m_{\text{Zersetzung}}$    | 32,24 g   |                      |          |                          |
|                          | $m_{\text{Kokille/leer}}$         | 735,06 g  |                      |          |                          |
|                          | $m_{\text{Kokille/Abguss}}$       | 1011,05 g | $m_{\text{daneben}}$ | 0 g      |                          |
|                          | $\Delta m_{\text{Abgussverlust}}$ | 74,08 g   |                      |          |                          |

|                    |                                   |        |                          |                                |
|--------------------|-----------------------------------|--------|--------------------------|--------------------------------|
| <b>Verlust Lst</b> | $m_{\text{abzüglich Zersetzung}}$ | 317,83 | $m_{\text{Lst}}$         | 100,02                         |
|                    | $m_{\text{Verlust}}$              | 74,08  | $m_{\text{Verlust/Lst}}$ | x                              |
|                    |                                   |        | x=                       | 23,31 g Verlust an Leuchtstaub |

|                    |                                       |           |  |
|--------------------|---------------------------------------|-----------|--|
| <b>Heißlaugung</b> | $m_{\text{Fritte}}$                   | 364,287 g |  |
|                    | $m_{\text{Fritte+Rückstand/trocken}}$ | 448,925 g |  |
|                    | $m_{\text{Feststoff}}$                | 84,638 g  |  |
|                    | beinhaltet $m_{\text{Lst}}$           | 76,71 g   | Verlust von ~ 0,3 g Gesamtmasse in der Fritte wurde vernachlässigt |

|                    |                                       |           |                                   |
|--------------------|---------------------------------------|-----------|-----------------------------------|
| <b>Kaltlaugung</b> | $m_{\text{Fritte}}$                   | 315,493 g |                                   |
|                    | $m_{\text{Fritte+Rückstand/trocken}}$ | 393,24 g  |                                   |
|                    | $m_{\text{Feststoff}}$                | 77,747 g  |                                   |
|                    | beinhaltet $m_{\text{Lst}}$           | 76,71 g   | Verhältnis LST/Feststoff 0,986627 |

**HCl-Aufschluss  
bei 40 °C**

|                                       |           |
|---------------------------------------|-----------|
| $m_{\text{Feststoff}}$                | 40,27 g   |
| $V_{\text{HCl}}$                      | 400 ml    |
| $m_{\text{Lst}}$                      | 39,73 g   |
| $m_{\text{Fritte}}$                   | 363,4 g   |
| $m_{\text{Fritte+Rückstand/trocken}}$ | 372,273 g |
| $m_{\text{Feststoff}}$                | 8,873 g   |

**bei 80 °C**

|                                       |           |
|---------------------------------------|-----------|
| $m_{\text{Feststoff}}$                | 39,416 g  |
| $V_{\text{HCl}}$                      | 400 ml    |
| $m_{\text{Lst}}$                      | 38,89 g   |
| $m_{\text{Fritte}}$                   | 364,544 g |
| $m_{\text{Fritte+Rückstand/trocken}}$ | 372,798 g |
| $m_{\text{Feststoff}}$                | 8,254 g   |

| ICP | Konzentration [mg/l] (verd.: 1/50) | m [g] | Ausgangsmaterial [%] |       | Ausbringung [%] |
|-----|------------------------------------|-------|----------------------|-------|-----------------|
|     |                                    |       |                      | m [g] |                 |
| La  | 23                                 | 0,023 | 0,624                | 0,248 | 9,28            |
| Ce  | 26                                 | 0,026 | 0,581                | 0,231 | 11,26           |
| Y   | 360                                | 0,360 | 5,890                | 2,340 | 15,38           |
| Tb  | 20                                 | 0,020 | 0,276                | 0,110 | 18,24           |
| Eu  | 23                                 | 0,023 | 0,320                | 0,127 | 18,09           |
| Gd  | 13                                 | 0,013 | 0,234                | 0,093 | 13,98           |

| ICP | Konzentration [mg/l] (verd.: 1/50) | m [g] | Ausgangsmaterial [%] |       | Ausbringung [%] |
|-----|------------------------------------|-------|----------------------|-------|-----------------|
|     |                                    |       |                      | m [g] |                 |
| La  | 240                                | 0,240 | 0,624                | 0,243 | 98,90           |
| Ce  | 210                                | 0,210 | 0,581                | 0,226 | 92,94           |
| Y   | 1910                               | 1,910 | 5,890                | 2,291 | 83,39           |
| Tb  | 110                                | 0,110 | 0,276                | 0,107 | 102,48          |
| Eu  | 130                                | 0,130 | 0,320                | 0,124 | 104,46          |
| Gd  | 72                                 | 0,072 | 0,234                | 0,091 | 79,12           |

Tabelle 11-15: Versuchsdatenblatt L11

Versuchsnummer: L11 (Tiegel Nr. 1)  
 Temperatur: 700 °C  
 Haltezeit: 2 h

|                          |                                   |           |                      |          |                           |
|--------------------------|-----------------------------------|-----------|----------------------|----------|---------------------------|
| <b>Schmelzaufschluss</b> | $m_{\text{Tiegel}}$               | 3263,52 g | $m_{\text{Lst}}$     | 100,16 g |                           |
|                          | $m_{\text{Einsatzmaterial}}$      | 350,19 g  | $m_{\text{NaOH}}$    | 102,5 g  | $m_{\text{KOH}}$ 147,53 g |
|                          | $m_{\text{ges}}$                  | 3613,71 g |                      |          |                           |
|                          | $m_{\text{ges, nach Glühung}}$    | 3573,49 g |                      |          |                           |
|                          | $\Delta m_{\text{Zersetzung}}$    | 40,22 g   |                      |          |                           |
|                          | $m_{\text{Kokille/leer}}$         | 735,14 g  |                      |          |                           |
|                          | $m_{\text{Kokille/Abguss}}$       | 978,9 g   | $m_{\text{daneben}}$ | 0 g      |                           |
|                          | $\Delta m_{\text{Abgussverlust}}$ | 106,43 g  |                      |          |                           |

**Verlust Lst**

|                                   |        |                          |                                |
|-----------------------------------|--------|--------------------------|--------------------------------|
| $m_{\text{abzüglich Zersetzung}}$ | 309,97 | $m_{\text{Lst}}$         | 100,16                         |
| $m_{\text{Verlust}}$              | 106,43 | $m_{\text{Verlust/Lst}}$ | x                              |
|                                   |        | x=                       | 34,39 g Verlust an Leuchtstaub |

**Heißlaugung**

|                                       |           |
|---------------------------------------|-----------|
| $m_{\text{Fritte}}$                   | 325,693 g |
| $m_{\text{Fritte+Rückstand/trocken}}$ | 393,328 g |
| $m_{\text{Feststoff}}$                | 67,635 g  |
| beinhaltet $m_{\text{Lst}}$           | 65,77 g   |

Verlust von ~ 0,3 g Gesamtmasse in der Fritte wurde vernachlässigt

**Kaltlaugung**

|                                       |           |
|---------------------------------------|-----------|
| $m_{\text{Fritte}}$                   | 307,802 g |
| $m_{\text{Fritte+Rückstand/trocken}}$ | 376,767 g |
| $m_{\text{Feststoff}}$                | 68,965 g  |
| beinhaltet $m_{\text{Lst}}$           | 65,77 g   |

Verhältnis LST/Feststoff 0,953665

**HCl-Aufschluss**

bei 40 °C

|                                       |           |
|---------------------------------------|-----------|
| $m_{\text{Feststoff}}$                | 35,425 g  |
| $V_{\text{HCl}}$                      | 350 ml    |
| $m_{\text{Lst}}$                      | 33,78 g   |
| $m_{\text{Fritte}}$                   | 369,658 g |
| $m_{\text{Fritte+Rückstand/trocken}}$ | 377,641 g |
| $m_{\text{Feststoff}}$                | 7,983 g   |

bei 80 °C

|                                       |          |
|---------------------------------------|----------|
| $m_{\text{Feststoff}}$                | 33,955 g |
| $V_{\text{HCl}}$                      | 350 ml   |
| $m_{\text{Lst}}$                      | 32,38 g  |
| $m_{\text{Fritte}}$                   | 305,45 g |
| $m_{\text{Fritte+Rückstand/trocken}}$ | 313,2 g  |
| $m_{\text{Feststoff}}$                | 7,75 g   |

| ICP | Konzentration [mg/l] (verd.: 1/50) | m [g] |       | Ausgangsmaterial [%] |        | Ausbringung [%] |
|-----|------------------------------------|-------|-------|----------------------|--------|-----------------|
|     |                                    |       |       |                      |        |                 |
| La  | 210                                | 0,210 | 0,624 | 0,211                | 99,62  |                 |
| Ce  | 170                                | 0,170 | 0,581 | 0,196                | 86,61  |                 |
| Y   | 1900                               | 1,900 | 5,890 | 1,990                | 95,48  |                 |
| Tb  | 110                                | 0,110 | 0,276 | 0,093                | 117,97 |                 |
| Eu  | 130                                | 0,130 | 0,320 | 0,108                | 120,25 |                 |
| Gd  | 65                                 | 0,065 | 0,234 | 0,079                | 82,22  |                 |

| ICP | Konzentration [mg/l] (verd.: 1/50) | m [g] |       | Ausgangsmaterial [%] |        | Ausbringung [%] |
|-----|------------------------------------|-------|-------|----------------------|--------|-----------------|
|     |                                    |       |       |                      |        |                 |
| La  | 210                                | 0,210 | 0,624 | 0,202                | 103,93 |                 |
| Ce  | 180                                | 0,180 | 0,581 | 0,188                | 95,67  |                 |
| Y   | 1650                               | 1,650 | 5,890 | 1,907                | 86,51  |                 |
| Tb  | 93                                 | 0,093 | 0,276 | 0,089                | 104,06 |                 |
| Eu  | 110                                | 0,110 | 0,320 | 0,104                | 106,16 |                 |
| Gd  | 63                                 | 0,063 | 0,234 | 0,076                | 83,14  |                 |