

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

11 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

3 023 561

21 N° d'enregistrement national : 14 56670

51 Int Cl⁸ : C 09 K 11/01 (2016.01), B 03 B 5/34, B 03 C 1/02,
C 22 B 7/00

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 10.07.14.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 15.01.16 Bulletin 16/02.

56 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

Demande(s) d'extension :

71 Demandeur(s) : BRGM Etablissement public — FR,
VEOLIA PROPRETE Société anonyme — FR, RHODIA
OPERATIONS Société par actions simplifiée — FR,
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTI-
FIQUE (CNRS) Etablissement public — FR et UNIVER-
SITE DE LORRAINE Etablissement public — FR.

72 Inventeur(s) : MENAD NOUR-EDDINE, BRU
KATHY, SAVE MAURICE, PANNETON CAROL, BRA-
CONNIER JEAN-JACQUES, FILIPPOV INNA et FILIP-
POV LEV.

73 Titulaire(s) : BRGM ,VEOLIA PROPRETE Société
anonyme, RHODIA OPERATIONS Société par actions
simplifiée, CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (CNRS) Etablissement public, UNI-
VERSITE DE LORRAINE .

74 Mandataire(s) : LLR.

54 PROCEDE DE RECYCLAGE DE POUDRES LUMINESCENTES.

57 L'invention concerne un procédé de séparation de lu-
minophores à partir de dispositifs comprenant des lumino-
phores tels que des lampes à économie d'énergie (LEE)
comprenant au moins une étape de cyclonage en milieu
aqueux et au moins une étape de séparation à l'aide d'un
champ magnétique.

FR 3 023 561 - A1



PROCEDE DE RECYCLAGE DE POUDRES LUMINESCENTES

La présente invention concerne un procédé de recyclage des poudres lumineuses, en particulier de poudres obtenues à partir de dispositifs comprenant des poudres luminophores.

Le domaine de l'éclairage est à l'heure actuelle un poste majeur dans la facture énergétique des pays industrialisés et un des enjeux majeurs du XXI^e siècle. En effet, selon l'Agence Internationale de l'Énergie, l'éclairage consomme près de 20% de la production mondiale d'électricité. Par ailleurs, dans le monde, le développement des pays émergents s'accompagne d'une forte demande de consommation d'énergie (Chine, Inde), avec une demande croissante en sources d'éclairage. Pour la seule Europe, réduire de 20 % l'usage d'ampoules incandescentes au profit de lampes à économie d'énergie (LEE) permettrait de se passer de 67 centrales de 2 tWh et de réduire de 59 millions de tonnes par an les rejets de CO₂.

Sur plus de 13 milliards de lampes d'éclairage produites annuellement, la production mondiale des LEE se situe à plus de 2 milliards d'unités. Mais avec une croissance de 15% par an, le marché des LEE à usage domestique est en pleine expansion, d'autant qu'une ampoule basse consommation dépense 5 à 7 fois moins d'énergie qu'une ampoule classique et que sa durée de vie est 6 à 12 fois plus longue. L'intérêt d'une telle substitution est donc évident.

Cependant, si ces LEE sont écologiques à l'usage, il est impératif de gérer leur récupération et leur recyclage, compte tenu non seulement de la présence de mercure, mais aussi des métaux entrant dans leur composition. La quasi-totalité des constituants de ces lampes (verre, métaux, mercure, plastiques) est en effet revalorisée, excepté les poudres fluorescentes qui représentent 1 à 4 % du poids des lampes. Le recyclage de ces poudres permettrait toutefois de réduire les risques de pollution de par leur enfouissement actuel et de revaloriser ces matériaux coûteux à produire et à fabriquer à partir d'éléments rares et chers.

Deux techniques de démantèlement des LEE ont été développées et sont utilisées. La première technique consiste à broyer les lampes et les différents composants sont ensuite triés (technologie « crushing » ou « broyage »). La deuxième technique consiste à démonter la lampe avec des machines automatisées, puis après avoir récupéré les connexions électriques, les lampes sont vidées de leurs poudres fluorescentes (technologie « end-cut »).

Ces deux techniques permettent de récupérer plus 90% de verre qui est recyclé en intégralité pour fabriquer de nouveaux tubes, des abrasifs ou des isolants. Les parties métalliques (aluminium et cuivre principalement) sont recyclées dans la filière métaux.

5 Le mercure sous forme métallique, présent en très faible quantité, est récupéré et traité par la filière mercure. Seule une très faible partie des lampes, que représentent les poudres fluorescentes, ne peut pas être facilement et efficacement recyclée, faute de procédé de traitement approprié disponible, et est enfouie, après neutralisation.

10 Plusieurs procédés de traitement ont été proposés afin de tenter de recycler les poudres fluorescentes.

On peut citer par exemple

- le document DE19926092 qui décrit un procédé de séparation des luminophores usagés comprenant une étape de cyclonage en milieu aqueux,
- 15 - le document JP20103626 qui décrit une méthode pour séparer des luminophores comprenant une étape de séparation magnétique, et
- les documents US3447682 et US3846328 qui décrivent une méthode pour séparer des luminophores comprenant une étape de séparation par flottation chimique.

20 Toutefois, l'ensemble de ces techniques ne fournit pas un bon rendement ou ne permet pas d'isoler ou de séparer correctement les différents luminophores contenus dans les LEE, et les produits de recyclages sont difficilement réutilisables pour la fabrication de nouvelles LEE.

25 Il existe donc un réel besoin de fournir un procédé de séparation physique et physico-chimique des luminophores constituant la poudre usagée et, idéalement, les obtenir purs pour une revalorisation directe en lampes, la qualité des luminophores étant préservée. De plus, il existe un réel besoin de réduire/minimiser l'emploi de composés chimiques polluants dans le cadre du recyclage des luminophores.

30 Par ailleurs, les terres rares participant à la fabrication des composés luminophores des lampes à économie d'énergie deviennent de plus en plus chères, et il devient crucial de les recycler à partir des lampes déjà existantes plutôt que d'utiliser des matières nouvelles, afin de limiter les coûts de production et donc le coût pour l'utilisateur.

L'invention a pour but de remédier à ces besoins en fournissant un procédé simple, efficace et reproductible, permettant de séparer les différents constituants des poudres
35 luminophores, et donc recycler ces composants.

Un autre but de l'invention est de fournir des lampes à économie d'énergie recyclée

obtenues par la réutilisation des luminophores ainsi recyclés.

Aussi, l'invention concerne un procédé de séparation de luminophores à partir de particules obtenues par le procédé comprenant :

a) au moins une étape de séparation de particules provenant de dispositifs, par cyclonage en milieu aqueux ou hydrocyclonage, pour isoler des particules d'un diamètre inférieur ou égal à 20 μm , lesdits dispositifs comprenant lesdites luminophores; et

b) au moins une étape de séparation des luminophores contenus dans lesdites particules isolées à l'étape précédente à l'aide d'un champ magnétique allant de 0,7 à 2 Teslas, lesdites particules étant séparées en une fraction enrichie en particules magnétiques et une fraction enrichie en particules non magnétiques.

L'invention est basée sur la constatation surprenante faite par les inventeurs que le traitement par hydrocyclonage suivi d'une séparation magnétique des particules issues de dispositifs comprenant des luminophores, tels que des ampoules basse consommation ou des écrans à plasma ou à cristaux liquides, permet d'isoler et de séparer efficacement les luminophores, en vue de les réutiliser pour la fabrication de nouveaux dispositifs

Une ampoule basse consommation contient environ 88 % de verre, 5 % de métaux, 4 % de plastiques, 3 % de poudre contenant des "terres rares" ou luminophores et 0,005 % de mercure.

L'eau utilisée dans la cadre du cyclonage selon l'invention est recyclée limitant ainsi le rejet de polluants dans l'environnement.

Des poudres issues des deux techniques de démantèlement de ces lampes actuellement utilisées dans le monde (technologie « broyage » et technologie « end-cut ») se caractérisent logiquement par une forte proportion de débris de verre dans le cas du démantèlement par broyage, ces débris de verre présentant une granulométrie grossière. On retrouve les luminophores communément utilisés dans les LEE en faible proportion, et principalement dans les classes granulométriques les plus faibles (< 20 μm de diamètre), avec une teneur majoritaire en Halophosphate. Par contre le taux de verre résiduel dans les poudres obtenues par « end-cut » est faible, moins de 1%, et on y retrouve les luminophores mentionnés dans le tableau suivant :

Principaux luminophores utilisés dans les lampes LEE		
couleur d'émission	Acronyme	Formule
bleu	BAM	$\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}^{2+}$
vert	CAT	$(\text{Ce}, \text{Tb})\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$
vert	CBT	$(\text{Gd}, \text{Ce}, \text{Tb})\text{MgB}_5\text{O}_{10}$
vert	LAP	$\text{LaPO}_4 : \text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$
rouge	YOX	$\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$
blanc	Halophosphate	$(\text{Sr}, \text{Ca})_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{Cl}, \text{F})_2 : \text{Sb}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$

Les luminophores étant majoritairement concentrés dans la fraction de moins 20µm de diamètre, une étape d'au moins un, c'est-à-dire un ou deux ou trois ou quatre ou plus, d'hydrocyclonages successifs est appliquée aux échantillons, ce qui permet de
5 séparer les débris plus grossiers. Les particules grossières sont éliminées en sousverse, tandis que les particules les plus fines sont récupérées en surverse.

Les échantillons industriels issus de la technologie de démantèlement «end-cut», contiennent peu de ces débris grossiers, l'hydrocyclonage permet alors de séparer les particules de luminophores les plus grossières, principalement constituées de
10 luminophores Halophosphate et BAM, luminophores ne contenant peu ou pas de Terres Rares.

Dans l'invention, quelle que soit la technique de démantèlement utilisée, on procédera préférentiellement à au moins deux hydrocyclonages successifs, avantageusement trois hydrocyclonages, préférentiellement au moins quatre
15 hydrocyclonages.

A l'issue de la séparation des particules de taille inférieure ou égale à 20 µm de diamètre, ces dernières sont soumises à au moins une étape de séparation magnétique en voie humide dans au moins un champ magnétique dont l'intensité de champ est comprise entre 0,7 et 2 Teslas.

20 La séparation en voie humide et généralement employée chaque fois que la granulométrie du produit à traiter devient fine et que la séparation en voie sèche devient inopérante du fait de la gêne créée par l'attraction électrostatique entre les particules, ou que le produit à traiter est déjà sous forme de pulpeux minérale. Les dispositifs de séparation magnétique par voie humide sont bien connus de l'homme du
25 métier.

Les particules entraînées par le champ magnétiques sont dites magnétiques ou paramagnétiques, et celles qui ne sont pas déviées par le champ magnétique sont dites non magnétiques.

Dans l'invention, on désigne par « paramagnétique » un composé ou une substance
30 qui ne possède pas d'aimantation spontanée mais qui, sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, acquiert une aimantation dirigée dans le même sens que ce champ d'excitation. Un matériau paramagnétique possède donc une susceptibilité magnétique positive, en général assez faible. Cette aimantation disparaît lorsque le champ d'excitation est coupé, il n'y a donc pas de phénomène d'hystérésis
35 (d'aimantation).

Ainsi, selon le procédé de l'invention, à l'issue des deux étapes susmentionnées (hydrocyclonage et champ magnétique) on obtient des particules magnétiques de taille

inférieure ou égale à 20 µm et des particules non magnétiques de taille inférieure ou égale à 20µm.

Avantageusement, l'invention concerne un procédé de séparation de luminophores tel que défini ci-dessus, dans lequel l'étape b) se décompose en

- une première étape de séparation magnétique à l'aide d'un premier champ magnétique allant de 1,6 à 2 Teslas, avantageusement 1,8 Tesla, lesdites particules étant séparées en une première fraction enrichie en particules magnétiques et une première fraction enrichie en particules non magnétiques, suivie
- d'une seconde étape de séparation des premières fractions enrichies en particules magnétiques à l'aide d'un second champ magnétique allant de 0,7 à 1,1 Teslas, avantageusement 0,9 Tesla, lesdites particules étant séparées en une seconde fraction enrichies en particules magnétiques et une seconde fraction enrichie en particules non magnétiques.

15

En d'autres termes, dans ce mode de réalisation avantageux, l'invention concerne un procédé de séparation de luminophores le procédé comprenant :

- a) au moins une étape de séparation de particules provenant de dispositifs, par cyclonage en milieu aqueux, ou hydrocyclonage, pour isoler des particules d'un diamètre inférieur ou égal à 20 µm lesdits dispositifs comprenant lesdits luminophores; et

b1) une première étape de séparation magnétique à l'aide d'un premier champ magnétique allant de 1,6 à 2 Teslas, avantageusement 1,8 Tesla, lesdites particules étant séparées en une première fraction enrichie en particules magnétiques et une première fraction enrichie en particules non magnétiques, suivie

b2) d'une seconde étape de séparation des premières fractions enrichies en particules magnétiques à l'aide d'un second champ magnétique allant de 0,7 à 1,1 Teslas, avantageusement 0,9 Tesla, lesdites particules étant séparées en une seconde fraction enrichies en particules magnétiques et une seconde fraction enrichie en particules non magnétiques.

30

Dans un mode de réalisation avantageux, l'invention concerne un procédé de séparation de luminophores selon la définition précédente, dans lequel les produits de recyclage obtenus sont soumis à une attaque chimique sélective.

35

Dans un autre mode de réalisation avantageux, l'invention concerne un procédé de séparation de luminophores susmentionné, comprennent une étape préliminaire

précédant l'étape a) d'obtention desdites particules à partir desdits dispositifs, et, le cas échéant, une étape de recyclage du mercure compris dans lesdits dispositifs.

En d'autres termes, dans ce mode de réalisation avantageux, l'invention concerne un procédé de séparation de luminophores à partir de particules provenant de dispositifs comprenant des luminophores, le procédé comprenant une première étape préliminaire d'obtention desdites particules et, le cas échéant, une étape de recyclage de mercure éventuellement comprise dans lesdits dispositifs ladite étape d'obtention étant mise en œuvre, par exemple, par la technique dites du «crushing» ou «end-cut», et les étapes suivantes :

10 a) au moins une étape de séparation de particules obtenues à partir desdits dispositifs, tels que des LEE, par cyclonage en milieu aqueux, ou hydrocyclonage, pour isoler des particules d'un diamètre inférieur ou égal à 20 μm ; et

b1) une première étape de séparation magnétique à l'aide d'un premier champ magnétique allant de 1,6 à 2 Teslas, avantageusement 1,8 Tesla, lesdites particules étant séparées en une première fraction enrichie en particules magnétiques et une première fraction enrichie en particules non magnétiques, suivie

b2) d'une seconde étape de séparation des premières fractions enrichies en particules magnétiques à l'aide d'un second champ magnétique allant de 0,7 à 1,1 Teslas, avantageusement 0,9 Tesla, lesdites particules étant séparées en une seconde fraction enrichie en particules magnétiques et une seconde fraction enrichie en particules non magnétiques.

Selon des aspects préférés de l'invention, l'obtention des particules peut être effectuée par broyage mécanique, «crushing», ou par extraction, les éléments, ou poudres, comprenant les luminophores étant extraits des dispositifs les comprenant par séparation mécanique ou manuelle.

Dans encore un autre mode de réalisation avantageux, l'invention concerne un procédé de séparation de luminophores tel que définit précédemment, dans lequel les luminophores sont choisis parmi les luminophores suivants $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}^{2+}$ (BAM), $(\text{Ce}, \text{Tb}) \text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$ (CAT), $(\text{Gd}, \text{Ce}, \text{Tb}) \text{MgB}_5\text{O}_{10}$ (CBT), $\text{LaPO}_4 : \text{Ce}^{3+}$, Tb^{3+} (LAP), $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ (YOX) et $(\text{Sr}, \text{Ca})_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{Cl}, \text{F})_2 : \text{Sb}^{3+}$, Mn^{2+} (Halophosphate).

De manière encore plus avantageuse, l'invention concerne un procédé de séparation de luminophores susmentionné, dans lequel les secondes fractions enrichies en particules magnétiques sont enrichies en LAP et CAT.

De manière encore plus avantageuse, l'invention concerne un procédé de

séparation de luminophores susmentionné, dans lequel les premières fractions enrichies en particules non magnétiques sont enrichies en YOX et halophosphates et les secondes fractions enrichies en particules non magnétiques sont enrichies en BAM.

5 Dans encore un autre mode de réalisation avantageux, l'invention concerne un procédé de séparation de luminophores décrit ci-dessus, ledit procédé comprenant en outre une étape c) permettant la séparation par flottation des luminophores contenus dans les premières et secondes fractions enrichies en particules non magnétiques.

10 En d'autres termes, dans ce mode de réalisation avantageux, l'invention concerne un procédé de séparation de luminophores le procédé comprenant une étape préliminaire d'obtention de particules à partir de dispositifs comprenant lesdits luminophores et, le cas échéant, une étape de recyclage du mercure compris dans lesdits dispositifs, ladite étape d'obtention étant mise en œuvre par exemple par la
15 technique « crushing » ou « end-cut », et les étapes suivantes :

a) au moins une étape de séparation de particules issues de broyat de LEE par cyclonage en milieu aqueux, ou hydrocyclonage, pour isoler des particules d'un diamètre inférieur ou égal à 20 μm ; et

20 b1) une première étape de séparation magnétique à l'aide d'un premier champ magnétique allant de 1,6 à 2 Teslas, avantageusement 1,8 Tesla, lesdites particules étant séparées en une première fraction enrichie en particules magnétiques et une première fraction enrichie en particules non magnétiques, suivie

b2) d'une seconde étape de séparation des premières fractions enrichies en particules magnétiques à l'aide d'un second champ magnétique allant de 0,7 à 1,1
25 Teslas, avantageusement 0,9 Tesla, lesdites particules étant séparées en une seconde fraction enrichies en particules magnétiques et une seconde fraction enrichie en particules non magnétiques, et

c) une étape permettant la séparation par flottation des luminophores contenus dans les premières et secondes fractions enrichies en particules non magnétiques.

30

La flottation est une technique de séparation fondée sur des différences d'hydrophobicité des surfaces des particules à séparer. Cette méthode consiste à mettre en suspension les particules solides et ensuite leur ajouter un collecteur afin de rendre certaines d'entre elles hydrophobe.

35 Les collecteurs ont pour but d'activer les surfaces des minéraux à valoriser pour les rendre hydrophobes. Leur efficacité est liée au pH de la pulpe minérale et à sa concentration solide.

Dans une cellule de flottation, la pulpe minérale est mise en agitation par un rotor qui va aussi servir à injecter l'air à l'origine de la formation de bulles. Les mousses ainsi formées, qui sont chargées en particules minérales, sont récupérées par débordement ou par un système d'écumoire

5 Ainsi lors de l'injection d'air dans la solution, les particules ayant adsorbées le collecteur sur leur surface, lorsqu'elles rencontrent des bulles d'airs s'accrochent à elles et remontent en surface. Les particules hydrophiles restent dans la suspension. On sépare donc le produit initial en deux produits distincts ; le flotté et le non flotté.

10 Pour rendre la flottation efficace il faut chercher à augmenter la probabilité de collision entre les bulles et les particules.

L'invention concerne également une poudre luminescente comprenant des luminophores recyclés susceptibles d'être obtenus par le procédé tel que défini ci-dessus.

15 La poudre obtenue par le procédé de l'invention est fortement enrichie en luminophores, mais contient également des débris ou autres composés non luminophores. L'enrichissement en luminophore est tel que la poudre contient au moins 90%, avantageusement au moins 95%, en particulier au moins 99% de luminophores.

20 En outre, l'invention concerne un dispositif, tel qu'une lampe à économie d'énergie, comprenant une poudre luminescente définie ci-dessus.

Bien entendu le procédé selon l'invention peut permettre de recycler des composés luminophores compris dans d'autres dispositifs que des lampes ou des ampoules à économie d'énergie. De tels dispositifs peuvent être par exemple des écrans à plasma ou des écrans à cristaux liquides.

L'invention sera mieux comprise à la lecture des figures annexées, et de l'exemple suivant.

30 La figure 1 représente le schéma de préparation d'une poudre de luminophores selon l'exemple 1.

La figure 2 représente le bilan du traitement par hydrocyclonage sur l'échantillon industriel selon l'exemple 1.

La figure 3 représente le schéma de traitement par magnétisme des poudres de luminophores selon l'exemple 1.

35 La figure 4 représente bilan de la séparation magnétique sur l'échantillon industriel selon l'exemple 1.

La figure 5 représente le taux de récupération de luminophores en fonction de la

concentration du réactif PX4815 à pH7.

La figure 6 représente la flottabilité des poudres de luminophore sans collecteurs : après lavage préliminaire à l'eau pendant 60 min et sans aucun traitement avec ou sans moussant F-742 selon l'exemple 1.

5 **Exemple 1 : Application du procédé selon l'invention sur un échantillon industriel**

Un échantillon industriel (issu de la technologie de démantèlement « end-cut ») a été soumis au procédé selon l'invention.

Le contenu en luminophore de l'échantillon est le suivant :

luminophore	%
Halophosphate	54
BAM	7
LAP	8
CAT	3
YOX	23
CBT	5
verre	0

10

Préparation de la poudre par tamisage et cyclonages

Sur le lot de 10 kg de poudre de luminophore reçu, 2171 g ont été conservés comme témoin. L'échantillon de poudre traité, soit 7835g, a été tamisée à 500 et 140 μm puis
15 classifié par un cyclone cycloné selon le schéma réactionnel représenté à la **figure 1**.

Les cyclonages 1, 2 et 3 sont réalisés avec des cyclones de 50 mm avec un vortex de 14mm. La buse de décharge est de 3mm pour minimiser la quantité d'eau à la sousverse. La pression d'alimentation est maintenue à 11 000 pascals (1,1 kg/cm^2). Le débit de pulpe est de 2,3 m^3/h avec une concentration de solide de 4,2 % ou 41 g/litre.

20

La coupure (d_{50}) des cyclones 1,2 et 3 a été déterminée par le tracé de la courbe de partage à partir d'analyses par granulomètre laser des sorties surverse et sousverse. Elle est de 12 à 13 μm .

La masse trop importante de la sousverse du cyclonage 3 qui est supposée être un
25 **rejet a amené les inventeurs à augmenter la coupure du cyclonage de 12 à 40 μm** . Pour le cyclonage 4 ils ont utilisé un cyclone de 50mm mais avec un cône de grand angle (Stub). La buse de décharge est de 6,3 mm pour minimiser la quantité d'eau à la sousverse. La pression d'alimentation est maintenue à 18 000 pascals (1,8 kg/cm^2). Le débit de pulpe est de 2,0 m^3/h avec une concentration de solide de 4,5% ou 45 g/litre.

30 La coupure (d_{50}) du cyclone 4 a été déterminée par le tracé de la courbe de partage à partir d'analyses par granulomètre laser des surverses et sousverses. Elle est de

40 μ m.

Le bilan massique de cette préparation est le suivant :

Bilan préparation tamisage et cyclonages :

Produits	Poids %	Poids % cumulés
Refus grossier 500 μ m	0,9	1,0
Refus grossier 500 μ m	0,1	
Surverse cyclone 2	51,4	96,2
Surverse cyclone 3	20,5	
Surverse cyclone 4	24,3	
Sousverse cyclone 4		
alimentation	100,0	100

5

La fraction classée qui sera enrichie par séparation magnétique représente 96,2% de la poudre initiale.

La **figure 2** résume les résultats analytiques obtenus sur les différentes fractions.

10 **Séparation magnétique en voie humide et en haute intensité sur matelas tricoté**

Les essais sont faits sur un séparateur magnétique Boxmag à haute intensité en voie humide de type Jones. Ce séparateur est un séparateur magnétique de haute intensité (2 Tesla). C'est un appareil à électroaimants cyclique qui permet de simuler parfaitement le fonctionnement d'un appareil industriel. Il est équipé de bobines en cuivre pour créer un champ à haut gradient réglable. Ce séparateur est mieux adapté aux traitements d'épuration de particules ultrafines contenues dans une dispersion solide ou un fluide. L'alimentation est faite au-dessus des pôles des électroaimants de manière à ce que la pulpe passe dans une région de champ magnétique élevé. Les particules magnétiques peuvent donc être retenues par les éléments de matrice, (maille de fer, matelas tricoté), alors que les particules non magnétiques sont entraînées par le courant de pulpe. Les particules magnétiques sont récupérées après avoir coupé le champ magnétique. Le produit est lavé avec un jet d'eau pour récupérer la totalité des particules collées à la maille de fer.

25 La procédure déterminée prévoit une première séparation à 1,8 Tesla, suivie d'une reprise de la fraction magnétique à 0,9 Tesla. Le bilan massique prévisionnel était de 22% de paramagnétiques au premier passage qui après relavage sous champ réduit donnaient environ 11% de second paramagnétiques et 11% de second non magnétiques.

30

a- Choix du champ magnétique

Le réglage de l'intensité dans les bobines de l'électroaimant est possible de 0 à 30

A. Avec une matrice telle que celle utilisée pour les fines ; il est impossible de donner la valeur exacte du champ et il est aussi impossible de la mesurer avec une sonde de Hole.

Par similitude avec une matrice en plaques dentées, le champ maximum est atteint pour des valeurs de 20 A dans les bobines. Au-delà on est à saturation et le champ ne varie plus. La valeur maximale du champ est de 1,8 Tesla.

Lors de ces essais, l'intensité du courant, pour le premier passage, a été baissée de 30 A à 10 A soit dans une zone de champ assez fort supérieur à 1 Tesla. Pour le relavage des magnétiques, le champ a été maintenu à la même valeur de 5 A pour tous les essais, soit un champ estimé de 0,7 à 0,9 Tesla.

b- Choix des paramètres de fonctionnement

Le séparateur fonctionne en 3 cycles :

1. alimentation en pulpe sous champ et récupération des non magnétiques,
2. arrêt de l'alimentation, lavage de la matrice à l'eau claire sans pression et sous champ, récupération des mixtes (piégeage mécanique) dont la qualité est équivalente à celle des non magnétiques,
3. coupure du champ et lavage sous pression pour récupérer les paramagnétiques piégés dans la matrice.

L'appareil est équipé d'un automate qui permet de modifier les paramètres de « temps » en fonction du type de matrice et du solide traité.

Le débit d'alimentation est donné dans les bilans de chacun des essais. La pulpe est assez diluée 4% pour permettre un bon écoulement dans la matrice. A chaque cycle on traite de 20 à 40g d'échantillon sec.

c-Bilan massique des essais de séparation magnétique

Les Inventeurs ont réalisé 3 essais d'orientation avec l'intensité de courant différent lors du premier passage (essai 1 à 30A, essai 2 à 15A et l'essai 3 à 10A). L'intensité du courant a été maintenu à 5 A pour tous les essais lors deuxième passage.

Essai 1

Pulpe	% solide	Volume (l)
conditions 30 A	4,3%	11,7
Temps d'alimentation	Débit	3,3
(s) 30 A	(l/min)	
Conditions 5 A	% solide	Volume (l)
Temps d'alimentation	2,4%	10,1
(s) 5 A	Débit	2,9
	(l/min)	

Essai	Poids %	Cumulé %	Regroupement,%
Non magnétiques 30 A	33,35	33,35	52,03
Mixtes 30 A	18,68	52,03	
Non magnétiques 5 A	16,72	68,75	35,35
Mixtes 5 A	18,62	87,38	
UltraFines magnetiques 30 A	0,60	87,96	12,62
Magnétiques 5 A	12,02	100,00	
Alimentation reconstituée	100,00%		100,00

Essai 2

Pulpe conditions 15 A	% solide	Volume (l)
	3,5%	9,8
Temps d'alimentation (s) 15 A	Débit (l/min)	2,8
Conditions 5 A	% solide	Volume (l)
	1,8%	7,5
Temps d'alimentation (s) 15 A	Débit (l/min)	3,0

Essai 2	Poids %	Cumulé %	Regroupement,%
Non magnétiques 15 A	36,65	36,65	59,94
Mixtes 15 A	23,29	59,94	
Non magnétiques 5 A	18,32	78,26	27,79
Mixtes 5 A	9,48	87,74	
Magnétiques 5 A	12,26	100,00	12,26
Alimentation reconstituée	100,00		100,00

Essai 3

Pulpe conditions 10 A	% solide	Volume (l)
	3,3%	29,9
Temps d'alimentation (s) 10 A	Débit (l/min)	3,3
Conditions 5 A	% solide	Volume (l)
	1,2%	16,9
Temps d'alimentation (s) 5 A	Débit (l/min)	3,8

Essai 3	Poids %	Cumulé %	Regroupement,%
Non magnétiques 1 et mixtes 1 : 10 A	71,73	71,73	79,80
Non magnétiques 2 et mixtes 2 : 10 A	8,07	79,80	
Non magnétiques A	7,79	87,59	11,80
Mixtes 5 A	4,00	91,59	
Magnétiques 5 A	8,41	100,00	8,41
Alimentation reconstituée	100,00		100,00

Pour l'essai de production à 10 A la pulpe (90 litres) est alimentée par pompage dans la boîte d'alimentation de l'appareil.

Essai 4

Pulpe	Poids (g)	% solide	Volume (l)
conditions 10 A	92000	5,6%	88,6
Temps d'alimentation (s) 10 A	1860	Débit (l/min)	2,9
	Poids (g)	% solide	Volume (l)
Conditions 5 A	43000	3,1%	42,5
Temps d'alimentation (s) 5 A	900	Débit (l/min)	2,8

Essai 4	Poids (g)	Poids %	Cumulé %	Regroupement, %
Non magnétiques 10A	2584	50,52	50,52	74,05
Mixtes 10 A	1203,3	23,53	74,05	
Non magnétiques 5 A	570,1	11,15	85,19	18,03
Mixtes 5 A	352,3	6,89	92,08	
Magnétiques 5 A	405	7,92	100,00	7,92
Alimentation reconstituée	5114,7	100,00		100,00

Le % de solide est un peu plus élevé que dans l'essai 3 ce qui explique en partie l'écart sur la récupération des paramagnétiques et mixtes à 10A.

5 *d- Analyses des essais de séparation magnétique (Fluorescence X)*

Les résultats d'analyses sont rassemblés dans les tableaux et figures 3 à 5 suivants : les teneurs en luminophores sont recalculées à partir des analyses élémentaires, en supposant pour chaque luminophore une composition susmentionnée.

En % luminophores	Teneur, %						
	HALO	YOX	LAP	BAM	CBT	CAT	SUM
E1 30A NM	56,1	28,1	1,9	8,0	0,9	5,1	100,0
E1 30A MIX	59,4	24,7	4,1	7,0	1,0	3,9	100,0
E1 30A M	13,5	25,2	30,8	4,4	12,6	13,4	100,0
E2 15A MIX	58,6	25,0	4,4	6,9	1,2	4,0	100,0
E2 15A NM	58,5	26,5	2,9	7,6	0,8	3,8	100,0

E1 : essai 1

10 E2 : essai 2

NM : non magnétique

MIX : mélange de paramagnétique et non magnétique

M : magnétique (paramagnétique)

La figure 3 résume le bilan massique de cet essai.

Les résultats montrent l'efficacité de la séparation sous champs magnétiques : les luminophores à fort paramagnétisme, contenant le couple Ce-Tb (LAP, CAT et CBT) sont concentrés dans la fraction magnétique, et représentent plus des 2/3 de la masse de cette fraction. D'un autre côté, les luminophores à faible propriété magnétique (Halophosphate, YOX principalement) sont rejetés dans la fraction non magnétique.

Il reste que la séparation n'est pas parfaite, parce que non optimisée à ce stade : les luminophores ne sont pas entièrement séparés, sans doute en raison d'une désagglomération insuffisante des particules.

10

Flottations

Les séparations par flottation ont été réalisées en tube Hallimond de 300 ml. La hauteur de la zone de flottation est de 25 cm pour un diamètre de 35 mm et celle de la zone de séparation est de 16 cm pour un diamètre de 27 mm. Les résultats de séparation des luminophores pures sont regroupés dans les tableaux suivants.

Les essais en cellule mécanique de flottation ont été réalisés pour les échantillons de poudre réelle issus du broyage des lampes, hydrocyclonage et séparation magnétique. On mélange après séparation magnétique les échantillons mixtes et non magnétiques qui ont les compositions chimiques quasiment identiques, pour avoir une quantité intéressante pour travailler.

20

La flottation est réalisée dans la cellule de 150 cm³, l'air arrive avec un débit de 120L/h, et la fréquence du rotor est réglée sur 30 Hz, soit 1780 tour/min.

Les combinaisons de réactifs testés ouvre plusieurs pistes dans la séparation physique des luminophores (CAT, YOX, BAM et LAP).

Les réactifs cationiques comme dodécylamine et étheramine (DDA et PX4815) permettent de séparer le LAP des autres luminophores (CAT, BAM, YOX).

25

Concentration DDA (Mole/L)	Taux de récupération, %			
	CAT	LAP	YOX	BAM
1,0E-05	29	33	27	21
5,0E-05	26	76	44	26
1,0E-04	72	87	75	47

Le LAP flotte préférentiellement pour une concentration en DDA de $5,0 \cdot 10^{-5}$ mol/L à pH 7 et à partir d'une concentration en PX4815 de $1,0 \cdot 10^{-4}$ mol/L avec un optimum à $2,5 \cdot 10^{-4}$ mol/L (cf.

30 **Figure 5).**

Le mélange sulfosuccinamate + PX4826 à pH 5 flotté CAT, BAM et YOX avec un rendement proche de 100%. Il présente aussi une légère sélectivité du CAT aux faibles concentrations. Plus intéressant, il ne flotte pas le LAP avec la même efficacité, une séparation par flottation inverse

peut ici être envisagée.

pH	Concentration des réactifs (mole/L)	Taux de récupération, %			
	Sulfosuccinamate + PX4826 (2:1)	LAP	YOX	BAM	CAT
pH=7	2.0E-4	31	92	90	91
	5.0E-4	25	94	92	92

Les essais en cellule mécanique de flottation ont été réalisés pour les échantillons de poudre réelle issus du broyage des lampes, hydrocyclonage et séparation magnétique. On mélange après séparation magnétique les échantillons mixtes et non magnétiques qui ont les compositions chimiques quasiment identiques

La flottation est réalisée dans la cellule de 150 cm³, l'air arrive avec un débit de 120L/h, et la fréquence du rotor est réglée sur 30 Hz, soit 1780 tour/min.

Les particules de luminophores industrielles sont naturellement hydrophobes et flottent sans ajout de collecteur. Cet effet est annulé après lavage (**Figure 6**).

Il apparaît que la flottation permet d'effectuer une séparation des luminophores YOX et Halophosphate dans les essais, mais avec un niveau de récupération faible dans le produit qui concentre YOX. Le comportement des collecteurs anioniques et cationiques conduit aux cheminements différentiels de YOX et Halophosphate : l'utilisation d'un collecteur cationique permet de concentrer le halophosphate dans le produit non flotté et le collecteur anionique AC3 (un acide hydroxamique) en combinaison avec un additif non-ionique conduit à une flottation de halophosphates.

L'application d'un déprimant/dispersant (H₃PO₄ ou H₂SO₄ en raison de 1,6-2 kg/t) avant l'ajout du collecteur favorise la flottation préférentielle du YOX à pH 2,5 une avec amine primaire (DDA, 300 g/t).

L'application d'un mélange de sulfosuccinamate avec un alcool aliphatique de la longueur de chaîne carbonée de 12 comme collecteur et de l'acide sulfurique comme déprimant/dispersant sur le produit non magnétique de la séparation magnétique permet de concentrer le CAT dans le produit flotté avec 63,8 % de récupération.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de séparation de luminophores, le procédé comprenant :
 - a) au moins une étape de séparation de particules provenant de dispositifs, par cyclonage en milieu aqueux ou hydrocyclonage, pour isoler des particules d'un diamètre inférieur ou égal à 20 μm , lesdits dispositifs comprenant lesdits luminophores; et
 - b) au moins une étape de séparation des luminophores contenus dans lesdites particules isolées à l'étape précédente à l'aide d'un champ magnétique allant de 0,7 à 2 Teslas, lesdites particules étant séparées en une fraction enrichie en particules magnétiques et une fraction enrichie en particules non magnétiques.

2. Procédé de séparation de luminophores selon la revendication 1, dans lequel l'étape b) se décompose en
 - une première étape de séparation magnétique à l'aide d'un premier champ magnétique allant de 1,6 à 2 Teslas, avantageusement 1,8 Tesla, lesdites particules étant séparées en une première fraction enrichie en particules magnétiques et une première fraction enrichie en particules non magnétiques, suivie
 - d'une seconde étape de séparation des premières fractions enrichies en particules magnétiques à l'aide d'un second champ magnétique allant de 0,7 à 1,1 Teslas, avantageusement 0,9 Tesla, lesdites particules étant séparées en une seconde fraction enrichies en particules magnétiques et une seconde fraction enrichie en particules non magnétiques.

3. Procédé de séparation de luminophores selon la revendication 1 ou la revendication 2, dans lequel les produits de recyclage obtenus sont soumis à une attaque chimique sélective.

4. Procédé de séparation de luminophores selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, comprenant une étape préliminaire précédant l'étape a) d'obtention desdites particules à partir desdits dispositifs et, le cas échéant, une étape de recyclage du mercure compris dans lesdits dispositifs.

5. Procédé de séparation de luminophores selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel les luminophores sont choisis parmi les luminophores suivants $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}^{2+}$ (BAM) , $(\text{Ce},\text{Tb}) \text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$ (CAT), $(\text{Gd},\text{Ce},\text{Tb}) \text{MgB}_5\text{O}_{10}$ (CBT), $\text{LaPO}_4 : \text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ (LAP), $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ (YOX) et $(\text{Sr},\text{Ca})_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{Cl},\text{F})_2 : \text{Sb}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$

(Halophosphate).

6. Procédé de séparation de luminophores selon la revendication 5, dans lequel les secondes fractions enrichies en particules magnétiques sont enrichies en LAP et CAT.

5

7. Procédé de séparation de luminophores selon la revendication 5, dans lequel les premières fractions enrichies en particules non magnétiques sont enrichies en YOX et halophosphates et les secondes fractions enrichies en particules non magnétiques sont enrichie en BAM.

10

8. Procédé de séparation de luminophores selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, ledit procédé comprenant en outre une étape c) permettant la séparation par flottation des luminophores contenus dans les premières et secondes fractions enrichies en particules non magnétiques

15

9. Poudre luminescente comprenant des luminophores recyclés susceptibles d'être obtenus par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8.

10. Dispositif comprenant une poudre luminescente selon la revendication 9.

20

1/5

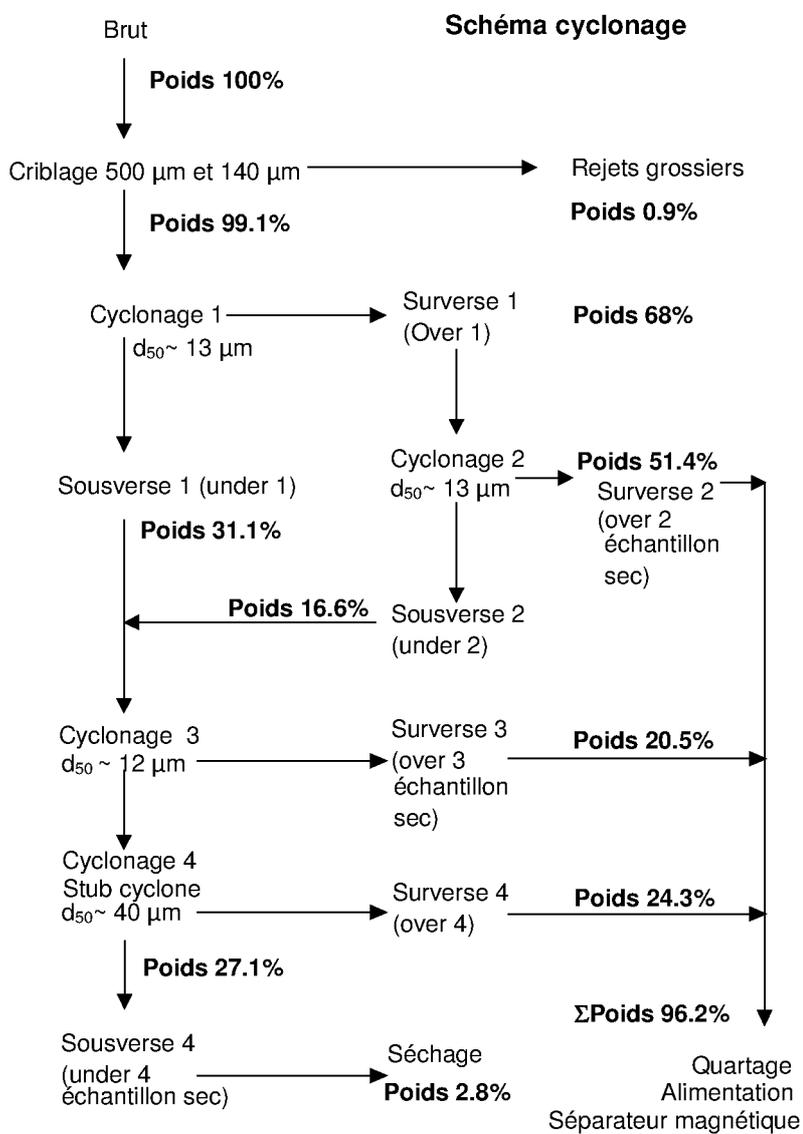


Fig.1

2/5

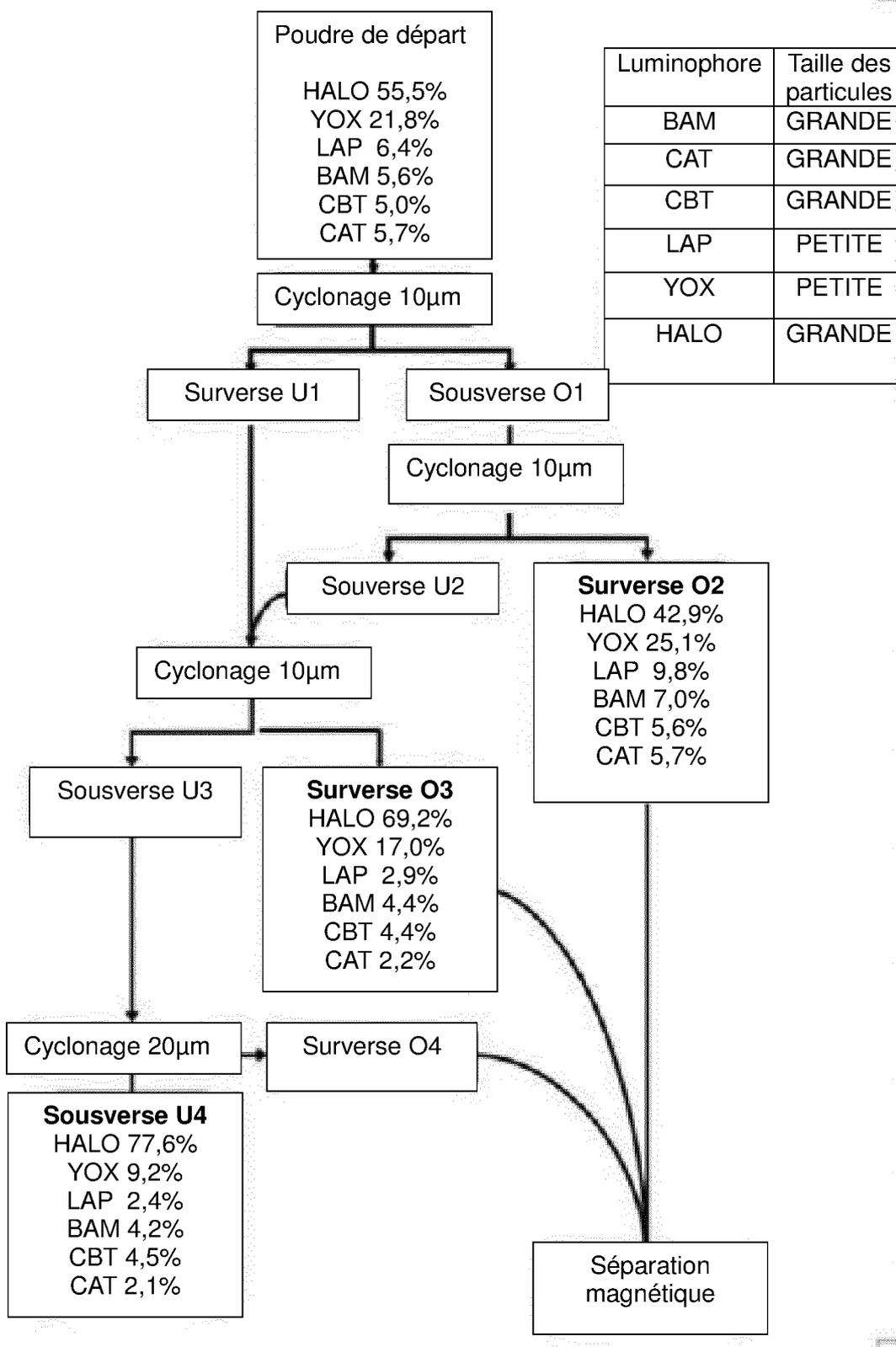


Fig.2

3/5

Schéma séparations magnétiques Essais 1 à 4

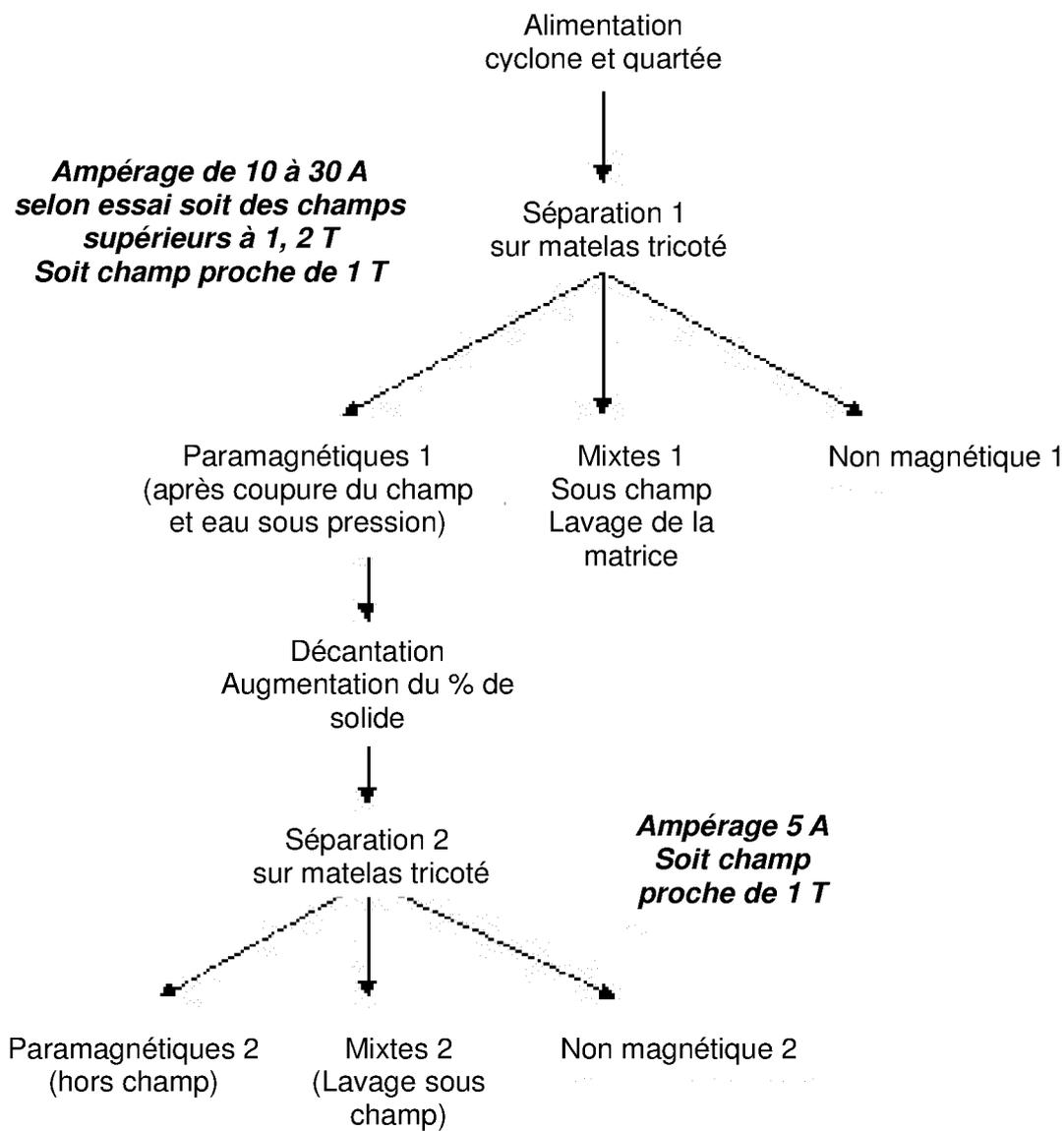


Fig.3

4/5

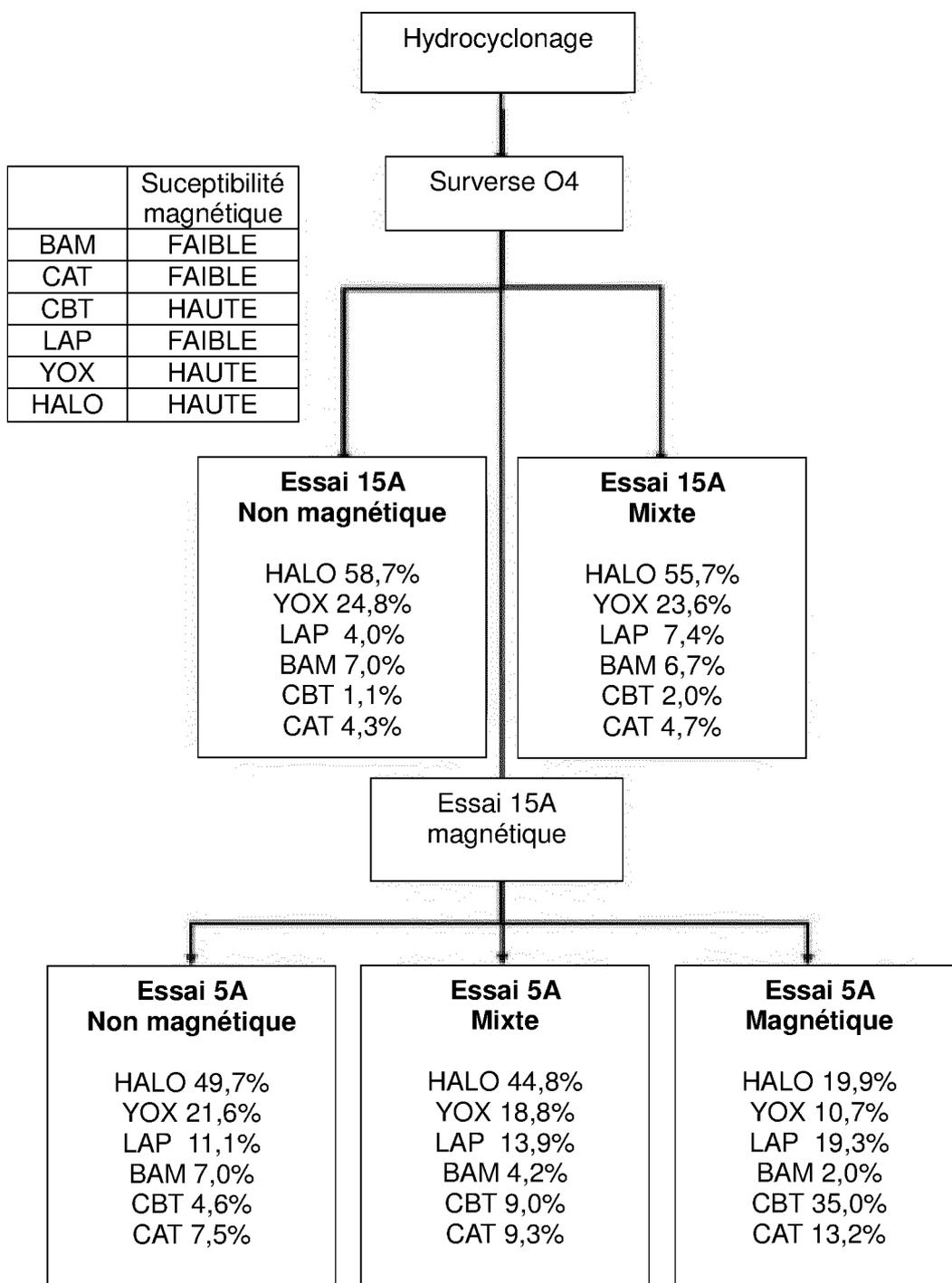


Fig.4

5/5

Flottation avec PX4815 à pH 7

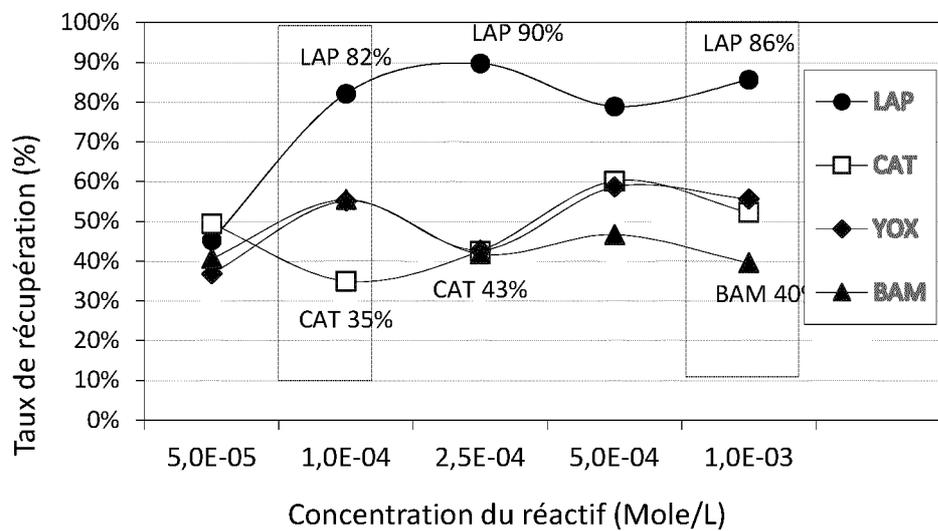


Fig. 5

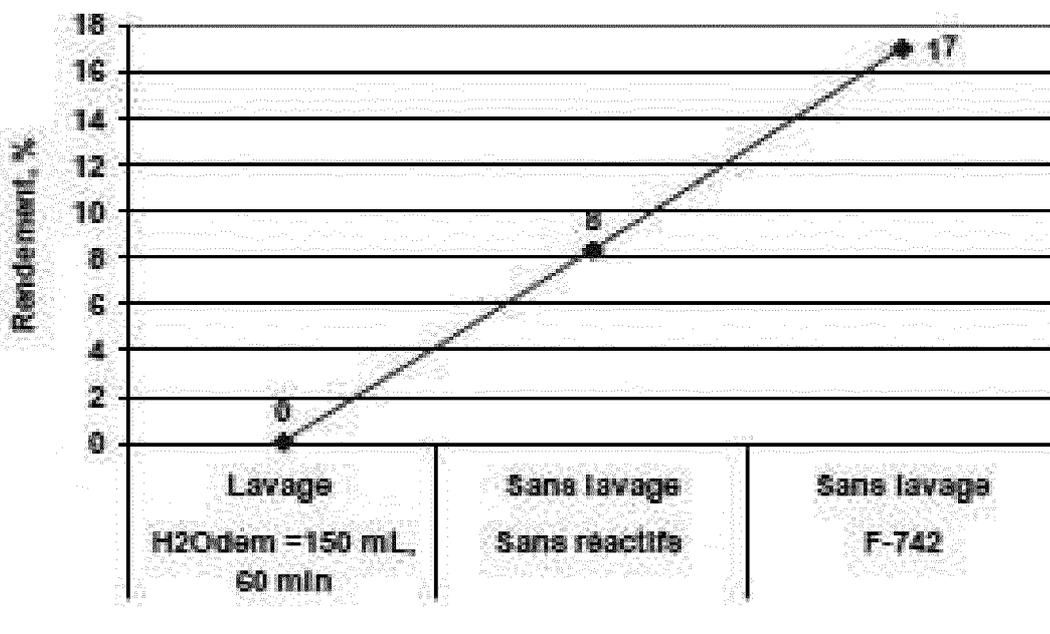


Fig.6



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 799941
FR 1456670

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y	DE 199 26 092 A1 (MATSUSHITA ELECTRONICS EUROP G [DE]) 14 décembre 2000 (2000-12-14) * revendications 1-5 *	1-10	C09K11/01 B03B5/34 B03C1/02 C22B7/00
Y	WO 2014/055189 A1 (GEN ELECTRIC [US]) 10 avril 2014 (2014-04-10) * alinéas [0024] - [0030]; revendications 1-10; exemple 1 *	1-10	
Y	US 2014/057517 A1 (JANSMA JON BENNETT [US] ET AL) 27 février 2014 (2014-02-27) * alinéas [0019] - [0025]; revendications 1-20 *	1-10	
Y	WO 2012/118221 A1 (NAT INST OF ADVANCED IND SCIEN [JP]; AKAI TOMOKO [JP]; YAMASHITA MASAR) 7 septembre 2012 (2012-09-07) * alinéa [0043]; tableau 1 * * abrégé *	1-10	
A	JP 2010 003626 A (HONDA MOTOR CO LTD) 7 janvier 2010 (2010-01-07) * abrégé *	1-10	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C09K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
6 mars 2015		Kövecs, Monika	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un		à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date	
autre document de la même catégorie		de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1456670 FA 799941**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **06-03-2015**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE 19926092 A1	14-12-2000	DE 19926092 A1 JP 2001009211 A	14-12-2000 16-01-2001

WO 2014055189 A1	10-04-2014	AUCUN	

US 2014057517 A1	27-02-2014	US 2014057517 A1 WO 2014035589 A1	27-02-2014 06-03-2014

WO 2012118221 A1	07-09-2012	JP 2012184282 A WO 2012118221 A1	27-09-2012 07-09-2012

JP 2010003626 A	07-01-2010	JP 5207847 B2 JP 2010003626 A	12-06-2013 07-01-2010
