

發明專利說明書

PD1072451B

公告本

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：96119513

※申請日期：96.5.31

※IPC 分類：

H01J 9/50 (2006.01)

C09K 11/01 (2006.01)

H01J 9/52 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

由螢光燈中回收稀土的方法

METHOD FOR RECOVERY OF RARE EARTHS FROM FLUORESCENT LAMPS

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)(簽章) ID：

電燈專利代理公司

PATENT-TREUHAND-GESELLSCHAFT FUER ELEKTRISCHE GLUEHLAMPEN

M.B.H.

代表人：(中文/英文)

1. 吉德波柯尼/Gerd POKORNY

2. 雷爾夫普瑞蘇恩/Dr. Ralph Presuhn

住居所或營業所地址：(中文/英文)

德國慕尼黑 D-81543 黑拉布倫納街 1 號

Hellabrunner Str. 1, 81543 Muenchen, Germany

國籍：(中文/英文)

德國

Germany

三、發明人：(共 2 人)

姓名：(中文/英文)

1. 羅伯特歐托/OTTO, ROBERT

2. 阿格奈茲卡渥太樂維茲卡斯普薩克/WOJTALEWICZ-KASPRZAK, AGNIESZKA

國籍：(中文/英文)

1. 德國/Germany

2. 波蘭/Poland

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序注記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

德國 2006/6/2 10 2006 025 945.9

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序注記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序注記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序注記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

一種由螢光燈中回收稀土的方法包括六個步驟。各別的步驟是：

- 以機械方式使粗級分分離。
- 使鹵化磷酸鹽分離。
- 萃取易溶於酸的 RE 螢光材料(主要是，Y, Eu 氧化物)。
- 萃取難溶於酸的 RE 螢光材料(例如，RE 磷酸鹽)。
- 分解剩餘的含有 RE 之成份(例如，RE 鋁酸鹽)。
- 最終處理。

六、英文發明摘要：

A method for recovery of rare earths from fluorescent lamps includes six steps. Individual steps are:

- mechanical separation of coarse fraction.
- separation of halophosphate.
- extraction of RE-luminescent material (primarily Y, Eu-oxide) that is easily soluble in acids.
- extraction of RE-luminescent material (for example, RE-phosphate) that is not easily soluble in acids.
- decomposition of residual RE-containing components (for example, RE-aluminate).
- final processing.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無。

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明涉及一種依據申請專利範圍第 1 項前言之由螢光燈中回收稀土的方法。此種方法特別適用於線型螢光燈，但亦適用於結構緊密的螢光燈。

【先前技術】

螢光材料之廢料先前通常作為特種垃圾而掩埋處理。目前已知的處理螢光材料廢料的方法主要描述一些方法，其目的是回收個別成份，特別是稀土螢光材料。

已開發的方法應能採用在經濟上可認同的手段來達成所需的品質，其允許無限制地再使用經過處理的產物作為螢光材料。

DE-OS 34 10 989 描述一種方法，其依據二階段的酸浸出（two-stage acidic leaching）來進行且隨後以草酸來沈澱稀土元素。在第一階段中，藉由利用硝酸浸出而從三基色螢光材料混合物（three-band fluorescent material mixture）中分離鹵化磷酸鹽。剩餘的稀土-螢光材料混合物在至少 90°C 下再次以硝酸來處理。稀土氧化物進入溶液中。在固液分離之後，洗滌、乾燥及加熱處理由難溶的鋁酸鹽螢光材料所構成的固體材料。藉由添加 10% 之草酸而從濾出液中沈澱出作為草酸鹽混合物的鈹和鎔。

DD-A 246 551 描述在 90°C 下含有稀土之螢光材料成份完全溶解在鹽酸或硝酸中。為了將二價金屬分離，隨後利用氨從溶液中沈澱出作為氫氧化物的稀土。將氫氧化物再

溶解在鹽酸或硝酸中且然後作為草酸鹽沈澱。然而，此種稀土氧化物混合物所存在的形式不適合直接用在螢光材料產品中，而只適合作為分離稀土元素的附加的昂貴的製程過程中的中間產物。

DE-A 196 17 942 中，處理是基於使用稀鹽酸處理螢光材料廢料。利用稀鹽酸在添加氧化劑下盡可能地使鹵化磷酸鹽螢光材料進入溶液中。在固/液分離之後，殘留物中剩餘的稀土螢光材料以去離子水徹底洗滌，由水相中分離、乾燥且在 $T > 1200^{\circ}\text{C}$ 下加熱處理。

DE-A 199 18 793 中描述一種用於三基色螢光材料的方法，藉此方法可回收鈇銻氧化物作為單一成份。鈇銻氧化物的品質允許其無限制地在螢光材料產品中再利用。在第一階段中，藉由硝酸將水銀和鹵化磷酸鹽螢光材料由螢光材料廢料中溶出。在第二階段中，以碳酸鹽鹼液來處理該稀土螢光材料混合物。鈇銻氧化物選擇性地進入溶液中且沈澱成鈇銻碳酸鹽，隨後加熱處理成氧化物。

由 JP-A 11071111 得知一種用來萃取稀土化合物的方法。以機械化學方式處理含有稀土金屬的物質一段預定的時間，以便使晶體結構改變。隨後，用低濃度的酸浸出所製得的物質，以萃取含有稀土之化合物。在此稀土特別是 Y 和 Sc 或是來自鑷系元素組的元素。機械化學處理 (mechanochemical treatment) 較佳是以高能衝桿 (highly energetic tool) 來進行。低濃度的酸較佳是濃度為 $N \leq 1$ 的鹽酸及硫酸。由於稀土化合物可在較溫和的條件下由螢光

燈廢料中萃取出來，所以工作環境在這種情況下可以是相對安全的。特別是螢光燈廢料可歸為有前途的未來的稀土之城市來源，這提供了稀有原料再利用的可能性。

這些文獻所追求的目標大部份是藉由選擇性的溶解來”直接”回收螢光材料。在此過程中，螢光材料在溶解後作為固體殘留物來分離或在鈮鎔氧化物”YOE”(即， $Y_2O_3:Eu$)之情況下是在溶解後再沈澱。在第一種方法中，殘留物中剩餘的最精細的玻璃碎片以及殘留物包含所有難溶的成份這一事實阻礙了其用作具有足夠品質的螢光材料。對於 $Y_2O_3:Eu$ ，由於殺手元素(killer element)(例如鈣、鉍)的共沈澱也同樣降低了光效率，使其不能用在螢光燈的製備中。

而其它文獻之目的在於以不同的化合物形式回收稀土。然而第二種方法極不可能定量回收鉍。第五種方法中所應用的研磨法雖然提高了鉍的產率，但已溶解的鋁和鎂之數據顯示，這種效果只有極小部份歸因於難溶鋁酸鹽的分解。

由於鉍是目前經濟上最有價值和最昂貴的稀土元素，因此特別值得將這種元素完全萃取。

大部份鎔成份是以易溶的化合物 $Y_2O_3:Eu$ (三基色紅螢光材料)之形式存在。由於鎔化合物是製備三基色螢光材料時第二貴重的成份，所以從經濟的觀點上由難溶化合物中萃取鎔是不能忽視的。

【發明內容】

本發明的目的是提供一種方法，該方法可回收用於螢光材料產品的元素，如銻、銻和鈹。

上述目的藉由申請專利範圍第 1 項之特徵部分來達成。

特別有利的形式描述在申請專利範圍各附屬項中。

在螢光燈的再利用過程中產生與燈泡分離的含有螢光材料的級分（fraction）。此種螢光材料粉末作為鹵化磷酸鹽螢光材料、三基色螢光材料以及特殊螢光材料的混合物存在，其透過玻璃碎片和金屬不同程度地被水銀污染。因此在製備過程中直接回收是不可能的。在德國每年大約 250 至 300 噸的螢光材料廢料由於其毒性和不充份地處理而被存放在地下掩埋場。

由於約 10 重量％的稀土含量（以氧化物計算），所以它們不是微不足道的潛在原料，特別是稀少而因此昂貴的稀土元素銻和銻之含量比最好的已知天然源中的含量要高。

新方法因此追求這個目的，即將螢光材料廢料引入受到控制的循環。在此稀土（RE）是作為單成份被回收，較佳是作為 RE 氧化物被回收，同時對應於由天然礦石所製備的產品品質，且因此允許其無限制地使用在新螢光材料的生產中。目前為止的循環方法或者得到品質差的螢光材料，這種品質無法用於燈的製備，或者得到效率低的方法，以致於只有一小部份存在於廢料中的稀土螢光材料得到利用。新方法的主要優點是循環過程包含稀土分離方法且因此產生能無限制地應用的高純度稀土氧化物，其原則上不能以其它方法來獲得。

就上述目的而言，須解決以下問題：

- 定量及定性確定該含有螢光材料的廢料之物質組成，特別是它的 RE 含量和存在的雜質；
- 開發一種機械方法，用以藉由分離雜質（例如，玻璃碎片）來富集（enrichment）含有 RE 之螢光材料；
- 開發一種萃取方法，用以儘可能定量回收稀土；
- 將 RE 萃取物進一步處理成品質相當於商業上可得到的原料，特別是用於螢光材料製備的原料的化合物；
- 考慮到產生的廢料剩餘物來最佳化全部的步驟。

新開發的、將在下文描述述的方法的目的在於，根據不同的分離方法、溶解方法和分解方法（digestion process）藉由沈澱來獲得合成的稀土化合物，其經濟上有價值的稀土比率（proportion）至少如在天然礦石中那樣多。尤其是，由於使用螢光材料混合物作為原材料，鈹和鎔之比率明顯地高於天然礦石中的比率。

廢螢光材料（spent fluorescent material）是不同螢光材料的混合物，其主要組成成份是鹵化磷酸鹽和三基色螢光材料。此種螢光材料混合物特別會受燈的組件，例如：燈泡玻璃、金屬（燈絲、電流引線、燈座）、塑料（燈座，絕緣體）和黏著劑污染。依據廢螢光材料之來源和預處理（脫汞），亦可能出現水銀污染物。以下從脫汞的材料開始進行。廢螢光材料的典型的重量比率如表 1 所示。

表 1

組成成份	比率（重量％）
粗級分	65-70%
細級分	25-30%
稀土(作為細級分中的氧化物)	大約 10%(取決於原材料)

方法步驟可依據廢螢光材料中存在的螢光材料類型及它們的比例而任意組合。

由於含有稀土之螢光材料成份完全溶解，難溶解的燈剩餘物(例如玻璃)也被分離。

上述過程可以由以下單元構成。這些單元可任意組合。方案 1 至 4 是製程流程的可能的實施例。這些方法步驟是對於螢光材料循環來說目前為止沒有被應用過。在此，首次實現了稀土最大程度地被萃取且再次轉換成原料(特別是以氧化物的形式)。此種方法順序被最佳化，使得在既定的方法費用下最大化昂貴的和特別是用於螢光材料製備所需的稀土之產率。此種回收的主要優點是：在前驅材料（precursor material）中只含有這些對於燈螢光材料所必需的原料，而在原始的礦石中含有非常難分離的所有其他稀土。

各個方法步驟是：

- 1.以機械方式使粗級分（coarse fraction）分離。
- 2.使鹵化磷酸鹽分離。
- 3.萃取易溶於酸的 RE 螢光材料(主要是 Y、Eu 的氧化物)。
- 4.萃取難溶於酸的 RE 螢光材料(例如 RE 磷酸鹽)。

5. 分解剩餘的含有 RE 之成份 (例如 RE 鋁酸鹽)。

6. 最終處理。

第一步驟是以機械方式使粗級分分離。

螢光燈之粗殘留組成成份，例如：玻璃碎片、金屬材料、塑料或黏著劑殘留物被去除。

由於含有稀土的三基色螢光材料典型地具有 $d_{50} < 10 \mu m$ 的平均顆粒尺寸且幾乎沒有大於 $20 \mu m$ 的顆粒比率，所以採用儘可能小的篩孔尺寸來進行篩選，以達成最佳可能的富集。

上述篩選可以依據方法以一階段或多階段來進行。

最精細篩選之篩孔尺寸也取決於所使用的方法且用於乾燥篩選方法的典型的篩孔尺寸是 $25 \mu m$ 或用於濕式篩選方法的篩孔尺寸是 $20 \mu m$ 。

細料以化學方法進一步處理。

第二步驟是使鹵化磷酸鹽分離。

在此，有許多可能性。

第一種可能性是冷浸出 (cold leaching)。酸 (例如鹽酸) 在小於 $30^{\circ}C$ 之溫度範圍內完全不侵蝕三基色螢光材料中最溶於酸的鈹鎔氧化物。其餘的成份，特別是鋁酸鹽在此條件下是穩定的且保留在不可溶的殘留物中。

固液分離之後，將含有稀土之殘留物導入下一個處理步驟且將濾出液導入廢水處理裝置。

第二種可能性是熱浸出 (hot leaching)。稀土氧化物僅在 $60^{\circ}C$ 至 $90^{\circ}C$ 之溫度範圍內溶於酸 (例如 HCl)。在普通條

件 ($\text{pH}=0$, $T=90^{\circ}\text{C}$) 下，不只鹵化磷酸鹽和鈮鎔氧化物快速分解，而且其它的螢光材料亦受到侵蝕，以致於其它的稀土也部份地進入溶液中。

如果溶液中鈣離子的濃度很高，由於其可溶性產物的原因，則鈣離子在稀土草酸鹽沈澱時一起沈澱出且應該分離。

鈣和稀土的分離是藉由作為硫酸鹽沈澱來進行。在固液分離之後，硫酸鈣(石膏)保留在殘留物中，濾出液含有稀土。

由鹵化磷酸鹽中分離鈣離子的簡化分離是藉由上述以硫酸使鹵化磷酸鹽分離的方法來達成。在強硫酸(對應於 $\text{pH}=0$ 至 1)溶液中，鹵化磷酸鹽在環境溫度下快速地溶解。干擾其它方法流程的 Ca^{2+} 離子作為不溶性硫酸鈣完全沈澱出來。其它的螢光材料粉末成份，例如易溶於酸的 RE 氧化物和難溶於酸的 RE 磷酸鹽也在室溫下受到強硫酸溶液的侵蝕。藉此，可形成難溶於酸的硫酸複鹽(Double sulfates)，其藉由使用冷水洗滌殘留物而進入到溶液中。

如果細料含有高比率的鹵化磷酸鹽，則在濕式化學處理前可以較佳地藉由重力分離(gravity separation)而減少比率。在此步驟中，有利的是密度低於選擇用於分離鹵化磷酸鹽的密度值的其它雜質亦與鹵化磷酸鹽一起分離。

接下來的第三步驟是萃取易溶於酸的 RE 化合物。

廢螢光材料中存在的易溶 RE 化合物主要是稀土氧化物($\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$)，其在升高的溫度下(較佳是介於 60°C 至 90°C 之間)是可溶的。

RE 氧化物可溶解在鹽酸或硫酸中。

在這個溫度範圍或更高的溫度範圍內，稀土氧化物完全進入溶液中，而難溶的鋁酸鹽剩餘在殘留物中。

接下來的第四步驟是萃取難溶於酸的 RE 化合物。

爲了由鈾和鈾摻雜之難溶磷酸鋁中獲得稀土，將該螢光材料溶解在酸或鹼中，在此這種方法稱爲酸或鹼分解。在酸分解時，磷酸鹽溶解在 120 至 230°C 之熱的濃硫酸中，而很穩定的鋁酸鹽(例如 CAT 和 BAM)不可溶。在固液分離之後，稀土以離子形式存在於濾出液中或作爲難溶的硫酸複鹽而存在著。藉由以冷水來洗滌殘留物使得硫酸複鹽進入到溶液中。

下面的第五步驟是將剩餘的含有 RE 之成份予以分解。

在前面的方法步驟中的不可溶的殘留物中剩餘了在螢光燈中所使用的大部份鋁酸鹽螢光材料，特別例如是鈾摻雜的鋁酸鋇鎂(BAM)，以及鈾摻雜的鋁酸鈾鎂(CAT)。

在此第一種可能性是鹼分解。

這種螢光材料在鹼分解中以氫氧化鉀或氫氧化鈉或者以蘇打/鉀鹼熔融液來分解。

在第一種情況中，鋁酸鹽混合物藉由利用 150°C 熱的 35% 之氫氧化鈉或氫氧化鉀溶液在壓力下處理而轉變成不可溶的氫氧化物混合物。在此，難溶的磷酸鹽(例如，磷酸鋁)也被分解。

在鹼分解時，以蘇打/鉀鹼之混合物分解鋁酸鹽。熔融塊(melt cake)以熱水或以酸來萃取。

在二種情況下都離心分離不可溶的剩餘物且作爲廢物掩

埋。

第五步驟的第二種可能性是酸分解，可以附加或替代第一種可能性來實施。

在這種情況下，鋁酸鹽在酸(例如，磷酸或硫酸)中在升高的溫度和需要時亦在升高的壓力下分解。溶液包含稀土。使用硫酸時所產生的硫酸複鹽在需要時以冷水而由殘留物中萃取出。

第六步驟是最終處理以及沈澱。

由在不同的方法步驟中所獲得的溶液中沈澱稀土。

稀土的沈澱是以草酸溶液來實施，作為草酸鹽沈澱，而以氨來沈澱出鹼性鹽形式的稀土。

然後，將草酸鹽加熱處理以形成氧化物。

如此所獲得的稀土化合物被作為”合成礦”，用在稀土的標準分離過程中且在分離之後進一步加工成任意的 RE 化合物。

最多六個步驟之上述新方法的特別優點是：

在螢光燈的再利用時，螢光材料粉末是作為獨立的級分而獲得。含有水銀的螢光材料廢料被規定為”需要特別監控的垃圾”且應作為特殊垃圾存放。特定的循環方法減少了需要掩埋的特殊垃圾的量和體積，這樣可使運輸成本和掩埋成本下降，且對減輕掩埋場的負荷和美化人類生存空間都有貢獻。

螢光材料廢料由於其成份，特別是稀土元素的含量而為潛在的原料。以可以再利用的螢光材料產品形式回收貴重

的 RE 元素減少了天然資源的負荷。相關的材料不用掩埋，而是將其單一分類時加工處理成直接可使用的 RE 化合物。在製備含有 RE 產品，較佳是燈的螢光材料時，這些化合物（較佳是氧化物）可以無限制地導入成熟的製程中（established process）。不僅製備流程而且最終產品之品質都對應於標準方法。

螢光材料循環不只出於生態的原因，而且出於經濟的原因都是很有意義的。這除了節省重要的原料外，亦節省了用於獲取原料所需的能量。

螢光材料廢料之循環方法中所產生的剩餘物與燈再利用時最初產生的螢光材料粉末相比環境危害性較小。有害物質的減少使得副產物之清除變得容易。

這種新的循環技術對應於合乎時代的垃圾處理要求。螢光材料循環有助於現代循環體系的建立，其中材料循環過程實際上以對經濟和環境友善的方式而封閉。

以下將依據多個實施例來更清楚地解釋本發明。

【實施方式】

第 1 圖顯示循環流程的示意圖。鹵化磷酸鹽在方法的第一步驟中藉由冷浸出而分離。稀土的萃取是依據存在的化合物的溶解度而在三個各別的階段中進行。收集液相且進一步加工成稀土。

第 2 圖顯示循環流程的另一實施例。與示意第 1 圖不同之處是，鹵化磷酸鹽和易溶的含有稀土的螢光材料一起溶解。難溶的稀土螢光材料的分解在二個階段進行。

第 3 圖顯示循環之流程的第三實施例。與示意第 2 圖不同之處是，在鹵化磷酸鹽和易溶的含有稀土的螢光材料溶解之後使鈣離子分離。

第 4 圖顯示循環之流程的第四實施例。與示意第 1 至 3 圖不同之處是，在第一步驟中不僅分解易溶於酸的化合物而且分解難溶於酸的化合物且同時分離鈣離子。

第 5 圖顯示另一實施例。原則上，在 RE 的多級萃取過程中液態含 RE 的相不與其它混合而是分開進一步加工處理，這是可行的且對於循環螢光材料中某些的螢光材料也是富有意義的。在對應的前提條件下(例如，從循環螢光材料萃取 RE 和在相同的位置處進行 RE 分離過程)沒有預沈澱和加熱處理的直接分離是較佳的。

【圖式簡單說明】

第 1 圖係根據本發明的螢光材料循環之流程圖。

第 2 至 5 圖係分別作為備選的流程圖。

【主要元件符號說明】

無。

第 96119513 號「由螢光燈中回收稀土的方法」專利案

十、申請專利範圍：

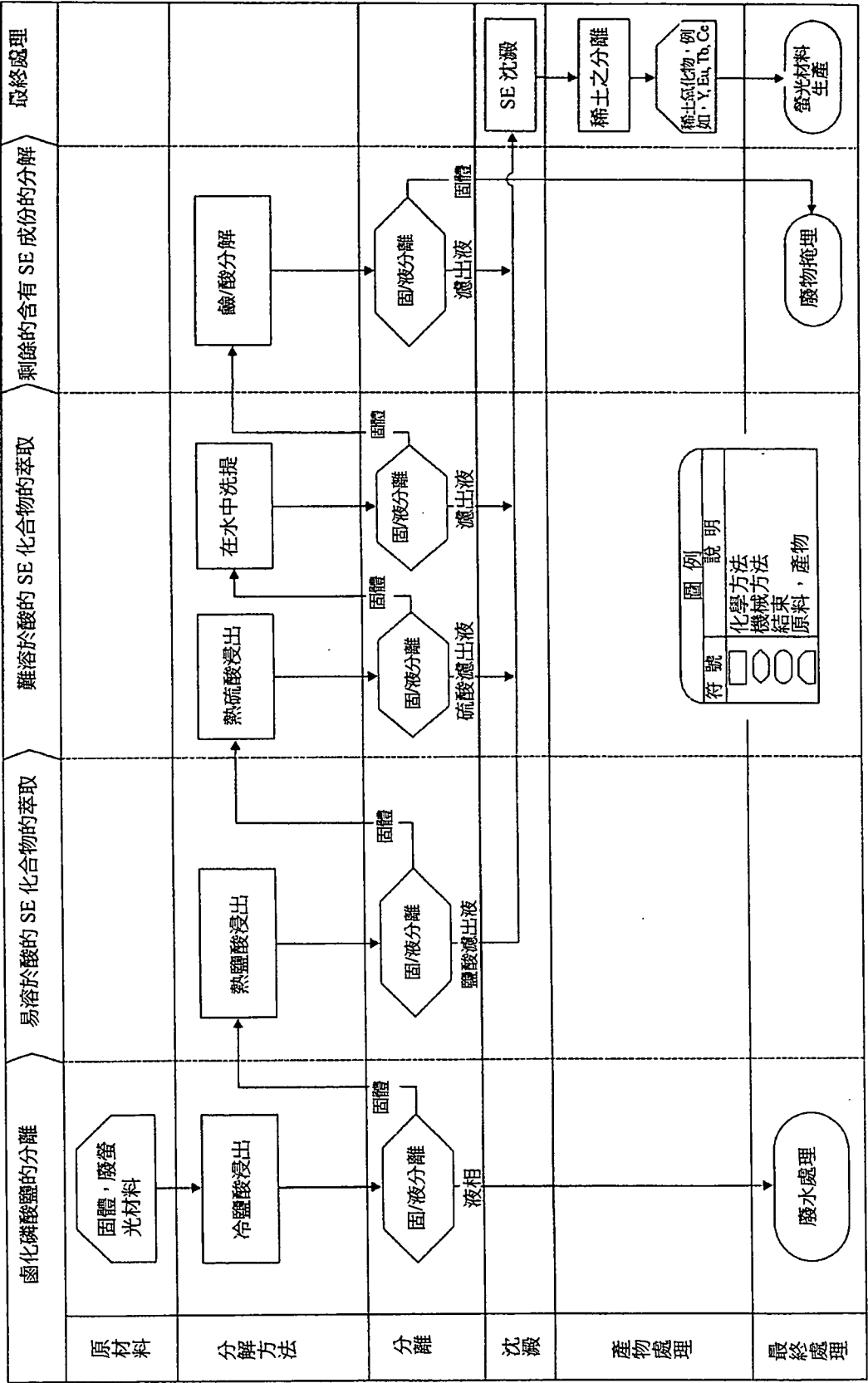
1. 一種由燈廢料中回收稀土 (rare earth) 的方法，廢料包含多種螢光材料，螢光材料的主要部份，特別是大於 60 重量 % 是鹵化磷酸鹽和稀土螢光材料，其特徵為具有以下順序的方法步驟：
 - a) 以機械方式使粗級分 (coarse fraction) 分離；
 - b) 使鹵化磷酸鹽分離；
 - c) 萃取可溶於酸的 RE 螢光材料；
 - d) 分解剩餘的含有 RE 之成份；
 - e) 最終處理。
2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中步驟 c) 中包括任意順序的下列步驟中的至少一個步驟：
 - c1) 萃取易溶於酸的 RE 螢光材料；
 - c2) 萃取難溶於酸的 RE 螢光材料。
3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中步驟 a) 包括至少一個篩選步驟，其以最大是 $25\mu\text{m}$ 的篩孔尺寸來進行。
4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中步驟 b) 藉由冷的或熱的鹼來進行。
5. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中步驟 c1) 在鹽酸及 / 或硫酸中進行，較佳是在 60 至 90°C 下進行。
6. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中步驟 c2) 以酸或鹼分解來進行。
7. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中步驟 d) 以鹼或酸分

解來進行。

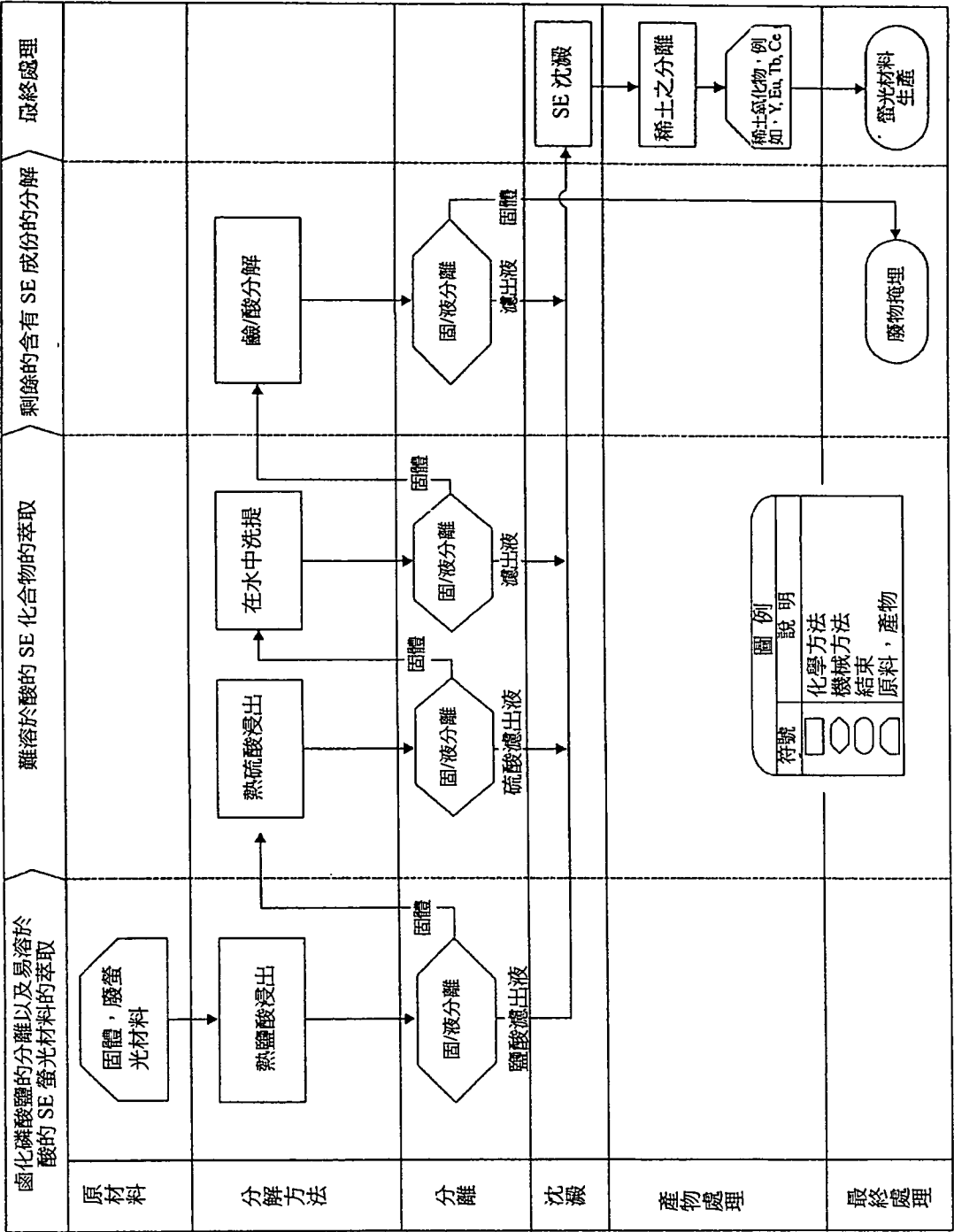
8. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中稀土在步驟 e) 中沈澱，較佳是以草酸溶液或以氨來沈澱。

99年4月15日修正本

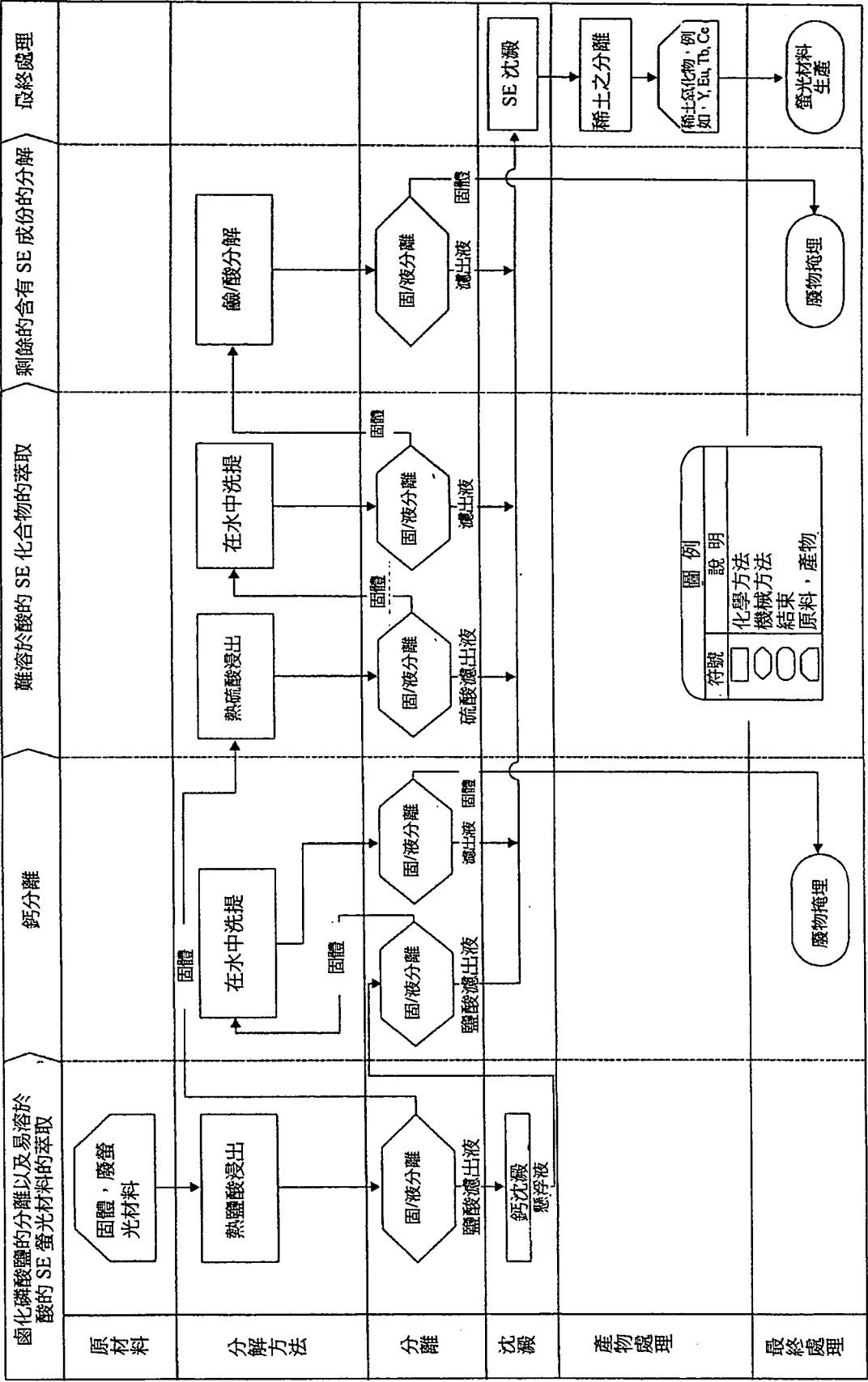
十一、圖式：



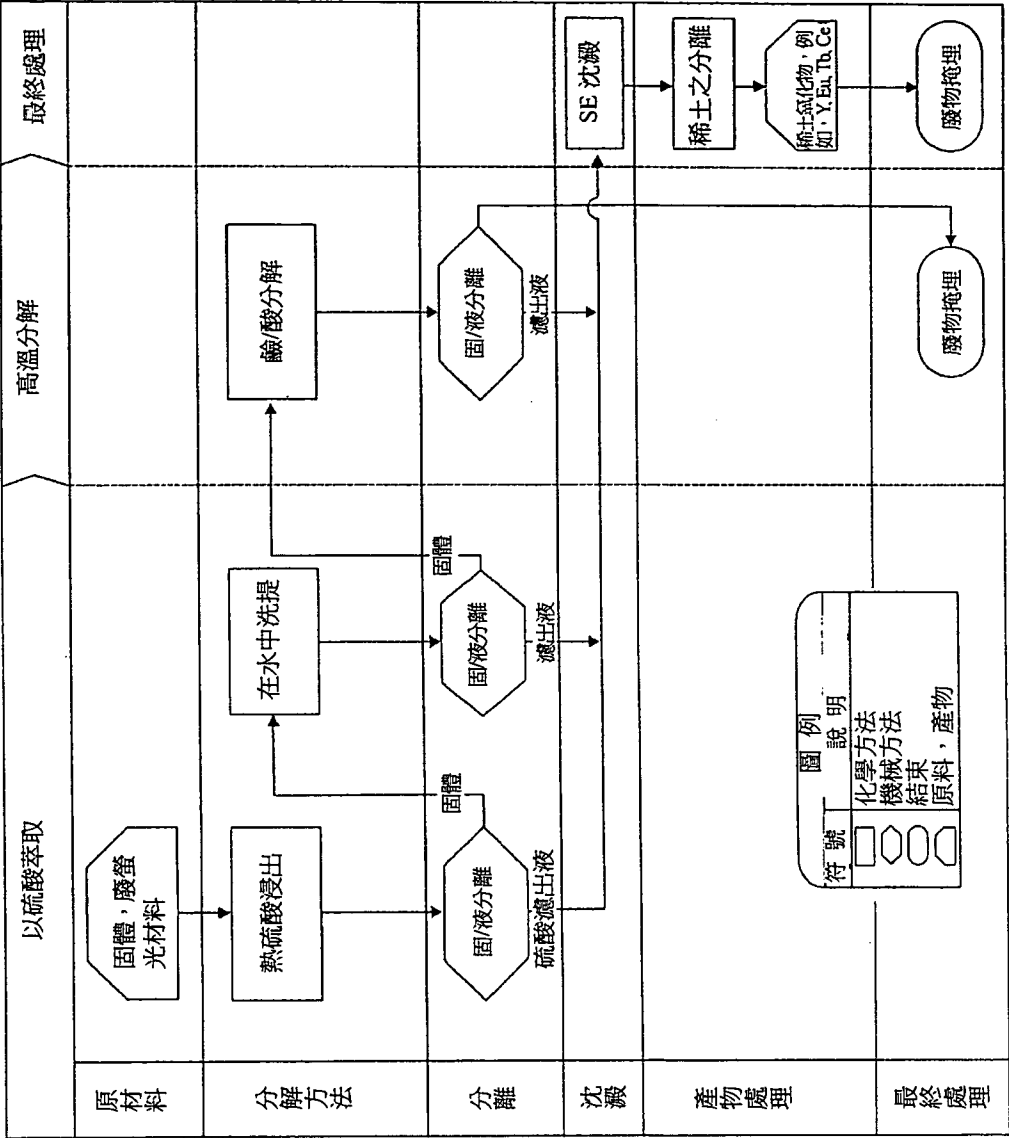
第 1 圖



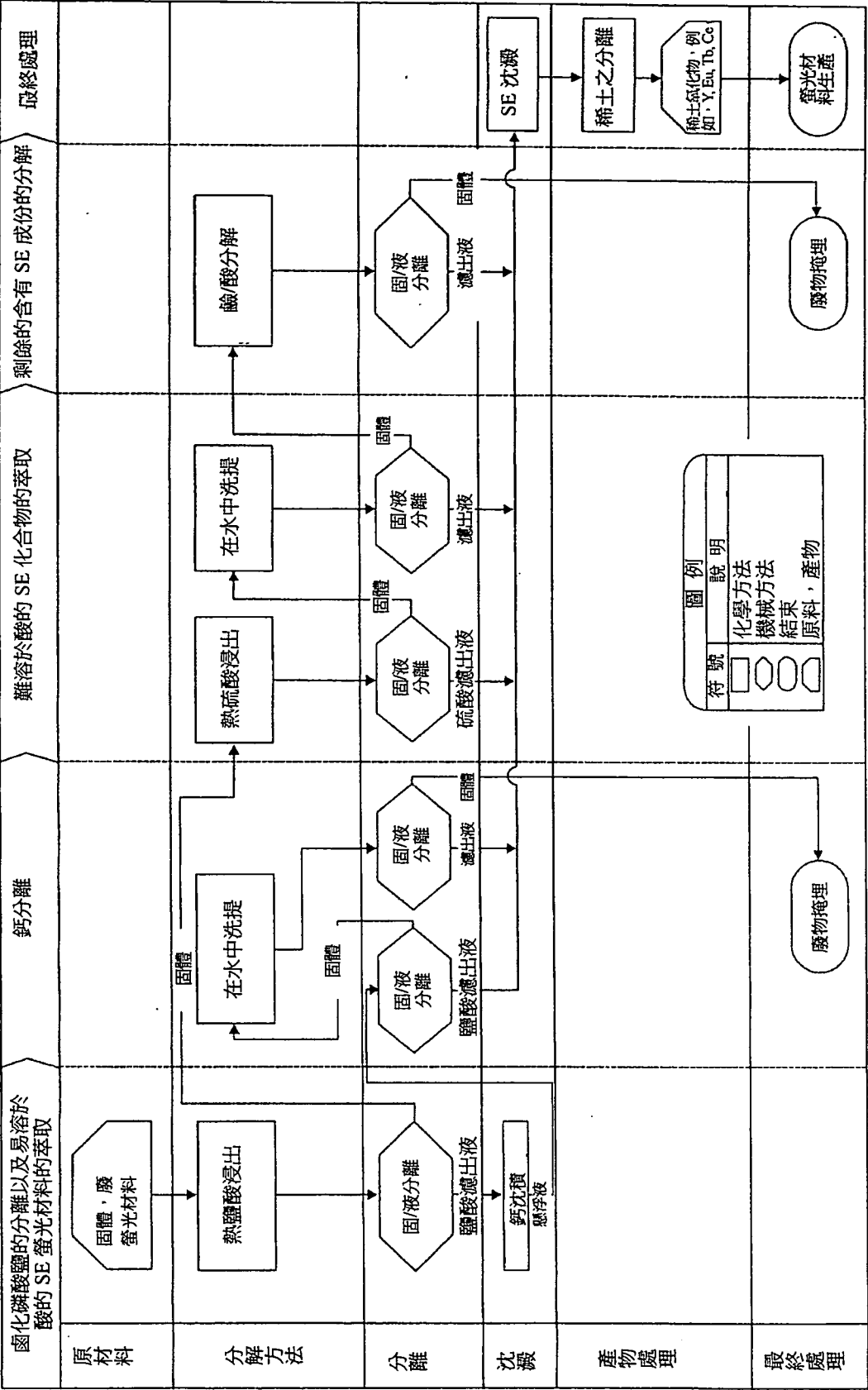
第 2 圖



第 3 圖



第 4 圖



第 5 圖