

## (12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织  
国际局

(43) 国际公布日  
2022 年 1 月 13 日 (13.01.2022)



(10) 国际公布号  
**WO 2022/007980 A1**

- (51) 国际专利分类号:  
C22B 7/00 (2006.01) C10B 53/00 (2006.01)  
C22B 1/02 (2006.01) C10B 57/00 (2006.01)  
C22B 59/00 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2021/115976
- (22) 国际申请日: 2021 年 9 月 1 日 (01.09.2021)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:  
202010662003.7 2020年7月10日 (10.07.2020) CN
- (71) 申请人: 北京工业大学(BEIJING UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区平乐园100号, Beijing 100124 (CN)。 湖南顶立科技有限公司(ADVANCED CORPORATION FOR

MATERIALS & EQUIPMENTS CO., LTD) [CN/CN]; 中国湖南省长沙市暮云经济开发区顶立科技园, Hunan 410118 (CN)。

- (72) 发明人: 吴玉锋(WU, Yufeng); 中国北京市朝阳区平乐园100号, Beijing 100124 (CN)。 张书豪(ZHANG, Shuhao); 中国北京市朝阳区平乐园100号, Beijing 100124 (CN)。 戴煜(DAI, Yu); 中国湖南省长沙市暮云经济开发区顶立科技园, Hunan 410118 (CN)。 周强(ZHOU, Qiang); 中国湖南省长沙市暮云经济开发区顶立科技园, Hunan 410118 (CN)。 章启军(ZHANG, Qijun); 中国北京市朝阳区平乐园100号, Beijing 100124 (CN)。 王维(WANG, Wei); 中国北京市朝阳区平乐园100号, Beijing 100124 (CN)。

(54) Title: COMBINATION WASTE LIGHT EMITTING DIODE PACKAGING MATERIAL PYROLYSIS TREATMENT AND METHOD OF RECOVERY OF RARE EARTH ELEMENTS FROM PHOSPHOR POWDER

(54) 发明名称: 一种废弃发光二极管封装材料热解处理协同荧光粉稀土回收方法

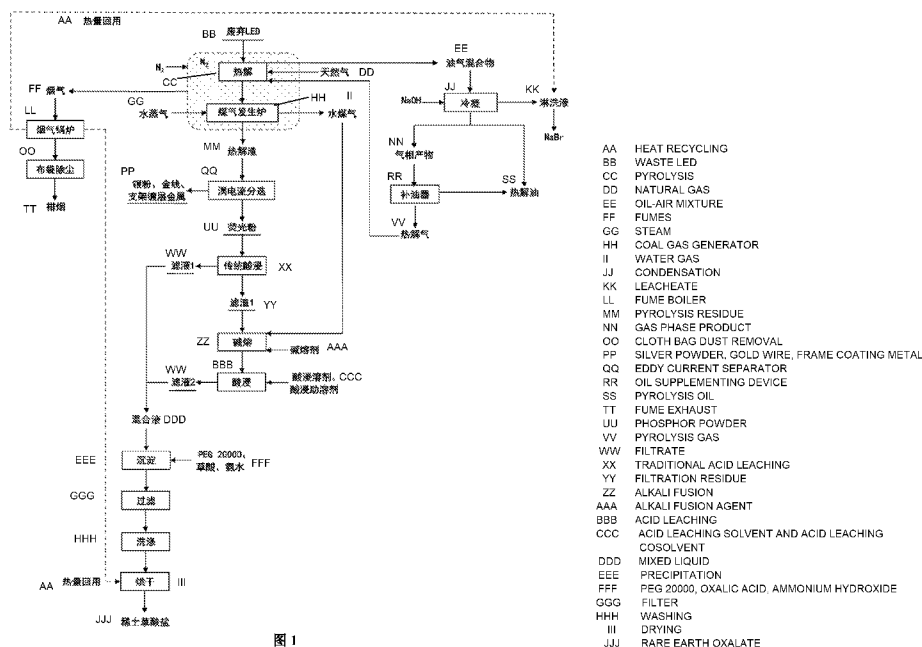


图 1

(57) Abstract: A combination waste light emitting diode packaging material pyrolysis treatment and a method of recovery of rare earth elements from phosphor powder. On the basis of the pyrolysis characteristics of organic macromolecular compounds, pyrolysis of organic macromolecular material in a light emitting diode is catalyzed, and carbon in the pyrolysis residue is converted into water gas, thus achieving efficient disassembly of the light-emitting diode, solving the problems in traditional mechanical disassembly methods

(74) 代理人: 北京思海天达知识产权代理有限公司(BEIJING SIHAI TIANDA INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY LTD.); 中国北京市朝阳区百子湾西里403号楼1011, Beijing 100124 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。
- 在修改权利要求的期限届满之前进行, 在收到该修改后将重新公布(细则48.2(h))。
- 包括关于请求恢复一项或多项优先权要求的信息(细则26之二.3和48.2(b)(vii))。

that light emitting diode components are intermixed, and rare earth elements in phosphor powders are difficult to recover. Meanwhile, on the basis of the mechanism of chemical dissolution of the phosphor powder, joint alkali fusion-acid leaching processing is used to efficiently recover rare earth elements in light emitting diode phosphor powders, thus being able to achieve graded leaching of rare earth elements from light emitting diode phosphor powders, precipitate and recover rare earth oxalates, and greatly reduce the difficulty of subsequent separation and purification.

(57) 摘要: 本发明公开了一种废弃发光二极管封装材料热解处理协同荧光粉稀土回收方法。基于有机高分子化合物的热解特性, 催化热解发光二极管中有机高分子物质, 并将热解残渣中的碳转化为水煤气, 实现发光二极管的高效拆解, 解决了传统机械拆解方法存在发光二极管组分混杂、荧光粉中稀土元素回收困难等问题, 生成的热解气和水煤气可为热解系统持续供能, 并回收烟气中的热量, 节约能源; 同时, 基于荧光粉的化学溶解反应机理, 采用碱熔-酸浸联合工艺高效回收废弃发光二极管荧光粉中稀土元素, 可实现废弃发光二极管荧光粉中稀土元素的梯次浸出, 沉淀回收稀土草酸盐, 大大降低后期分离提纯的难度。

## 一种废弃发光二极管封装材料热解处理协同荧光粉稀土回收方法

### 技术领域

本发明涉及废弃发光二极管的处理方法，特别是涉及废弃发光二极管封装材料热解处理协同碱熔-酸浸回收废弃发光二极管荧光粉中稀土元素的方法。

### 背景技术

发光二极管（Light Emitting Diode, LED）是一种新型全固态光源，具有发光效率高、寿命长等诸多优点，已广泛应用于交通、显示、照明等领域。2018年，我国生产的发光二极管占全球产量70%，消费市场达3085.2亿元；预计到2020年，将达到4418.3亿元，年复合增速达12.7%。发光二极管在实际使用中受电流和放热的影响，平均寿命约为3年。随着发光二极管广泛普及，产生了大量的报废产品。发光二极管平均含有荧光粉约为2~5毫克/支，如按3毫克/支计，据初步估算，我国仅在2019年因废弃发光二极管导致的荧光粉浪费就达99.8吨，其中含有Eu、Y、Ce、Tb、Gd等稀土元素。倘若废弃发光二极管随生活垃圾一并填埋或焚烧，其树脂部分易因高温焚烧产生二噁英，而荧光粉将会对土壤、水体等产生危害，影响生态环境安全。与此同时，由于长期不合理的开采利用和贸易，我国稀土资源已从20世纪70年代占世界总量的74%下降至2013年的23%。开展发光二极管的无害化处理和资源化回收利用，不仅可以带来巨大的经济利益，同时也是节约稀土矿产开采、促进稀土可持续利用的重要途径。

目前我国废弃发光二极管回收利用尚处于起步阶段，相关研究工作也才刚刚开始，现有回收研究主要以发光二极管拆解和半导体回收为主，针对废弃发光二极管中的稀土回收还不多见。废弃发光二极管机械拆解采用机械切割、拆解、破碎的方法分离发光二极管机构，并采用风选、电选的方式分选（专利CN201210368117.6、CN201710884418.7、CN201811260077.7）。该方法机械机构较为简单、可实现废弃发光二极管的大规模快速分离，但该方法会造成金属和非金属部分混杂，增加后续处理的工艺难度并增加环境风险。同时，废弃发光二极管荧光粉难以用常规酸浸法回收，如氮化物体系的 $\text{SiAlON:Eu}^{2+}$ 属于六方晶体，具有较高的化学稳定性，通过常规酸浸方法难以破坏其结构；石榴石体系的

(Y,Gd)<sub>3</sub>(Al,Ga)<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce 也难溶于常规酸类,致使废弃发光二极管中稀土元素回收困难。

因此,为了高效处理废弃理发光二极管并回收其中的树脂和稀土元素,同时避免工艺流程复杂、资源浪费率高、回收过程二次污染严重等问题,基于树脂的热解特性和荧光粉中稀土组份的矿相特性,需要开发一种新型的废弃发光二极管回收处理方法。

### 发明内容

本专利发明了一种废弃发光二极管封装材料热解处理协同荧光粉稀土回收方法,解决了传统机械拆解方法中存在废弃发光二极管成分混杂、所含稀土元素回收困难等问题。基于有机高分子化合物的热解特性,催化热解废弃发光二极管中的有机高分子物质,实现废弃发光二极管的拆解并转化生成热解气、热解油和热解渣,热解渣通入高温水蒸气将其中的碳转化为水煤气。热解气和水煤气可为整套系统补充供能,热解油可作为燃料,银粉、金线、支架镀层金属和荧光粉留存于热解渣中。采用涡电流分选将热解渣中的荧光粉与银粉、金线、支架镀层金属分离。基于荧光粉中稀土组份的矿相特性,采用“碱熔-酸浸”联合工艺梯级高效提取稀土元素。首先,通过常规酸浸提取荧光粉中易溶组份,而难溶的石榴石体系荧光粉和氮氧化物体系荧光粉留在滤渣 1 中;然后,通过碱熔和酸浸实现氮氧化物体系荧光粉和石榴石体系荧光粉中稀土元素的高效提取;最后,通过草酸沉淀法回收稀土草酸盐。通过上述回收工艺设计,可实现废弃发光二极管中稀土元素的梯级高效提取,大大降低后期分离提纯的难度。

### 原料:

热解催化剂——Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO 或 Ca(OH)<sub>2</sub> 等;

碱熔剂——Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、NaOH 或 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 等;

酸浸溶剂——盐酸,质量分数 38%;

酸浸助溶剂——双氧水,质量分数 30%;

淋洗剂——NaOH;

分散剂——PEG 20000 或 PEI 等;

沉淀剂——草酸溶液,质量浓度 30g/L。

### 步骤:

实现本发明所叙述一种废弃发光二极管封装材料热解处理协同荧光粉稀土回收方法,

包括如下步骤：

(1) 废弃发光二极管热解：采用钢带连续式热解炉热解废弃发光二极管，以天然气和热解气作为能源，炉内通入  $N_2$  作为保护气，燃烧烟气送入烟气锅炉冷却降温并回收热量，得到油气混合物和残渣。热解初始温度为  $300\sim 400^{\circ}\text{C}$ 、结束温度为  $500\sim 650^{\circ}\text{C}$ ，采用 3 段分区温控加热，1 区温度  $300\sim 400^{\circ}\text{C}$ 、2 区温度  $400\sim 500^{\circ}\text{C}$ 、3 区温度  $500\sim 650^{\circ}\text{C}$ ，热解时间为  $90\sim 150\text{min}$ 。

(2) 制取水煤气：在  $N_2$  气氛保护下将存在余热的残渣送入煤气发生炉，通入高温水蒸气，将残渣中的碳转化成水煤气，得到热解渣。水蒸气温度为  $750\sim 900^{\circ}\text{C}$ ，反应压力  $2.3\sim 3.2\text{MPa}$ ，反应时间  $3\sim 5\text{min}$ 。

(3) 淋洗分离油气混合物：将油气混合物送入喷淋冷凝塔，采用碱液喷淋的方式去除  $\text{HBr}$  并使油气分离，利用烟气锅炉的热量蒸干淋洗液中的水分制取  $\text{NaBr}$ ，得到热解油、热解气和  $\text{NaBr}$ 。 $\text{NaOH}$  溶液质量百分比浓度为  $5\sim 10\%$ 。

(4) 热解渣分选酸浸：采用涡电流分选将热解渣中的荧光粉与银粉、金线、支架镀层金属分离，在荧光粉中加入酸浸溶剂和酸浸助溶剂进行酸浸处理，过滤获得滤液 1 和滤渣 1。酸浸反应温度为  $30\sim 50^{\circ}\text{C}$ 、反应时间  $40\sim 80\text{min}$ ，酸浸溶剂加入量为每公斤碱熔产物加入酸浸溶剂  $3\sim 8\text{L}$ ，酸浸助溶剂加入量为每公斤碱熔产物加入酸浸助溶剂  $2\sim 4\text{L/kg}$ 。

(5) 碱熔酸浸：向滤渣 1 中加入碱熔剂，以天然气和水煤气作为能源，进行高温碱熔并获得碱熔产物；然后向碱熔产物中加入酸浸溶剂和酸浸助溶剂进行酸浸处理，实现氮氧化物体系荧光粉和石榴石体系荧光粉的浸出，过滤获得含  $\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$  和  $\text{Ce}^{3+}$  的滤液 2。高温碱熔渣碱质量比为  $1:2\sim 1:6$ ，煅烧温度为  $600\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 、煅烧时间  $30\sim 60\text{min}$ ；酸浸反应温度为  $70\sim 90^{\circ}\text{C}$ 、反应时间  $20\sim 25\text{min}$ ，酸浸溶剂加入量为每公斤碱熔产物加入酸浸溶剂  $3\sim 8\text{L}$ ，酸浸助溶剂加入量为每公斤碱熔产物加入酸浸助溶剂  $2\sim 4\text{L/kg}$ 。

(6) 制取稀土草酸盐：将滤液 1 与滤液 2 混合，向混合溶液中加入分散剂，搅拌均匀。加入草酸溶液后用氨水调节溶液 pH 至  $1.8\sim 2.0$ ， $23\sim 28^{\circ}\text{C}$  下沉降  $4\sim 6$  小时。沉淀完全后，将沉淀过滤、洗涤，利用烟气锅炉的热量干燥后获得稀土草酸盐。分散剂为 PEG 20000 或 PEI 等，加入量为混合溶液质量的  $3\sim 5\%$ ，草酸溶液加入量为混合溶液质量的  $20\sim 33\%$ 。

基于有机高分子化合物的热解特性，将废弃发光二极管中的环氧树脂封装材料、银胶

树脂和支架高分子基材等有机高分子物质热解，实现废弃发光二极管中各组分的分离，并基于荧光粉中稀土组份的矿相特性，采用“碱熔-酸浸”联合工艺梯级高效提取稀土元素。与传统工艺相比，该方法通过热解实现废旧发光二极管中树脂封装材料等有机高分子化合物的回收并可获得更高纯度的稀土草酸盐沉淀，避免稀土回收过程中其他杂质的影响，热解获得的热解气和水煤气可为系统供能，同时回收烟气中的热量，在工业应用上节约大量能源。同时采用封装材料热解处理协同“碱熔-酸浸”联合工艺回收荧光粉中的稀土元素可避免传统工艺过程中污染物的大量排放。

### 附图说明

图 1 表示废弃发光二极管封装材料热解处理协同荧光粉回收方法的工艺流程图

### 具体实施方式

实例中：

酸浸溶剂——盐酸，质量分数 38%；

酸浸助溶剂——双氧水，质量分数 30%；

沉淀剂——草酸溶液，浓度 30g/L；

实例 1

将废弃发光二极管送入钢带连续式热解炉热解 90min，炉内通入  $N_2$  作为保护气，设定热解初始温度为  $320^{\circ}\text{C}$ 、结束温度为  $520^{\circ}\text{C}$ ，采用 3 段分区温控加热，1 区温度  $320^{\circ}\text{C}$ 、2 区温度  $450^{\circ}\text{C}$ 、3 区温度  $520^{\circ}\text{C}$ ，得到油气混合物和残渣；在  $N_2$  气氛保护下将存在余热的残渣送入煤气发生炉，通入  $800^{\circ}\text{C}$  的水蒸气， $3.0\text{MPa}$  下反应 4 min，得到热解渣和水煤气；将油气混合物送入喷淋冷凝塔，喷淋质量百分比浓度 6% 的  $\text{NaOH}$  碱液，得到热解油、热解气和  $\text{NaBr}$ ；采用涡电流分选热解渣，分离得到荧光粉，在每公斤荧光粉中加入 6L 质量分数 38% 的盐酸和 2L 质量分数 30% 的双氧水进行酸浸处理，设定反应温度为  $40^{\circ}\text{C}$ 、反应时间 60min，过滤获得滤液 1 和滤渣 1， $Y^{3+}$  浸出效率为 99.95%；按照 1:2 的渣碱质量比在滤渣 1 中加入  $\text{Na}_2\text{O}_2$  碱熔剂高温碱熔，设定煅烧温度为  $700^{\circ}\text{C}$ 、煅烧时间 60min，在每公斤滤渣 1 中加入 4L 质量分数 38% 的盐酸和 2L 质量分数 30% 的双氧水进行酸浸处理，设定反应温度为  $75^{\circ}\text{C}$ 、反应时间 25min，过滤获得滤液 2， $\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$  和  $\text{Ce}^{3+}$  浸出效率为 99.50%；将滤液 1 与滤液 2 混合，加入混合溶液 2% 质量的 PEG 20000 分散剂搅拌混均，加入混合

溶液 25%质量的 30g/L 草酸溶液，用氨水调节溶液 pH 至 2.0，25℃下沉降 4 小时，过滤、洗涤、干燥后获得稀土草酸盐，稀土总回收率为 99.12%。

### 实例 2

将废弃发光二极管送入钢带连续式热解炉热解 90min，炉内通入  $N_2$  作为保护气，设定热解初始温度为 330℃、结束温度为 560℃，采用 3 段分区温控加热，1 区温度 330℃、2 区温度 480℃、3 区温度 560℃，得到油气混合物和残渣；在  $N_2$  气氛保护下将存在余热的残渣送入煤气发生炉，通入 800℃的水蒸气，3.0MPa 下反应 4min，得到热解渣和水煤气；将油气混合物送入喷淋冷凝塔，喷淋质量百分比浓度 6%的 NaOH 碱液，得到热解油、热解气和 NaBr；采用涡电流分选热解渣，分离得到荧光粉，在每公斤荧光粉中加入 6L 质量分数 38%的盐酸和 2L 质量分数 30%的双氧水进行酸浸处理，设定反应温度为 40℃、反应时间 60min，过滤获得滤液 1 和滤渣 1， $Y^{3+}$ 浸出效率为 99.96%；按照 1:6 的渣碱质量比在滤渣 1 中加入  $Na_2O_2$  碱熔剂高温碱熔，设定煅烧温度为 750℃、煅烧时间 65min，在每公斤滤渣 1 中加入 4L 质量分数 38%的盐酸和 2L 质量分数 30%的双氧水进行酸浸处理，设定反应温度为 75℃、反应时间 25min，过滤获得滤液 2， $Eu^{3+}$ 、 $Tb^{3+}$ 和  $Ce^{3+}$ 浸出效率为 99.58%；将滤液 1 与滤液 2 混合，加入混合溶液 2%质量的 PEG 20000 分散剂搅拌混均，加入混合溶液 25%质量的 30g/L 草酸溶液，用氨水调节溶液 pH 至 2.0，25℃下沉降 4 小时，过滤、洗涤、干燥后获得稀土草酸盐，稀土总回收率为 99.75%。

### 实例 3

将废弃发光二极管送入钢带连续式热解炉热解 95min，炉内通入  $N_2$  作为保护气，设定热解初始温度为 340℃、结束温度为 520℃，采用 3 段分区温控加热，1 区温度 340℃、2 区温度 470℃、3 区温度 520℃，得到油气混合物和残渣；在  $N_2$  气氛保护下将存在余热的残渣送入煤气发生炉，通入 800℃的水蒸气，3.0MPa 下反应 4min，得到热解渣和水煤气；将油气混合物送入喷淋冷凝塔，喷淋质量百分比浓度 6%的 NaOH 碱液，得到热解油、热解气和 NaBr；采用涡电流分选热解渣，分离得到荧光粉，在每公斤荧光粉中加入 6L 质量分数 38%的盐酸和 2L 质量分数 30%的双氧水进行酸浸处理，设定反应温度为 40℃、反应时间 60min，过滤获得滤液 1 和滤渣 1， $Y^{3+}$ 浸出效率为 99.95%；按照 1:4 的渣碱质量比在滤渣 1 中加入  $Na_2O_2$  碱熔剂高温碱熔，设定煅烧温度为 800℃、煅烧时间 65min，在每公

斤滤渣 1 中加入 4L 质量分数 38% 的盐酸和 2L 质量分数 30% 的双氧水进行酸浸处理, 设定反应温度为 75°C、反应时间 25min, 过滤获得滤液 2,  $\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$  和  $\text{Ce}^{3+}$  浸出效率为 99.53%; 将滤液 1 与滤液 2 混合, 加入混合溶液 2% 质量的 PEG 20000 分散剂搅拌混均, 加入混合溶液 25% 质量的 30g/L 草酸溶液, 用氨水调节溶液 pH 至 2.0, 25°C 下沉降 4 小时, 过滤、洗涤、干燥后获得稀土草酸盐, 稀土总回收率为 99.59%。

#### 实例 4

将废弃发光二极管送入钢带连续式热解炉热解 100min, 炉内通入  $\text{N}_2$  作为保护气, 设定热解初始温度为 320°C、结束温度为 540°C, 采用 3 段分区温控加热, 1 区温度 320°C、2 区温度 480°C、3 区温度 540°C, 得到油气混合物和残渣; 在  $\text{N}_2$  气氛保护下将存在余热的残渣送入煤气发生炉, 通入 800°C 的水蒸气, 3.0MPa 下反应 4min, 得到热解渣和水煤气; 将油气混合物送入喷淋冷凝塔, 喷淋质量百分比浓度 6% 的 NaOH 碱液, 得到热解油、热解气和 NaBr; 采用涡电流分选热解渣, 分离得到荧光粉, 在每公斤荧光粉中加入 6L 质量分数 38% 的盐酸和 2L 质量分数 30% 的双氧水进行酸浸处理, 设定反应温度为 40°C、反应时间 60min, 过滤获得滤液 1 和滤渣 1,  $\text{Y}^{3+}$  浸出效率为 99.96%; 按照 1:4 的渣碱质量比在滤渣 1 中加入  $\text{Na}_2\text{O}_2$  碱熔剂高温碱熔, 设定煅烧温度为 700°C、煅烧时间 60min, 在每公斤滤渣 1 中加入 4L 质量分数 38% 的盐酸和 2L 质量分数 30% 的双氧水进行酸浸处理, 设定反应温度为 85°C、反应时间 20min, 过滤获得滤液 2,  $\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$  和  $\text{Ce}^{3+}$  浸出效率为 99.56%; 将滤液 1 与滤液 2 混合, 加入混合溶液 2% 质量的 PEG 20000 分散剂搅拌混均, 加入混合溶液 25% 质量的 30g/L 草酸溶液, 用氨水调节溶液 pH 至 2.0, 25°C 下沉降 4 小时, 过滤、洗涤、干燥后获得稀土草酸盐, 稀土总回收率为 99.64%。

## 权 利 要 求 书

1. 一种废弃发光二极管封装材料热解处理协同荧光粉稀土回收方法，其特征在于以下步骤：

步骤 1：采用钢带连续式热解炉热解废弃发光二极管，炉内通入  $N_2$  作为保护气，加热升温热解得到油气混合物和残渣；热解初始温度为  $300\sim 400^{\circ}\text{C}$ 、结束温度为  $500\sim 650^{\circ}\text{C}$ ，采用 3 段分区温控加热，1 区温度  $300\sim 400^{\circ}\text{C}$ 、2 区温度  $400\sim 500^{\circ}\text{C}$ 、3 区温度  $500\sim 650^{\circ}\text{C}$ ，热解时间  $90\sim 150\text{min}$ ；

步骤 2：在  $N_2$  气氛保护下将存在余热的残渣送入煤气发生炉，通入高温水蒸气，将残渣中的碳转化成水煤气，得到热解渣；水蒸气的温度为  $750\sim 900^{\circ}\text{C}$ ，反应压力  $2.3\sim 3.2\text{MPa}$ ，反应时间  $3\sim 5\text{min}$ ；

步骤 3：将油气混合物送入喷淋冷凝塔，采用碱液喷淋的方式去除  $\text{HBr}$  并使油气分离，得到热解油、热解气和  $\text{NaBr}$ ；

步骤 4：采用涡电流分选热解渣，将荧光粉与银粉、金线、支架镀层金属分离，在荧光粉中加入酸浸溶剂和酸浸助溶剂进行酸浸处理，过滤获得滤液 1 和滤渣 1；

步骤 5：向滤渣 1 中加入碱熔剂，进行高温碱熔并获得碱熔产物；然后向碱熔产物中加入酸浸溶剂和酸浸助溶剂进行酸浸处理，实现氮氧化物体系荧光粉和石榴石体系荧光粉的浸出，过滤获得含  $\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$  和  $\text{Ce}^{3+}$  的滤液 2；高温碱熔中滤渣 1 与碱熔剂质量比为  $1:2\sim 1:6$ ，煅烧温度为  $600\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 、煅烧时间  $30\sim 60\text{min}$ ；

步骤 6：将滤液 1 与滤液 2 混合，加入分散剂搅拌混均，加入草酸溶液后用氨水调节溶液 pH 至  $1.8\sim 2.0$ ， $23\sim 28^{\circ}\text{C}$  下沉降  $4\sim 6$  小时，沉淀完全后将沉淀过滤、洗涤、干燥后获得稀土草酸盐；

步骤 3 中碱液为  $\text{NaOH}$  溶液， $\text{NaOH}$  溶液质量百分比浓度为  $5\sim 10\%$ ；

步骤 4 中酸浸反应温度为  $30\sim 50^{\circ}\text{C}$ 、反应时间  $40\sim 80\text{min}$ ，酸浸溶剂加入量为每公斤碱熔产物加入酸浸溶剂  $3\sim 8\text{L}$ ，酸浸助溶剂加入量为每公斤碱熔产物加入酸浸助溶剂  $2\sim 4\text{L/kg}$ ；

步骤 5 中酸浸反应温度为  $70\sim 90^{\circ}\text{C}$ 、反应时间  $20\sim 25\text{min}$ ，酸浸溶剂加入量为每公斤碱熔产物加入酸浸溶剂  $3\sim 8\text{L}$ ，酸浸助溶剂加入量为每公斤碱熔产物加入酸浸助溶剂  $2\sim 4\text{L/kg}$ 。

2. 如权利要求 1 所述的一种废弃发光二极管封装材料热解处理协同荧光粉稀土回收方法，其特征在于：步骤 6 中分散剂为 PEG 20000，加入量为混合溶液质量的  $3\sim 5\%$ ，草酸溶液质量浓度为  $30\text{g/L}$ ，加入量为混合溶液质量的  $20\sim 33\%$ 。

。

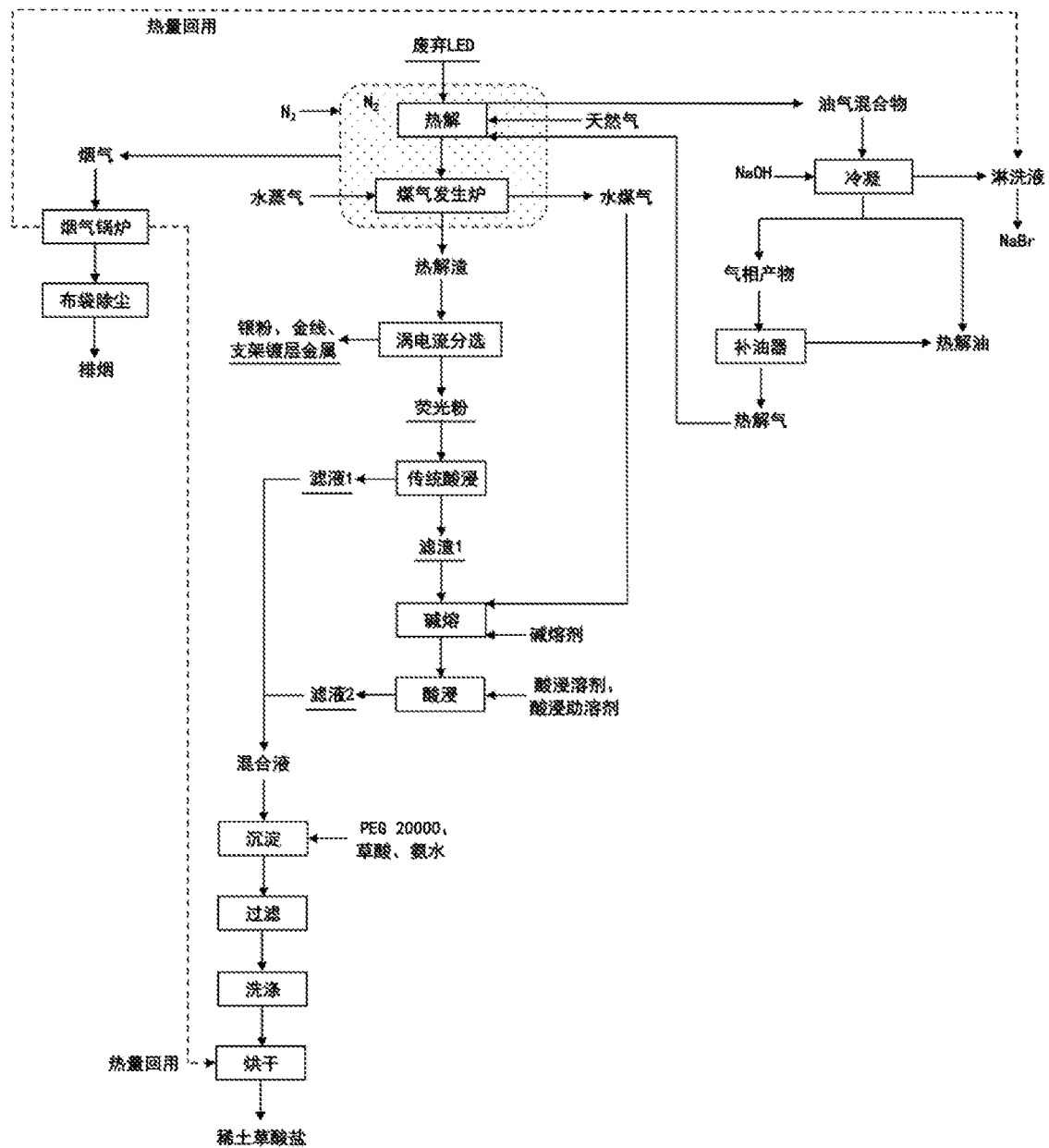


图 1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/115976

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

C22B 7/00(2006.01)i; C22B 1/02(2006.01)i; C22B 59/00(2006.01)i; C10B 53/00(2006.01)i; C10B 57/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C22B7/-; C22B1/-; C22B59/-; C10B53/-; C10B57/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNTXT, CNKI, 读秀, ENTXTC, VEN, ELsevier: 热解, 热解炉, 热解气, 热解渣, 渣, 二极管, 稀土 酸浸, 碱熔, Pyrolysis, Pyrolysis furnace, Pyrolysis gas, Pyrolysis slag, Slag, Diode, Rare earth, Acid leaching, Alkali melting

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                              | Relevant to claim No. |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| PX        | CN 111826177 A (BEIJING UNIVERSITY OF TECHNOLOGY; ADVANCED CORPORATION FOR MATERIALS & EQUIPMENTS CO., LTD.) 27 October 2020 (2020-10-27)<br>description paragraphs 5-22, description, figure 1 | 1-2                   |
| Y         | CN 111020239 A (SUN YAT-SEN UNIVERSITY) 17 April 2020 (2020-04-17)<br>description, paragraphs 10-44, figures 1-2                                                                                | 1-2                   |
| Y         | CN 108878235 A (INSTITUTE OF URBAN ENVIRONMENT, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 23 November 2018 (2018-11-23)<br>description, paragraphs 5-11, description, figures                                | 1-2                   |
| Y         | CN 103937891 A (SOOCHOW UNIVERSITY) 23 July 2014 (2014-07-23)<br>description, paragraphs 4-16                                                                                                   | 1-2                   |
| A         | WO 2014020958 A1 (AJISAKA YASUO et al.) 06 February 2014 (2014-02-06)<br>entire document                                                                                                        | 1-2                   |
| A         | WO 2013090817 A1 (REENEWAL CORP) 20 June 2013 (2013-06-20)<br>entire document                                                                                                                   | 1-2                   |



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

05 November 2021

Date of mailing of the international search report

01 December 2021

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/  
CN)  
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing  
100088, China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/CN2021/115976**

| Patent document<br>cited in search report |            |    | Publication date<br>(day/month/year) | Patent family member(s) |            |    | Publication date<br>(day/month/year) |
|-------------------------------------------|------------|----|--------------------------------------|-------------------------|------------|----|--------------------------------------|
| CN                                        | 111826177  | A  | 27 October 2020                      | None                    |            |    |                                      |
| CN                                        | 111020239  | A  | 17 April 2020                        | CN                      | 111020239  | B  | 30 March 2021                        |
| CN                                        | 108878235  | A  | 23 November 2018                     | None                    |            |    |                                      |
| CN                                        | 103937891  | A  | 23 July 2014                         | CN                      | 103937891  | B  | 04 November 2015                     |
| WO                                        | 2014020958 | A1 | 06 February 2014                     | JP                      | 2014029817 | A  | 13 February 2014                     |
| WO                                        | 2013090817 | A1 | 20 June 2013                         | US                      | 2013156660 | A1 | 20 June 2013                         |
|                                           |            |    |                                      | US                      | 2013309150 | A1 | 21 November 2013                     |
|                                           |            |    |                                      | US                      | 8821817    | B2 | 02 September 2014                    |
|                                           |            |    |                                      | US                      | 8524176    | B2 | 03 September 2013                    |

## 国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2021/115976

| <b>A. 主题的分类</b><br>C22B 7/00(2006.01)i; C22B 1/02(2006.01)i; C22B 59/00(2006.01)i; C10B 53/00(2006.01)i; C10B 57/00(2006.01)i<br>按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                        |                                  |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|
| <b>B. 检索领域</b><br>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)<br>C22B7/-; C22B1/-; C22B59/-; C10B53/-; C10B57/-<br>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献<br>在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))<br>CNTXT, CNKI, 读秀, ENTXT, VEN, Elsevier: 热解, 热解炉, 热解气, 热解渣, 渣, 二极管, 稀土 酸浸, 碱熔, Pyrolysis, Pyrolysis furnace, Pyrolysis gas, Pyrolysis slag, Slag, Diode, Rare earth, Acid leaching, Alkali melting                                 |                                                                                        |                                  |
| <b>C. 相关文件</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                        |                                  |
| 类 型*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 引用文件, 必要时, 指明相关段落                                                                      | 相关的权利要求                          |
| PX                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | CN 111826177 A (北京工业大学 湖南顶立科技有限公司) 2020年 10月 27日 (2020 - 10 - 27)<br>说明书第5-22段, 说明书附图1 | 1-2                              |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | CN 111020239 A (中山大学) 2020年 4月 17日 (2020 - 04 - 17)<br>说明书第10-44段, 说明书附图1-2            | 1-2                              |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | CN 108878235 A (中国科学院城市环境研究所) 2018年 11月 23日 (2018 - 11 - 23)<br>说明书第5-11段, 说明书附图       | 1-2                              |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | CN 103937891 A (苏州大学) 2014年 7月 23日 (2014 - 07 - 23)<br>说明书第4-16段                       | 1-2                              |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | WO 2014020958 A1 (AJISAKA YASUO等) 2014年 2月 6日 (2014 - 02 - 06)<br>全文                   | 1-2                              |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | WO 2013090817 A1 (RENEWAL CORP) 2013年 6月 20日 (2013 - 06 - 20)<br>全文                    | 1-2                              |
| <input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                        |                                  |
| * 引用文件的具体类型:<br>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件<br>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利<br>“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)<br>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件<br>“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件<br>“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件<br>“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性<br>“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性<br>“&” 同族专利的文件 |                                                                                        |                                  |
| 国际检索实际完成的日期<br>2021年 11月 5日                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                        | 国际检索报告邮寄日期<br>2021年 12月 1日       |
| ISA/CN的名称和邮寄地址<br>中国国家知识产权局(ISA/CN)<br>中国 北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088<br>传真号 (86-10)62019451                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                        | 受权官员<br>李士晓<br>电话号码 010-62084099 |

国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2021/115976

| 检索报告引用的专利文件 |            |    | 公布日<br>(年/月/日) | 同族专利          | 公布日<br>(年/月/日)   |
|-------------|------------|----|----------------|---------------|------------------|
| CN          | 111826177  | A  | 2020年 10月 27日  | 无             |                  |
| CN          | 111020239  | A  | 2020年 4月 17日   | CN 111020239  | B 2021年 3月 30日   |
| CN          | 108878235  | A  | 2018年 11月 23日  | 无             |                  |
| CN          | 103937891  | A  | 2014年 7月 23日   | CN 103937891  | B 2015年 11月 4日   |
| WO          | 2014020958 | A1 | 2014年 2月 6日    | JP 2014029817 | A 2014年 2月 13日   |
| WO          | 2013090817 | A1 | 2013年 6月 20日   | US 2013156660 | A1 2013年 6月 20日  |
|             |            |    |                | US 2013309150 | A1 2013年 11月 21日 |
|             |            |    |                | US 8821817    | B2 2014年 9月 2日   |
|             |            |    |                | US 8524176    | B2 2013年 9月 3日   |