

Resource Recovery of Eu and Y from Fluorescent Powder of Spent Lamps

張宇鴻、李清華

E-mail: 381843@mail.dyu.edu.tw

ABSTRACT

The purpose of this study is to develop a recovery method for the recycling of rare earth metals europium and yttrium from spent fluorescent phosphor. The main processes involved in this study include the collection of spent fluorescent phosphors, content analysis, leaching, pH adjustment, crystallization, precipitation, replacement and other methods for europium, yttrium and aluminum. The content of Eu, Y and Al were 1,831 mg/kg, 27,502 mg/kg and 6,178 mg/kg respectively. In these samples the water content, ash content, combustible material and density was 0.01%, 99.99%, 0.01% and 2.58 g/cm³ respectively. The optimum leaching conditions for the leaching recovery of 100% Eu, 100% Y and 89.4% Al was determined to be 4N hydrochloric acid at 70°C for one hour with an initial solid-liquid ratio of 3g/50ml of the impregnated solution. A pH adjustment to 1.2 using sodium hydroxide was determined to be the most efficient for impregnation. Precipitation was used to remove europium and yttrium from solution as a precipitate. This precipitation concentrated europium and yttrium 19 and 17 fold respectively. After the removal of these precipitates aluminum can be removed from the solution as aluminum hydroxide by pH adjustment to 7.

Keywords : Spent fluorescent lamps、fluorescent powder、europium、yttrium、recovery

Table of Contents

封面內頁 簽名頁 中文摘要 iii ABSTRACT iv 誌謝 v 目錄 vi 圖目錄 x 表目錄 xiv 第一章 緒論 1 1.1 研究背景 1 1.2 研究目的 2
第二章 文獻回顧 4 2.1 螢光粉之種類 4 2.1.1 鹵磷酸鈣螢光粉 5 2.1.2 稀土三基色螢光粉 5 2.1.3 高壓汞燈用螢光粉 6 2.2 廢日光燈螢光粉回收效益 7 2.3 廢日光燈螢光粉相關回收之研究 7 2.4 鎘及鉍金屬的特性與用途 10 2.5 濕式冶煉法之介紹 12 2.5.1 預處理 13 2.5.2 浸漬溶蝕 14 2.5.3 固液分離 15 2.5.4 調整pH值 15 2.5.5 純化與回收 16 2.5.5.1 化學沉澱法 16 2.5.5.2 離子交換法 17 2.5.5.3 溶煤萃取法 18 2.5.5.4 金屬置換法 20 第三章 研究方法及設備 33 3.1 樣品收集 33 3.2 雜質去除 34 3.3 成份分析 34 3.3.1 ICP有價金屬全含量分析 34 3.3.2 比重分析 36 3.3.3 水份及灰份分析 37 3.4 廢日光燈螢光粉之浸漬溶蝕 38 3.5 pH值調整 39 3.6 沉澱法 39 3.7 置換法 40 3.8 晶析法 40 第四章 結果與討論 48 4.1 樣品收集與成分分析 48 4.1.1 篩分分析 48 4.1.2 金屬全含量分析 50 4.1.3 成份分析 51 4.1.4 比重分析 51 4.2 浸漬溶蝕 52 4.2.1 硝酸之浸漬溶蝕 52 4.2.2 硫酸之浸漬溶蝕 55 4.2.3 鹽酸之浸漬溶蝕 57 4.2.4 氫氧化鈉之浸漬溶蝕 59 4.2.5 1N硝酸之不同溫度及固液比選擇 62 4.2.5.1 1N硝酸於27 °C下不同固液比與時間之浸漬比較 62 4.2.5.2 1N硝酸於70 °C下不同固液比與時間之浸漬比較 64 4.2.6 4N鹽酸之不同溫度及固液比選擇 67 4.2.6.1 4N鹽酸於27 °C下不同固液比與時間之浸漬比較 67 4.2.6.2 4N鹽酸於70 °C下不同固液比與時間之浸漬比較 69 4.3 收集最佳浸漬液 72 4.4 沉澱回收之結果與討論 72 4.4.1 碳酸鈉(Na₂CO₃)沉澱 72 4.4.2 碳酸氫鈉 (NaHCO₃)沉澱 73 4.4.3 碳酸氫鉍(NH₄HCO₃)沉澱 74 4.5 置換法之結果與討論 75 4.6 晶析法之結果與討論 76 4.7 pH值調整之結果與討論 77 4.8 最佳廢日光燈螢光粉中鎘、鉍金屬回收處理流程 79 第五章 結論與建議 127 5.1 結論 127 5.2 建議 129 參考文獻 130

REFERENCES

1. 行政院環境保護署，廢照明光源回收清除處理體系宣導教材，2003年。
2. 行政院環境保護署: <http://www.epa.gov.tw/>，2012年3月8日。
3. 楊素華，螢光粉在發光上的應用，科學發展358期，2002年10月。
4. 維基百科，：
<https://zh.wikipedia.org/wiki/%E8%9E%A2%E5%85%89%E7%87%88>，2013年5月22日。
5. 互動百科，
<http://www.baik.com/wiki/%E8%8D%A7%E5%85%89%E7%B2%89>，2013年5月22日。
6. 阿里巴巴，
<http://detail.china.alibaba.com/offer/1070397441.html>，2013年5月23日。
7. 阿里巴巴，
<http://detail.china.alibaba.com/offer/1174857508.html>，2013年5月23日。
8. 稀有稀土，<http://www.grirem.com/products.asp?sortID=26>，2013年5月23日。
9. Corrosion source 網頁 <http://www.corrosionsource.com/FreeContent/1/Periodic%20Table>，2012年3月8日。
10. 蔡私龍、張永慶，映像管資源回收再利用之研究，大葉大學學士論文，民國88年1月。
11. 工業技術研究院工業材料研究所/兩岸鋼鐵材料智權產業科技會議，材料產業暨稀土材料發展研討會論文集，臺北/編者，民83。
12. 中國稀土在線網頁: <http://www.cre.net>，2013年5月23日。
13. 吳貴淇，電腦資訊產品廢棄物之資源化研究，私立中原大學碩士論文，民國92年6月。
14. 李清華等，廢日光燈資源再生處理技術評析，工業污染防治季刊，2001年4月，第78期，pp. 41-56。
15. 廢照明光源回收處理及再生利用，資源回收電子報 R-Paper，
<http://recycle.epa.gov.tw/epa/rpaper/9805/epaper98050104.html>，五月號，2009年。
16. 謝茵，螢光燈回收再利用相關專利簡介，中國照明電器，2012年，第12期，pp.21-22。
17. 梅光軍、解科峰、李剛，廢棄螢光燈無害化濃源化處置研究進展。
18. 塗雅潔，王霞輝，梅光

軍, 盧可哥, 翁孝卿, 從廢棄稀土螢光粉中萃取分離Y和Eu, 現代礦業, 2012年, 8期, pp.29-31. 19.De Michelis, I., Ferella, F., Varelli, E.F., Veglio, F., " Treatment of exhaust fluorescent lamps to recover yttrium: Experimental and process analyses ", Waste Management Journal, Volume 31, Issue 12, pp. 2559-2568, December 2011. 20.Xiahui Wang, Guangjun Mei, Cuiling Zhao, Yugang Lei, " Recovery of rare earths from Spent Fluorescent Lamps ", School of Resources and Environment Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070 21.稀有金屬編輯委員會編著, 稀有金屬手冊下冊, 冶金工業出版社, 1995. 22.蔡尚林, 自特殊鋼料的廢料中回收再生稀有金屬(鉬、鎢)化合物研究, 工研院能資所, 民國80年7月. 23.崔廣仁, 稀有金屬的選礦, 冶金工業出版社, 1995. 24.柯清水, 新世紀化工化學大辭典, 正文書局, 2000. 25.延陵化學元素志網頁: <http://www.ngensis.com> 26.稀有金屬選礦, 工業技術研究中心, 民國78年6月. 27.邱太銘, 何英礎, 濕式冶金技術在廢棄物回收之應用, 工業技術研究院, 民國79年4月. 28.提煉冶金概論講義, 成功大學資源工程學系, 蔡敏行, 民國91年1月表C012共21頁第9頁. 29.WebElementsTM Periodic table (professional edition)網頁: <http://www.webelements.com/webelements/index.html> 30.C.A.Morail, S.T.Ciminelli, " Recovery of europium by chemical reduction of a commercial solution of europium and Gadolinium chlorides ", Hydrometallurgy, 60,247-253,2001. 31.黎佩玲, 氧化鋅奈米粒子於紡織品之應用開發, 財團法人紡織產業綜合研究所. 32.學習加油站網頁 <http://content1.edu.tw/> 33.趙由才教授 博士生導師, 城浸—電解法從氧化鋅(礦、泥、塵、渣)中生產高純度金屬鋅粉, 同濟大學污染控制與資源化研究國家重點實驗室, 專利號:ZL0311674.3 34.樂頌光、魯君樂編著, 再生有色金屬生產, 中南工業大學出版社, 1997. 35.工業污染防治技術手冊之十, 工業廢水離子交換處理, 民國80年6月. 36.蕭孟官, 廢脫硝觸媒資源回收之研究, 大葉大學環境工程系碩士論文, 民國93年6月. 37.管郁中, 以離子交換法去除污泥中重金屬之研究, 私立大同大學專題報告, 民國92年11月. 38.葉敏行, 提煉冶金概論講義, 成功大學資源工程學系, 民國91年1月表C012共21頁第9頁. 39.吳其佑, 燃油飛灰中鈾、鎢浸漬液的溶媒萃取之研究, 成功大學碩士論文資源工程系, 民國90年7月. 40.何禮軒, PC88A 萃取數脂之合成與其在稀土分離之性能研究, 國立成功大學化學工程系碩士論文, 民國85年6月. 41.George Owusu, " Selective extraction of copper from acidic zinc sulfate leach solution using LIX622 ", Hydrometallurgy Vol.51, pp1-8,1999. 42.化學數據庫, <http://www.basechem.org/chemical/21077>, 2012年11月15日. 43.百度百科, <http://baike.baidu.com/view/2398061.htm>, 2012年11月15日. 44.維基百科, <http://zh.wikipedia.org/wiki/%E6%B0%AF%E5%8C%96%E9%93%9D>, 2012年11月15日. 45.廖小紅、田暉, 陰極射線管螢光粉回收利用現況及技術, 再生資源與循環經濟, 2010年6月, 第3卷, 第6期, pp.36-39 46.楊幼明, 鄧聲華, 謝芳, 從螢光粉廢料中提取稀土工藝研究, 有色金屬(冶煉部分), 2012年, 10期, pp.23-26 47.梅光軍, 雷玉剛, 謝科峰, 從廢棄螢光粉中回收稀土Y203的研究, 中國稀土資源綜合利用暨第五屆中國稀十學會地採選專業委員會第一次學術研討會論文集. 48.李洪枚, 用硫酸從廢舊稀土螢光粉中浸出稀土, 濕法冶金, 2010年, 3期, 29卷, pp.188-190. 49.Y.K. Agrawal, S.K. Menon, S. Sudhakar " Solvent extraction and separation of yttrium with dibenzo-18-crown-6 ", Separation and Purification Technology, Volume 24, pp.197-203,2001. 50.Mari E. de Vasconcellos, Carlos A. da S. Queiroz, Alc ' ?dio Abrao " Sequential separation of the yttrium—heavy rare earths by fractional hydroxide precipitation ", Journal of Alloys and Compounds, Volume 374, pp.405-407,2004 51.Carlos A. Morai, Virg? ' nia S.T. Ciminelli " Selection of solvent extraction reagent for the separation of europium(III) and gadolinium(III) ", Minerals Engineering, Volume20, pp.747-752. 52.M.Ochsenkiihn-Petropulu, Th. Lyberopulu, K.M. Ochsenkiihn, G. Parissakis, " Recovery of lanthanides and yttrium from red mud leaching ", Analytica Chimica Acta, Volume 319, pp.249-254,1996 53.Resende, L.V., Morais, C.A., " Study of the recovery of rare earth elements from computer monitor scraps – Leaching experiments ", Minerals Engineering Journal, , Volume 23, Issue 3, pp .277-280 , February 2010 54.Rabah, M.A. Rabah, " Recyclables recovery of europium and yttrium metals and some salts from spent fluorescent lamps ", Waste Management Journal, Volume 28, Issue 2, pp. 318-325, 2008.