

## بازیابی ایتريم و يوروپيم از پودر مورد استفاده در لامپ‌های فلورسنت

اکبر پارسی<sup>۱</sup>، محمدرضا خالصی<sup>۲</sup>، احمد خدادادی دربان<sup>۳</sup>

۱- کارشناسی ارشد، گروه فراوری مواد معدنی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران  
۲- دانشیار، گروه فراوری مواد معدنی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران  
۳- استاد، گروه فراوری مواد معدنی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران

(دریافت ۱۳۹۸/۱۱/۰۱، پذیرش ۱۳۹۹/۰۳/۳۱)

### چکیده

پودر فلورسنت تقریباً سه درصد وزنی لامپ‌های فلورسنت کم‌مصرف را تشکیل می‌دهد که بخش قابل توجهی از آن حاوی عناصر نادر خاکی باارزش مانند ایتريم و يوروپيم است. این لامپ‌ها بعد از مصرف بازیافت نمی‌شوند، در حالی که می‌توانند منبع مناسبی برای عناصر یاد شده باشند. در این تحقیق، شناخت بهتر فرآیند انحلال و رسوب‌دهی ایتريم و يوروپيم به وسیله اسید کلریدریک و اسید اگزالیک و یافتن شرایط عملیاتی بهینه هدف‌گذاری شد. با اندازه‌گیری تغییرات pH، دما، زمان، غلظت اسید و نسبت جامد به مایع مناسب جهت دستیابی به بهترین شرایط لیچینگ تعیین شد. همچنین در بخش رسوب‌دهی، اثر شستشوی ژل هیدروکسید ایتريم و يوروپيم در افزایش خلوص محصول بررسی گردید. بهترین شرایط لیچینگ به وسیله اسید کلریدریک در دمای ۷۵ درجه سانتی‌گراد، زمان حداقل ۳۰ دقیقه و نسبت ۱۵ گرم در لیتر در محلول اسید با غلظت ۰/۳ مولار به دست آمد. حداکثر تولید ژل هیدروکسید و رسوب اگزالات ایتريم و يوروپيم در pH=۷ امکان‌پذیر شد و میزان ۱/۳ گرم اسید اگزالیک برای ۵ گرم خوراک پودر فلورسنت کافی بود. شستشوی ژل هیدروکسید ایتريم با آب مقطر خلوص محصول را به مقدار بیش از ۹۷٪ برای مجموع ایتريم و يوروپيم افزایش داد، در حالی که ۹۷ درصد يوروپيم و ۹۹ درصد ایتريم خوراک در محصول بازیابی شده بود.

### کلمات کلیدی

ایتريم، يوروپيم، اسید کلریدریک، اسید اگزالیک، پودر فلورسنت.

## ۱- مقدمه

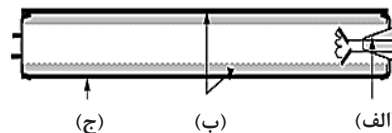
هنگامی که این نوع لامپها به پایان عمر خود می‌رسند به عنوان زباله دور ریخته می‌شوند. بسیاری از لامپهای فلورسنت حاوی غلظت بالای جیوه هستند و در هنگام دفع، خصوصیات سمی از بین نمی‌روند [۵]. با توجه به کنوانسیون میناماتا در مورد جیوه<sup>۶</sup> که در سال ۱۳۹۴ مورد تصویب مجلس شورای اسلامی هم قرار گرفته است باید از انتشار و رهاسازی جیوه و ترکیبات جیوه از منابع انسان‌ساز آن جلوگیری کرد [۶، ۷]. با توجه به الزام قانونی برای جدایش جیوه و انهدام هزینه‌بر این لامپها، می‌توان بعد از جدایش جیوه با بازیابی عناصر ارزشمند نادر خاکی از این نوع لامپها هزینه‌های حاصل از دفع ایمن جیوه را جبران کرد. این در حالی است که بر اساس گزارش‌های سالیانه کمیسیون اروپا در مورد مواد اولیه باارزش مصرفی، عناصر نادر خاکی جزو بیست‌وشش ماده خام حیاتی<sup>۷</sup> محسوب می‌شوند [۸]، بنابراین تهیه عناصر نادر خاکی از هر منبعی می‌تواند ارزشمند باشد.

ایتیریم جزو عناصر نادر خاکی سنگین<sup>۸</sup> طبقه‌بندی می‌شود [۹]. در طبیعت بیشترین تمرکز ایتیریم در کانی فسفات زنونتیم<sup>۹</sup> و به صورت ارتو فسفات ایتیریم<sup>۱۰</sup> است [۱۰]. فرآیند لیچینگ کانه حاوی عناصر نادر خاکی به وسیله اسیدهای معدنی (نیتریک، هیدروکلریک و سولفوریک) توسط محققان بررسی شده است [۱۱]. جدایش ایتیریم از محلول لیچ به وسیله فرآیندهای استخراج با حلال آلی، تعویض یونی، غشا تبادل یونی و ترسیب مورد آزمایش قرار گرفته است [۱۵-۱۲]. روش‌های لیچینگ و رسوب‌دهی برای انحلال و استحصال عناصر نادر خاکی از منابع ثانویه تقریباً مشابه بازیابی عناصر نادر از کانه استخراجی از معادن است [۱۶، ۱۷].

تاکاهاشی<sup>۱۱</sup> و همکاران مطالعاتی در مورد جداسازی هیدرومتالورژیکی و بازیابی عناصر نادر خاکی از پودر فسفرهای موجود در ضایعات لامپ فلورسنت انجام دادند که روش نهایی آنها شامل دو مرحله لیچینگ به وسیله اسیدسولفوریک و اسیدکلریدریک و سپس رسوب‌دهی با اگزالات بود (شکل ۲) [۱۸].

دی‌میچلیس<sup>۱۲</sup> در تحقیقات خود چندین نوع اسید را برای لیچینگ مقایسه کرد و سپس ایتیریم را با رسوب دهی به وسیله اسید اگزالیک بازیابی کرد. او دریافت که اسید نیتریک با وجود بازیابی ایتیریم، بخارهای سمی مونواکسید و دی‌اکسید نیتروژن تولید می‌کند. او نشان داد که فرآیند انحلال با اسید کلریدریک بهتر از اسید سولفوریک عمل می‌کند (استخراج بیش از ۸۰٪ از ایتیریم)؛ و مقدار بیشتری از ایتیریم بازیابی

لامپهای فلورسنت کم‌مصرف کاربرد بسیار بالایی در دو دهه اخیر در کشور داشته‌اند. بر اساس آمار وزارت صنعت، معدن و تجارت تنها در سال ۱۳۸۹ حدود صد و سه میلیون لامپ فلورسنت در کشور توزیع شده که ۵۰٪ آن از نوع کم‌مصرف بوده است [۱]. شکل ۱ ساختار یک لامپ فلورسنت معمولی را نشان می‌دهد. این لامپ از یک لوله شیشه‌ای نازک و شفاف ساخته شده است. یک لایه پودر فلورسنت سطح داخلی لوله را برای ایجاد نوردهی<sup>۱</sup> پوشش می‌دهد. هر دو انتهای لوله حاوی دو سیم‌پیچ تنگستن است. هوای داخل لوله با گازهای نجیب<sup>۲</sup> و بخار جیوه جایگزین می‌شود [۲].



شکل ۱: ساختار لامپ فلورسنت. الف) سیم‌پیچ تنگستن، ب) پودر فلورسنت، ج) لوله شیشه‌ای

پودر فلورسنت تقریباً ۳ درصد وزنی یک لامپ فلورسنت کم‌مصرف (CFL)<sup>۳</sup> را تشکیل می‌دهد و حاوی عناصر نادر خاکی ایتیریم، یوروپیم، سریم، تربیم و لانتانیم<sup>۴</sup> است [۳]. این پودر ترکیبی از سه جزء به نام‌های فسفر قرمز، سبز و آبی است. این سه نوع فسفر مواد شیمیایی هستند که توانایی تولید نورهای سبز، آبی و قرمز را دارند. فسفر قرمز به همراه فسفر آبی و سبز ترکیبی به نام پودر تری باند (تری فسفر) تشکیل می‌دهند که در لامپ برای تولید نور مرئی استفاده می‌شود. در جدول ۱ ترکیب رایج مورد استفاده در پودر لامپهای کم‌مصرف نشان داده شده است. قسمت اعظم پودر فلورسنت حاوی فسفر قرمز است که در واقع همان اکسید ایتیریم است که برای بهینه‌سازی انتشار نور قرمز مقدار کمتر از ۵ درصد یوروپیم در آن دوپ<sup>۵</sup> شده است [۴].

جدول ۱: ترکیب موجود در پودر فسفر لامپهای کم‌مصرف [۳]

فسفر قرمز	$Y_2O_3:Eu^{3+}$
فسفر سبز	$CeMgAl_{11}O_{19}:Tb^{3+}$ $LaPO_4:Ce^{3+},Tb^{3+}$
فسفر آبی	$BaMgAl_{11}O_{17}:Eu^{2+}$ $(Sr, Ca, Ba)_{10}(PO_4)_6Cl_2:Eu^{3+}$

برای تحقیق بر روی قابلیت بازیابی عناصر نادر خاکی قبلا نیز توسط محققان دیگر گزارش شده است [۲۴].

## ۲- مواد، تجهیزات و روش آزمایش‌ها

### ۲-۱- معرفی نمونه

پودر فلورسنت از کارخانه افروغ مشهد تهیه و برای آنالیز این پودر از دستگاه آنالیز فلورسانس اشعه ایکس (XRF) مدل PW2404 دانشگاه تربیت مدرس استفاده شد (جدول ۲). همچنین در مقادیر کمتر از ۱۰۰۰ ppm از طیف‌سنجی نشر اتمی پلاسما (ICP-AES) متعلق به پژوهشکده علوم و فنون هسته‌ای تهران استفاده شد.

جدول ۲: آنالیز اولیه خوراک مورد استفاده در آزمایش‌ها

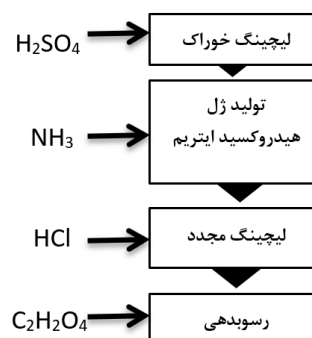
Y	Ce	Tb	نوع ماده
۶۳٫۵	۶۶۹۵	۲٫۰۱۲	(/.)
Eu	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	نوع ماده
۷٫۸۵	۱٫۵۱	۱۸٫۱	(/.)

### ۲-۲- روش آزمایش‌ها

روش تحقیق و اهدافی که در هر مرحله مد نظر بوده است در شکل ۳ به اختصار نشان داده شده است. شیوه آزمایش به این شکل بود که برای هر آزمایش ابتدا محلول با مولاریته مشخص ساخته و سپس جامد (پودر فلورسنت) به آن افزوده شد؛ و در انتهای آزمایش‌ها میزان بازیابی وزنی و pH نهایی محلول محاسبه گردید. با انجام مطالعات اولیه، محدوده‌های پایداری، دما و غلظت‌های مناسب پیش‌بینی شد و در آزمایش‌های لیچینگ مورد استفاده قرار گرفت، سپس رسوب‌دهی عناصر حل شده مورد بررسی قرار گرفت و اثر شستشوی ژل بررسی شد.

### ۲-۲-۱- لیچینگ اسیدی

برای تعیین پارامترهای موثر بر لیچینگ، آزمون‌های اولیه بر اساس محاسبه بازیابی وزنی فرآیند لیچینگ به وسیله اسید کلریدریک انجام شد. با توجه به درصد بالای ایتريم در خوراک، بازیابی وزنی می‌تواند میزان لیچینگ و نقش پارامترها در آن را نشان دهد. در مرحله بعد تاثیر چهار پارامتر غلظت اسید، دما، زمان، نسبت جامد به مایع و اثر pH مورد بررسی کامل قرار گرفت (جدول ۳).

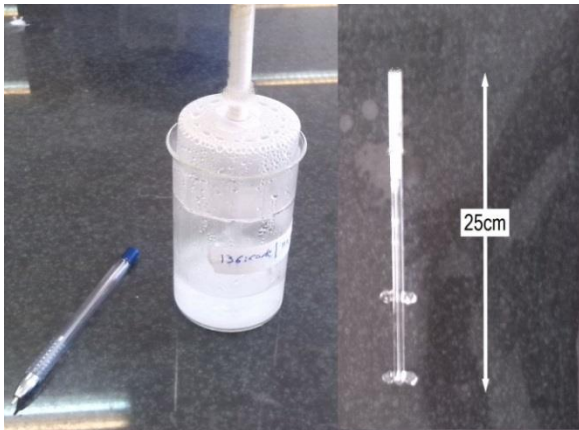


شکل ۲: فرآیند پیشنهادی تاکاهاشی و همکاران [۱۸]

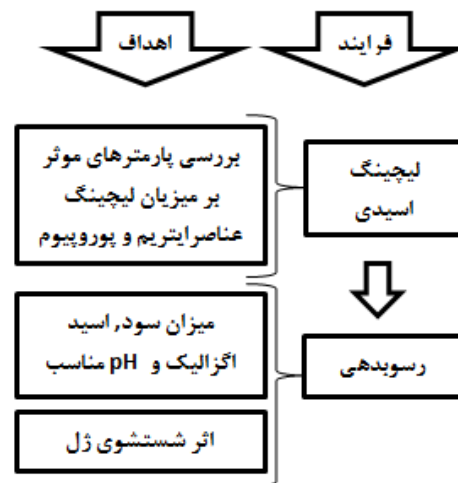
می‌شود (حدود ۵٪ بیشتر)؛ اما مزیت اسید سولفوریک کاهش ناخالصی‌های کلسیم، سرب و باریم در مرحله رسوب‌دهی است [۱۹]. هانگ<sup>۱۳</sup> در ادامه کارهای دی‌میچلیس پارامترهای موثر در لیچینگ فسفر قرمز به وسیله اسیدهای سولفوریک، نیتریک و کلریدریک را بررسی کرد. بهترین شرایط لیچینگ با اسید کلریدریک در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد، زمان حداقل ۳۰ دقیقه و نسبت ۱۰ به ۱ مایع به جامد به دست آمد [۲۰].

با توجه به محدود بودن تحقیقات قبلی در زمینه استحصال عناصر نادر خاکی از پودر لامپ‌های فلورسنت، شرایط عملیاتی بهینه و میزان حداکثر بازیابی و خلوص ممکن در مطالعات قبلی مشخص نبود. در این تحقیق تلاش شد تا بهترین دما با صرف کمترین انرژی تعیین شود. به علاوه تلاش شد با بررسی محدوده‌های پایداری یون‌های ایتريم، یوروییوم و هیدروکسیدهای آنها و نیز با بررسی تغییرات pH در طول آزمایش‌های لیچینگ، پارامترهای عملیاتی مناسب لیچینگ تعیین گردد. به علاوه، در بحث رسوب‌دهی که در تحقیقات گذشته تمرکز کمتری بر روی آن وجود داشت، علاوه بر تعیین مقادیر لازم معرف‌های شیمیایی، به بررسی اثر شستشوی ژل در افزایش عیار پرداخته شد.

لازم به ذکر است که برای بازیابی پودر فسفر از لامپ‌های فلورسنت و سپس بازیابی عناصر نادر خاکی از این پودر، نیاز به بیش از ۳۰۰۰ عدد لامپ فلورسنت مستعمل است [۲۱] و تهیه آن در این فاز تحقیقاتی میسر و اقتصادی نبود. لکن در صورتی که تحقیقات گذشته و این تحقیق امکان تجاری‌سازی پیدا کنند، جمع‌آوری و تهیه این پودر از لامپ‌های مستعمل کاملاً امکان‌پذیر است، چرا که به دلیل وجود جیوه و بنابر ضوابط محیط زیستی این لامپ‌ها در حال حاضر جمع‌آوری و انهدام امن می‌شوند [۲۲، ۲۳]. استفاده مستقیم از پودر فسفر



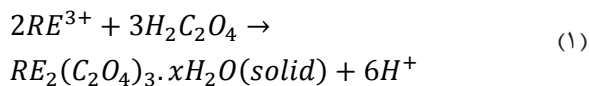
شکل ۴: سمت راست پروانه همزن از جنس شیشه و سمت چپ محفظه طراحی شده برای انجام آزمایش‌های لیچینگ



شکل ۳: نحوه و ترتیب آزمایش‌ها و اهداف مورد نظر

#### ۲-۲-۲- رسوبدهی

شکل ۵ روند کلی کارهای انجام شده در رسوبدهی را نشان می‌دهد. در ابتدا با تغییر pH ژل هیدروکسید ایتريم تولید شد، سپس اسید اگزالیک برای رسوبدهی استفاده گردید. این اسید طبق واکنش ۱ عناصر نادر خاکی را از فاز محلول خارج می‌کند [۲۵]. از ویژگی‌های مهم اسید اگزالیک آن است که فقط عناصر نادر خاکی را رسوب می‌دهد و باعث جدایش بقیه عناصر (آلومینیم، کلسیم، منگنز و نظایر آن) از آن می‌شود [۲۶].



برای تعیین میزان مصرف بهینه هیدروکسید سدیم و pH مناسب، با وارد کردن محلول دو مولار سود سوزآور به میزان یک‌دهم سی‌سی در هر مرحله تغییرات تدریجی pH مورد بررسی قرار گرفت. همچنین به علت تولید یون هیدروژن در واکنش ۱، برای بررسی pH تغییرات افزودن تدریجی اسید اگزالیک به سیستم تحقیق شد.

در بخش دیگر، اثر تعویض محلول شفاف بر روی ژل هیدروکسید ایتريم با آب مقطر مورد ارزیابی قرار گرفت. تمرکز آزمایش‌ها بر روی تغییرات بازیابی و عیار محصول بود. برای انجام آزمایش ابتدا یک محلول لیچ با ۶۳٪ بازیابی وزنی تهیه شد. سپس با تغییر pH، ژل تولید و به دو قسمت مساوی تقسیم شد. یکی از محلول‌ها به روش معمول رسوبدهی شد (به عنوان شاهد) و دومی با دستگاه سانتریفوژ بخش مایع

#### جدول ۳: روند بررسی هر یک از پارامترها

تعداد آزمون	شرایط (آزمون‌ها در حالت لیچینگ)	عامل
۶	بررسی غلظت اسید از ۰.۱۵ تا ۰.۶ مول در لیتر S/L: 15g/L, T: 80°C, t: 4h	غلظت اسید
۸	بررسی دمای ۲۵ تا ۹۰ درجه سانتی‌گراد HCl: 0.23M, S/L: 15g/L, t: 4h	دما
۷	بررسی زمان ۵ تا ۲۴۰ دقیقه HCl: 0.23, M, S/L: 15g/150g/L, T: 80°C	زمان
۴	بررسی جامد به مایع از ۵ تا ۴۵ گرم در لیتر HCl: 0.3M, t: 4h, T: 80°C	نسبت جامد به مایع
۲۵	تغییرات pH در هر آزمون بررسی شد.	pH

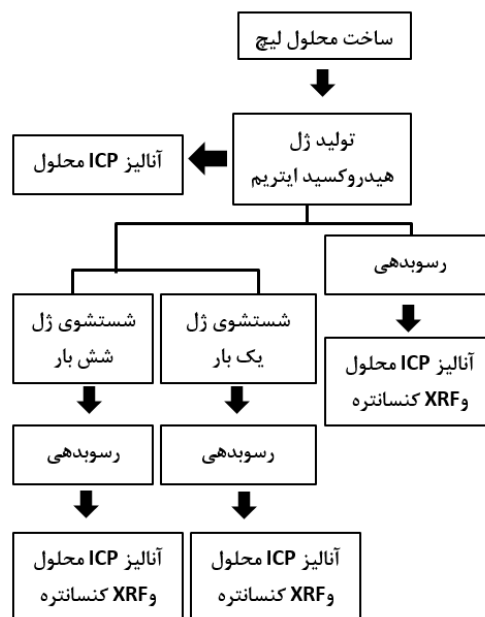
دستگاه بن ماری برای تولید گرمای یکنواخت در آزمایش‌ها به کار رفت؛ و به دلیل وزن کم خوراک مورد استفاده (۱ تا ۳ گرم) در هر آزمایش از یک بشر ۲۰۰ سی‌سی استفاده شد. با توجه به انجام برخی آزمایش‌ها در دما و زمان نسبتاً زیاد با طراحی یک درپوش از جنس پروپیلن با خاصیت ارتجاعی شرایط فرار بخار به حداقل رسید. همچنین به دلیل استفاده از اسید کلریدریک در لیچینگ از پروانه همزن شیشه‌ای استفاده شد (شکل ۴). اسید کلریدریک و اسید اگزالیک مورد استفاده به ترتیب از برند دکتر مجللی و مرک استفاده گردید.

غلظت اسید قوی HCl از حدود دو دهم مولار به سه دهم مولار میزان غلظت یون هیدروژن از ۰٫۲ به ۰٫۳ مولار افزایش می‌یابد (معادله ۳). در صورتی که برای تغییر pH از ۶ به ۲ تنها به میزان کمی از یون هیدروژن احتیاج است (معادله ۴)، بنابراین وجود میزان زیادی از یون هیدروژن در محیط باعث می‌شود که pH در مقادیر پایین قرار گیرد (شکل ۶).

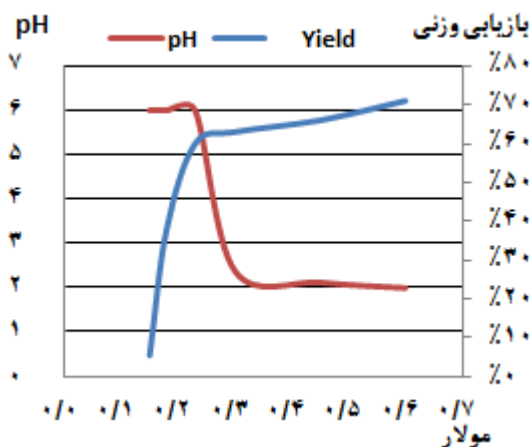
$$[H^+] = M \times (\alpha = 1) \rightarrow \quad (3)$$

$$\begin{cases} M = 0.2 \rightarrow [H^+] = 0.2M \\ M = 0.3 \rightarrow [H^+] = 0.3M \\ pH = 2 \rightarrow [H^+] = 10^{-2}M \\ pH = 6 \rightarrow [H^+] = 10^{-6}M \end{cases} \quad (4)$$

$$10^{-2}M - 10^{-6}M \cong 0.009M$$



شکل ۵: روند کلی رسوبدهی



شکل ۶: تاثیر غلظت اسید بر لیچینگ وزنی (تعداد ۶ آزمایش با شرایط جدول ۳)

**اثر زمان:** نتایج شکل ۷ نشان می‌دهد که خیلی سریع در اولین ۳۰ دقیقه بیش از ۶۰ درصد خوراک حل شد و بعد از آن در یک حالت پایدار قرار گرفت. با مقایسه نمودار بازیابی با تغییرات میزان اسیدیته محلول فرآیند لیچینگ دو بخش وجود خواهد داشت.

**الف- ۳۰ دقیقه اولیه واکنش که با گذشت زمان میزان بازیابی هم افزایش می‌یابد.**

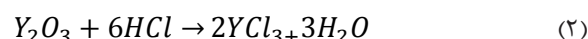
**ب- بعد از ۳۰ دقیقه از شروع فرآیند تغییرات میزان بازیابی و pH متوقف می‌شود که علت آن اتمام فسفر قرمز در محیط است.**

آن گرفته شد و معادل آن آب مقطر اضافه و به روش قبل رسوبدهی گردید. در یک آزمایش دیگر تعداد دفعات شستشو بر کاهش ناخالصی‌ها مورد بررسی قرار گرفت. آزمایش شستشو با شش بار تکرار انجام شد و نتایج سه حالت باهم مقایسه گردید. برای این آزمایش‌ها آب مقطر از دستگاه تولید آب مقطر آزمایشگاهی GFL 2104 استفاده شد و سود سوزآور متعلق به شرکت فولک<sup>۱۴</sup> بود. در بازیابی وزنی ترازوی دقیق آزمایشگاهی (دقت یک صدم گرم) به کار رفت.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- عوامل موثر بر لیچینگ

**اثر غلظت اسید:** فرآیند لیچینگ شیمیایی اکسید ایتریم به عنوان یک اکسید فلزی با اسید کلریدریک از نوع خنثی‌سازی<sup>۱۵</sup> یا تولید آب است [۲۷]، بنابراین واکنش مورد انتظار بین اکسید ایتریم با اسید کلریدریک، به فرم زیر است [۲۸] (واکنش ۲):



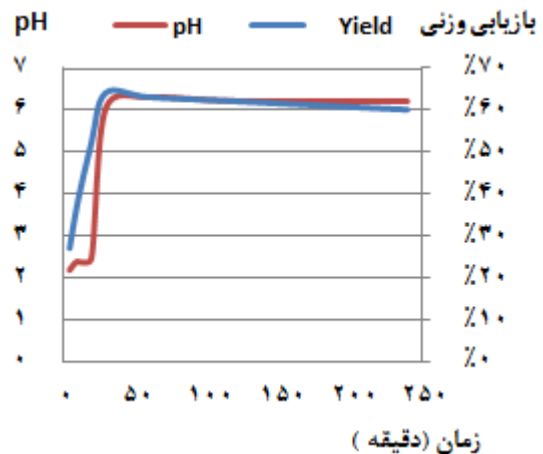
واکنش ۲ بیانگر آن است که هر مول اکسید ایتریم توانایی خنثی‌سازی شش مول اسید کلریدریک را دارد، بنابراین در شرایط آزمایش در غلظت دو دهم مولار اسید به علت مصرف زیاد یون هیدروژن، pH به محدوده ۶ می‌رسد؛ اما با افزایش

$$\text{الف-} \frac{\text{نسبت جامد به مایع}}{\text{غلظت اسید}} > 50 \frac{g/L}{M}$$

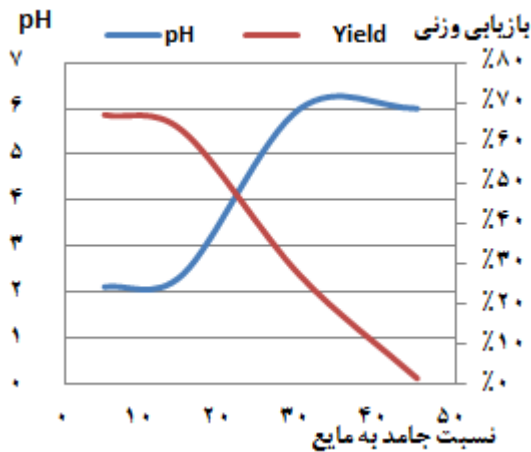
در حالتی که نسبت جامد به مایع در محدوده ۱۵ تا ۴۵ گرم در لیتر قرار گیرد لیچینگ انجام می‌گردد ولی به علت ناکافی بودن غلظت یون هیدروژن، میزان انحلال اکسید ایتیریم کم است و باعث افزایش pH محیط می‌گردد.

$$\text{ب-} \frac{\text{نسبت جامد به مایع}}{\text{غلظت اسید}} \leq 50 \frac{g/L}{M}$$

در این حالت میزان غلظت یون هیدروژن برای لیچینگ اکسید ایتیریم کفایت می‌کند؛ و pH محیط در محدوده ۲ باقی می‌ماند.



شکل ۷: تاثیر زمان بر لیچینگ وزنی (تعداد ۷ آزمایش با شرایط جدول ۳)



شکل ۹: تاثیر نسبت جامد به مایع (تعداد ۴ آزمایش با شرایط جدول ۳)

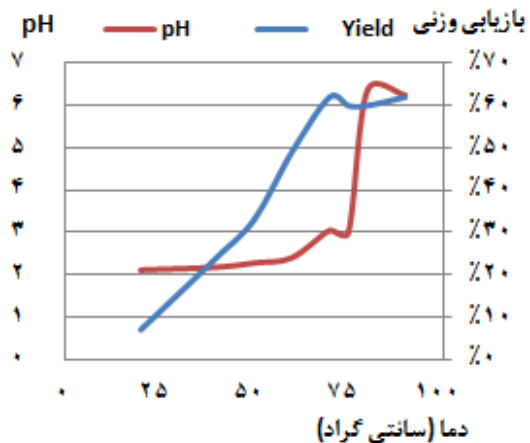
### ۳-۲- بهینه‌سازی رسوبدهی

pH مناسب برای تولید ژل هیدروکسید ایتیریم: با توجه به معادله ۵، در فاز اسیدی و در pH پایین برای افزایش عددی pH میزان بسیار بیشتری از هیدروکسید نیاز است تا pH بالاتر:

$$pH = -\text{Log}_{10}[H^+] \quad (5)$$

اما نتایج حاصل از اضافه کردن تدریجی سود سوزآور دو مولار به محلول لیچ بیانگر آن است که میزان مصرف هیدروکسید سدیم محلول برای افزایش pH از ۶٫۳۳ تا ۷ بیش از ۴ برابر میزان سود مصرفی در pH کمتر از ۳ است

اثر دما: نتایج شکل ۸ نشان می‌دهد که تا دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد با توجه به میزان پایین pH فرآیند لیچینگ در محدوده پایداری یون ایتیریم است و با افزایش دما به علت مصرف اسید، pH به محدوده خارج از پایداری یون ایتیریم در محلول می‌رود.



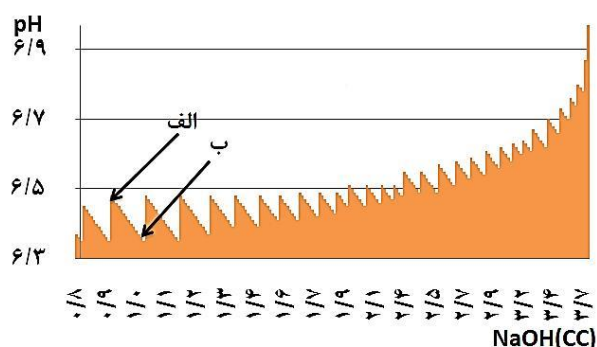
شکل ۸: تاثیر دما در لیچینگ وزنی (تعداد ۸ آزمایش با شرایط جدول ۳)

اثر نسبت جامد به مایع: به طور کلی اکسید فلزات ماهیت قلیایی دارند [۲۷]، بنابراین با افزایش میزان وزنی اکسید فلز که وارد محلول اسیدی می‌شود، به علت مصرف یون هیدروژن میزان pH افزایش می‌یابد. در شکل ۹ تغییرات pH نشان‌دهنده دو بخش متفاوت است:



جدول ۴: تاثیر اضافه کردن (cc) ۵/۵ هیدروکسید دو مولار بر pH محلول لیچ به صورت تدریجی و در مقادیر یکسان (cc) ۰/۱

NaOH (cc)	pH	NaOH (cc)	pH	NaOH (cc)	pH	NaOH (cc)	pH
۰	۱/۸	۱/۴	۶/۴	۲/۸	۶/۶	۴/۲	۱۰
۰/۱	۱/۸	۱/۵	۶/۴	۲/۹	۶/۶	۴/۳	۱۰/۴
۰/۲	۱/۹	۱/۶	۶/۴	۳	۶/۶	۴/۴	۱۰/۶
۰/۳	۱/۹	۱/۷	۶/۵	۳/۱	۶/۶	۴/۵	۱۰/۸
۰/۴	۲	۱/۸	۶/۵	۳/۲	۶/۶	۴/۶	۱۰/۹
۰/۵	۲/۳	۱/۹	۶/۵	۳/۳	۶/۷	۴/۷	۱۱
۰/۶	۲/۵	۲	۶/۵	۳/۴	۶/۷	۴/۸	۱۱/۱
۰/۷	۲/۸	۲/۱	۶/۵	۳/۵	۶/۷	۴/۹	۱۱/۲
۰/۸	۶/۴	۲/۲	۶/۵	۳/۶	۶/۸	۵	۱۱/۲
۰/۹	۶/۴	۲/۳	۶/۵	۳/۷	۶/۸	۵/۱	۱۱/۳
۱	۶/۴	۲/۴	۶/۵	۳/۸	۶/۹	۵/۲	۱۱/۳
۱/۱	۶/۴	۲/۵	۶/۵	۳/۹	۷	۵/۳	۱۱/۳
۱/۲	۶/۴	۲/۶	۶/۵	۴	۸/۵	۵/۴	۱۱/۴
۱/۳	۶/۴	۲/۷	۶/۶	۴/۱	۹/۵	۵/۵	۱۱/۴



شکل ۱۰: تغییرات تدریجی pH با گذشت زمان با اضافه کردن ۰/۱ سی سی هیدروکسید سدیم دو مولار بر روی محلول لیچ شده؛ الف) pH محلول وقتی یک‌دهم سی سی سود به سیستم اضافه شود، ب) pH نهایی محلول با گذشت زمان

جدول ۵: میزان ایتریم باقی‌مانده در پساب بعد از تولید ژل هیدروکسید ایتریم در pH=۷

واحد	نتیجه	موضوع آزمون
mg/L	۲/۱	Y
mg/L	۰/۱ <	Eu

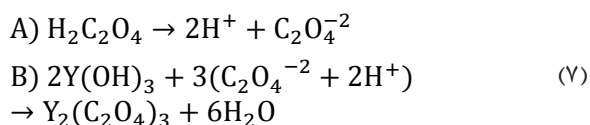
(جدول ۴). با بررسی مجدد تغییرات pH در فاصله ۶/۳۳ تا ۷ مشخص شد با اضافه کردن ۰/۱ سی سی از محلول سود سوزآور pH ابتدا در بازه کوچکی به سرعت افزایش می‌یابد ولی دوباره به مقدار اولیه آن برمی‌گردد (شکل ۱۰). علت این نوع تغییرات مصرف هیدروکسید برای تولید بلور هیدروکسید ایتریم است که به علت رشد سریع به حالت ناقص تولید می‌شود (واکنش ۶) و در نهایت حالت ژله‌ای سفیدرنگ به خود می‌گیرد (شکل ۱۱).

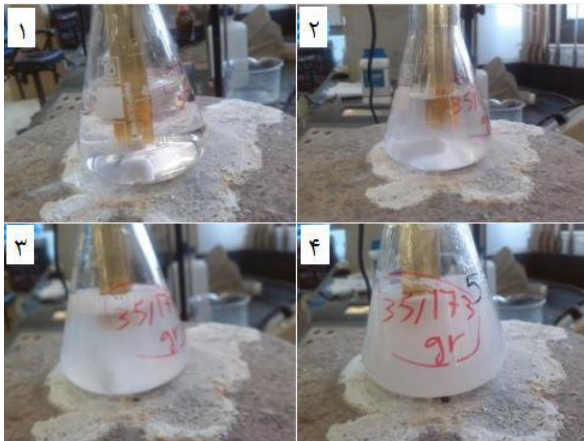


همچنین آنالیز ICP از پساب باقی‌مانده بر روی ژل نشان‌دهنده وجود مقدار بسیار کم از ایتریم و یوروپیم در pH=۷ است (جدول ۵)، بنابراین می‌توان گفت pH=۷ برای تولید ژل مناسب است.

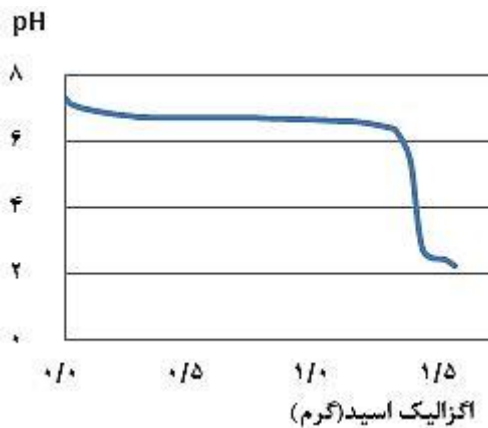
میزان اسید اگزالیک و pH مناسب برای رسوب‌دهی:

اسید اگزالیک در محلول به اگزالات و یون هیدروژن تبدیل می‌شود و بخش اگزالات آن با ایتریم واکنش داده کنسانتره اگزالات به صورت رسوب تولید می‌گردد (واکنش ۷).





شکل ۱۱: تاثیر افزایش pH بر روی محلول لیچ شده، (۱) pH=۲٫۴، (۲) pH=۶٫۶، (۳) pH=۸، (۴) pH=۱۰



شکل ۱۲: منحنی تغییرات pH محلول حاوی ژل در اثر اضافه کردن تدریجی ۱/۵ گرم اسید اگزالیک



شکل ۱۳: تاثیر ظاهری جابه‌جایی بخش مایع با آب مقطر، سمت راست ژل در محلول لیچینگ که فقط تغییر pH داده شده است و سمت چپ ژل در آب مقطر

نمودار pH حاصل از اضافه کردن تدریجی اسید اگزالیک به سیستم دارای دو بخش اساسی است (شکل ۱۲):

الف- تغییرات pH با اضافه کردن تدریجی حدود ۱٫۳ گرم اسید اگزالیک به محلول: در این بخش با توجه به واکنش یون هیدروژن تولیدی به وسیله اسید اگزالیک با هیدروکسید ایتیریم موجود در ژل میزان pH محلول تقریباً ثابت است (معادله ۷).  
ب- تغییرات pH در محدوده اضافه کردن مقادیر بیشتر از ۱٫۳ گرم اسید اگزالیک: کاهش ناگهانی pH نشان‌دهنده اتمام واکنش اگزالات با هیدروکسید ایتیریم است و یون هیدروژن تولیدی در محلول باقی‌مانده محیط را اسیدی می‌کند.

نتایج بیانگر آن است که میزان ۱٫۳ گرم اسید اگزالیک برای ۵ گرم خوراک پودر فلورسنت کافی است؛ و با رسیدن به pH=۷ فرآیند رسوب‌دهی پایان می‌پذیرد.

**pH مناسب برای شستشوی ژل: هیدروکسید ایتیریم**  
در pH بالاتر از ۷ پایدار است. همچنین بهترین pH برای تولید ژل هیدروکسید ایتیریم و رسوب‌دهی کنسانتره اگزالات در محدود pH خنثی است (جدول ۵ و شکل ۱۲)، بنابراین می‌توان با شستشوی ژل هیدروکسید ایتیریم به وسیله آب مقطر عیار محصول را افزایش داد. همچنین با تعویض محلول لیچ با آب مقطر مشخص شد ژل هیدروکسید ایتیریم در محیط جدید خیلی سریع متمرکز می‌شود و شستشوی چندباره آن به راحتی امکان‌پذیر است (شکل ۱۳). با توجه به اندازه بزرگ بلورهای ناقص ژل هیدروکسید ایتیریم می‌توان یون‌ها و ذرات دیگر را از آن جدا کرد.

ناخالصی‌ها موجود در محلول سه نوع‌اند:

الف- یون‌های موجود در محلول که با تعویض محلول می‌توان به راحتی آن‌ها را حذف کرد.

ب- ذراتی که بدون واکنش از خوراک به دلیل فیلترینگ نامناسب وارد این بخش شده‌اند. این ذرات را می‌توان با هم زدن و شستشو جدا کرد.

پ- ذراتی که به صورت ناخواسته وارد محیط شده‌اند.

**تاثیر تعویض محلول لیچ با آب مقطر بر بازیابی: آنالیز**  
ICP بیانگر آن است که در حالتی که آب مقطر اضافه شده است، میزان بیشتری از عناصر نادر خاکی رسوب داده شده و بنابراین میزان کمتری از ایتیریم و یوروپیم در پساب باقی‌مانده است. این بیانگر آن است که با جدا کردن پساب و استفاده از آب مقطر، اسید اگزالیک میزان بیشتری از ایتیریم و یوروپیم را رسوب می‌دهد (جدول ۶).



## ۴- نتیجه‌گیری

بهترین شرایط لیچینگ به وسیله اسیدکلریدریک در دمای ۷۵ درجه سانتی‌گراد، زمان حداقل ۳۰ دقیقه و نسبت ۱۵ گرم در لیتر از اسید با غلظت ۰٫۳ مول و میزان ۱٫۳ گرم اسید اگزالیک برای ۵ گرم خوراک پودر فلورسنت به دست آمد. حداکثر تولید ژل هیدروکسید و رسوب اگزالات ایتیریم و یوروپیم در  $\text{pH}=7$  امکان‌پذیر بود، بنابراین شستشوی ژل با آب مقطر، خلوص مجموع ایتیریم و یوروپیم را به مقدار بیش از ۹۷٪ افزایش داد که از تمام موارد گزارش شده قبلی بالاتر است. علاوه بر خلوص بالای محصول، بازیابی ۹۷ و ۹۹ درصدی برای به ترتیب یوروپیم و ایتیریم حاصل شد. هم در دنیا و هم اخیراً در ایران تجهیزات و امکانات جمع‌آوری و انهدام ایمن (از نظر جیوه) لامپ‌های فلورسنت وجود دارد. لکن تاکنون انهدام این لامپ‌ها صرفاً از منظر محیط زیستی و جهت بازیابی عنصر خطرناک جیوه مد نظر بوده و بازیابی عناصر نادر موجود در پودر فسفر مورد هدف نبوده است، در حالی که تحقیقاتی در این زمینه و از جمله تحقیق حاضر انجام شده است. امید است که نتیجه این تحقیقات به تجاری‌سازی بیانجامد.

## ۵- مراجع

- [۱] سازمان بهره‌وری انرژی ایران؛ ۱۳۸۹؛ "پروژه امکان‌سنجی بازیافت انواع لامپ مصرفی". برآورد حجم لامپ‌های بازیافتی در ایران، گزارش قسمت اول بند ۴ شرح خدمات، بخش ششم، ص ۸۵-۸۳.
- [2] Rabah, M. A. (2008). "Recyclables recovery of europium and yttrium metals and some salts from spent fluorescent lamps". *Waste Management*, 28(2): 318-325.
- [3] Binnemans, K., and Jones, P. T. (2014). "Perspectives for the recovery of rare earths from end-of-life fluorescent lamps". *Journal of Rare Earths*, 32(3): 195-200
- [4] Srinivasan, R., Yogamalar, N. R., Elanchezhian, J., Joseyphus, R. J., and Bose, A. C. (2010). "Structural and optical properties of europium doped yttrium oxide nanoparticles for phosphor applications". *Journal of Alloys and Compounds*, 496(1-2): 472-477.
- [5] Wang, X., Mei, G., Zhao, C. and Lei, Y. (2011). "Notice of retraction: recovery of rare earths from spent fluorescent lamps". In 2011 5th International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering, IEEE, 1-4.
- [6] Björn-Ola, L., and Selin, H. (2013). "The United Nations Conference on Sustainable Development: forty years in the making". *Environment and Planning C: Government and Policy*, 1(6): 971-987.

جدول ۶: اثر تعویض محلول لیچ بر بازیابی: نمونه الف) رسوب‌دهی در محیط آب مقطر، نمونه ب) رسوب‌دهی در محلول لیچ

نمونه	موضوع آزمون	نتیجه	واحد
الف	Y	۹۸۴	mg/L
الف	Eu	۵٫۵	mg/L
ب	Y	۶۹۲	mg/L
ب	Eu	۳٫۳	mg/L

## تأثیر تعویض محلول لیچ با آب مقطر بر عیار: در

بررسی کنسانتره با آنالیز XRF مشخص شد دو ناخالصی  $\text{Al}_2\text{O}_3$  و  $\text{SO}_3$  بعد از یک‌بار شستشو حذف شدند؛ و میزان ناخالصی‌های دیگر کاهش‌یافته است (جدول ۷).  $\text{SO}_3$  یک آلودگی بوده است و در سیستم موجود نیست؛ اما اکسید آلومینیم در واقع بخشی از خوراک است که به علت فیلتر نامناسب وارد بخش رسوب‌دهی شده است (جدول ۲).

جدول ۷: اثر تعویض محلول لیچ بر عیار: نمونه الف) رسوب‌دهی در محیط حاوی محلول لیچ، نمونه ب) رسوب‌دهی در محیط آب مقطر

	LOI (%)	Na <sub>2</sub> O (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	SO <sub>3</sub> (%)	Cl (%)	Y&Eu (%)	
الف	۵۶٫۷	۱٫۴۳	۰٫۱۳	۰٫۰۶	۳٫۲۵	۳۲٫۲۶	
ب	۵۸٫۲	۰٫۸۸	-	-	۲٫۹۴	۳۷٫۷۸	

## تأثیر تعداد دفعات شستشو: از دو ناخالصی باقی‌مانده

بعد از یک بار شستشو،  $\text{Na}_2\text{O}$  بعد از شش بار شستشو کاملاً حذف شد. سدیم در واقع به علت استفاده از سود سوزآور وارد محیط گشته است؛ و Cl بعد از شش بار شستشو به میزان زیادی کاهش یافت. این ماده از اسیدکلریدریک که برای لیچ استفاده شد وارد محلول شده است و به صورت یون در محلول قرار گرفته است (جدول ۸).

جدول ۸: تأثیر بهینه‌سازی رسوب‌دهی: الف) رسوب‌دهی معمولی، ب) رسوب‌دهی با یکبار شستشوی ژل، ج) رسوب‌دهی با شش بار شستشوی ژل

	Na <sub>2</sub> O (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	SO <sub>3</sub> (%)	Cl (%)	Y & Eu (%)	
الف	۲٫۳	۰٫۲	۰٫۱	۷٫۳	۸۹٫۶	
ب	۱٫۴	۰	۰	۶٫۸	۹۱٫۳	
پ	۰	۰	۰	۱٫۵	۹۷٫۴	

- Engineers, 421-426.
- [19] De Michelis, I., Ferella, F., Varelli, E. F., and Vegliò, F. (2011). "Treatment of exhaust fluorescent lamps to recover yttrium: Experimental and process analyses". *Waste Management*, 31(12): 2559-2568.
- [20] Vu, H. N., Pham, T. D., Formánek, J., and Dvorak, P. (2017). "Recovery of Eu and Y from waste fluorescent lamps". *Inżynieria Mineralna*, 23-28.
- [21] Binnemans, K., and Jones, P. T. (2014). "Perspectives for the recovery of rare earths from end-of-life fluorescent lamps". *Journal of Rare Earths*, 32(3): 195-200.
- [22] Jang, M., Hong, S. M., and Park, J. K. (2005). "Characterization and recovery of mercury from spent fluorescent lamps". *Waste Management*, 25(1): 5-14.
- [۲۳] عصار، م. ج؛ ۱۳۹۴؛ "راهنمای مواجهه با جیوه در محیط کار". وزارت بهداشت درمان و آموزش پزشکی، معاونت بهداشتی، تهران.
- [24] Mei, G., Rao, P., Matsuda, M., and Fujita, T. (2009). "Separation of red (Y 2 O 3: Eu 3+), blue (BaMgAl 10 O 17: Eu 2+) and green (CeMgAl 10 O 17: Tb 3) rare earth phosphors by liquid/liquid extraction". *Journal of Wuhan University of Technology*, 24(4): 603-607.
- [25] Chi, R. A., and Xu, Z. G. (1999). "A solution chemistry approach to the study of rare earth element precipitation by oxalic acid". *Metallurgical and Materials Transactions B*, 30(2): 189-195.
- [26] Takahashi, T., Takano, A., Saitoh, T., Nagano, N., Hirai, S., and Shimakage, K. (2001). "Separation and recovery of rare earth elements from phosphor sludge in processing plant of waste fluorescent lamp by pneumatic classification and sulfuric acidic leaching". *Journal of the Mining and Materials Processing Institute of Japan (Japan)*, 117(7): 37-43.
- [27] Feng, X., An Zhang, T., Dreisinger, D., and Doyle, F. (2014). "A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions". *Minerals Engineering*, 1(56): 10-28.
- [28] Han, K. N. (2019). "Effect of anions on the solubility of rare earth element-bearing minerals in acids". *Mining, Metallurgy & Exploration*, 36(1): 215-225.
- [۷] مصوبات مجلس شورای اسلامی؛ ۱۳۹۴؛ "قانون تصویب کنوانسیون میناماتا در مورد جیوه". در دسترس: <http://rrk.ir/Laws/PrintLaw.aspx?Code=5881>
- [8] EU Commission. (2017). "Study on the review of the list of critical raw materials". European Commission: Brussels, Belgium.
- [9] Balaram, V. (2019). "Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact". *Geoscience Frontiers*, 1(4): 1285-1303.
- [10] Jordens, A., Cheng, Y. P., and Waters, K. E. (2013). "A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals". *Minerals Engineering*, 41: 97-114.
- [11] Habashi, F. (1985). "The recovery of the lanthanides from phosphate rock". *Journal of Chemical Technology and Biotechnology, Chemical Technology*, 35(1): 5-14.
- [12] Fava, J., Andre L., and Tognet, P. (1987). "Essentially complete recovery of uranium, yttrium, thorium and rare earth values from phosphate rock during wet-process production of phosphoric acid therefrom". U.S. Patent 4,636,369.
- [13] Feuling, R. J. (1991). "Recovery of scandium, yttrium and lanthanides from titanium ore". US Patent 5049363.
- [14] Deshpande, S. M., L Mishra, S., Gajankush, R. B., Thakur, N. V., and Koppiker, K. S. (1992). "Recovery of high purity Y2O3 by solvent extraction route using organo-phosphorus extractants". *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 10(1): 267-273.
- [15] Jun, T., Jingqun, Y., Guohua, R., Mintao, J., and Ruan, C. (2011). "Extraction of rare earths from the leach liquor of the weathered crust elution-deposited rare earth ore with non-precipitation". *International Journal of Mineral Processing*, 98(3-4): 125-131.
- [16] Yang, F., Kubota, F., Baba, Y., Kamiya, N., and Goto, M. (2013). "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: 79-88.
- [17] Peelman, S., Sun, Z. H., Sietsma, J., and Yang, Y. (2014). "Leaching of rare earth elements: past and present". In 1st European Rare Earth Resources Conference, Milos Island, Greece, 4-7 September, 446-456.
- [18] Takahashi, T., Takano, A., Saitoh, T., Nagano, N., Hirai, S., and Shimakage, K. (2001). "Separation and recovery of rare earth elements from phosphor sludge of waste fluorescent lamp by pneumatic classification and sulfuric acidic leaching". In Proceedings of the IEEK Conference, The Institute of Electronics and Information

<sup>1</sup> Luminescence

<sup>2</sup> Noble gases

<sup>3</sup> Compact Fluorescent Lamp (CFL)

<sup>4</sup> Yttrium· Europium· Terbium· Lanthanum· Cerium

<sup>5</sup> doping: در ادبیات این موضوع، به فرایند اضافه کردن یون‌های بعضی عناصر نادر خاکی به ماده میزبان مانند اکسید ایتريم برای بهبود در عملکرد لومینسانس (تابش فوتون‌های نور به دلیل جابجایی الکترون‌ها در سطوح تراز) دوپ شدن گویند.

<sup>6</sup> Mina Mata Convention on Mercury

<sup>7</sup> Critical Raw Materials (CRMs)

<sup>8</sup> HREE

<sup>9</sup> Xenotime

<sup>10</sup> YPO<sub>4</sub>

<sup>11</sup> Takahashi

<sup>12</sup> De Michelis

<sup>13</sup> Hong

<sup>14</sup> Fluke

<sup>15</sup> Neutralization



## Recovery of Yttrium and Europium from Powder used in Fluorescent Lamps

Parsi A.<sup>1</sup>, Khalesi M.R.<sup>2\*</sup>, Khodadadi Darban A.<sup>3</sup>

1- M.Sc, Dept. of Minerals Processing, Faculty of Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran  
mymail3736@gmail.com

2- Associate Professor, Department of Minerals Processing, Faculty of Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran  
mrkhalesi@modares.ac.ir

3- Professor, Department of Minerals Processing, Faculty of Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran  
akdarban@modares.ac.ir

(Received: 21 Jan. 2020, Accepted: 20 Jun. 2020)

**Abstract:** The fluorescent powder contributes to up to 3% weight of compact fluorescent lamps, a significant portion of which contains rare earth elements such as yttrium and europium. These lamps are not recycled after usage, while they can be a good source for these elements. In this study, investigation on the process of dissolution and precipitation of yttrium and europium by hydrochloric acid and oxalic acid was targeted in order to find the optimal operating conditions. By measuring the pH changes, factors such as temperature, time, acid concentration, and solid-to-liquid ratio were determined to achieve the best leaching conditions. In addition, in the precipitation stage, the rinsing effect of yttrium hydroxide gels on increasing the purity of the product was investigated. The best leaching conditions were obtained by hydrochloric acid at 75 °C for at least 30 minutes and a solid-to-liquid ratio of 15 g/l in 0.3 M acid solution. The maximum precipitation of yttrium and europium oxalate, was obtained at pH=7. Rinsing the hydroxide gel by distilled water increased the purity of the product by more than 97% for the total of yttrium and europium, while 97% of europium and 99% of yttrium were recovered in the product.

**Keywords:** Yttrium, Europium, Hydrochloric acid, Oxalic acid, Fluorescent powder.

### INTRODUCTION

Compact fluorescent lamps have been widely used over the last two decades. Three percent of the weight of a fluorescent lamp is consisted of fluorescent powder in which the rare earth elements such as yttrium, europium, cerium, terbium, and lanthanum exist [1]. This powder is a combination of three components called red, green, and blue phosphorus. Fluorescent lamps contain high concentrations of mercury and do not lose their toxic properties upon disposal. Separation of mercury is expensive and therefore, by recovering the valuable rare earth elements of this type of lamps, costs are compensated. Leaching and precipitation methods for recovery of rare earth elements from secondary sources are almost similar to their recovery from ore materials [2,3]. Optimal operating conditions, and the maximum possible recovery and purity were unknown in previous studies of extraction of rare earth elements from fluorescent lamp powder.



In this study, an attempt was made to determine the least temperature required for the process to consume less energy. Also, by examining the pH changes during leaching experiments, the appropriate operational parameters of leaching were determined. In the precipitation process, in addition to determining the required values of chemical reagents, the effect of rinsing the gel on increasing the grade was investigated.

## METHODS

The experimental method was as follow: For each experiment, a solution with a specific molarity of hydrochloric acid was made and then the fluorescent powder was added. At the end of the experiment, the yield and pH of the solution were calculated. At this stage, the effect of five parameters of acid concentration, temperature, time, solid to liquid ratio, and pH were investigated.

During the precipitation phase, yttrium hydroxide gel was produced by increasing the pH. Oxalic acid was then used for precipitation. In another section, the effect of rinsing the yttrium hydroxide gel by distilled water was evaluated. The fluorescent powder was prepared from Afrogh factory in Mashhad, Iran. The results were analyzed by XRF and ICP-AES.

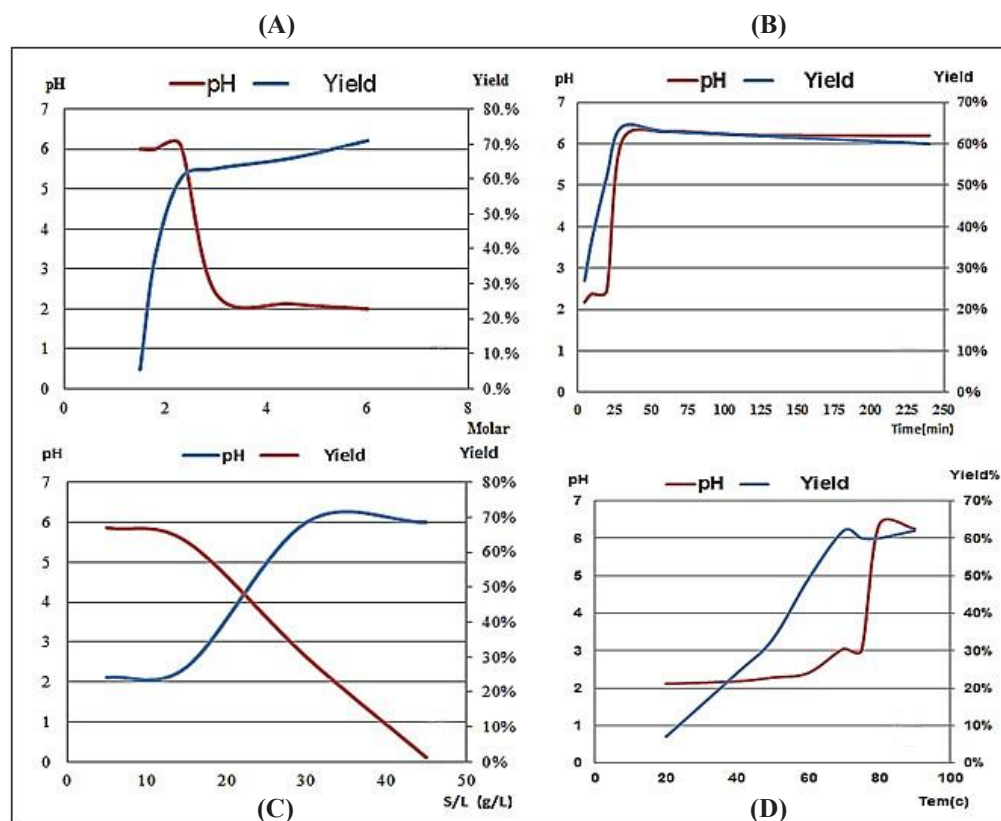
## FINDINGS AND ARGUMENT

Results of factors affecting the leaching are described in the following section (Figure 1).

**Effect of acid concentration:** At a concentration of 0.2 molar acid, the pH reached to 6 due to high consumption of  $[H^+]$ ; but by increasing the acid concentration to 0.3 molar, the presence of a large amount of  $[H^+]$  in the environment caused the pH to decrease.

**Time effect:** The results showed that more than 60% of the feed was dissolved very quickly in the first 30 minutes. After 30 minutes from the start of the process, the changes in recovery and pH stopped. This is attributed to the finish of red phosphorus in the environment.

**Temperature effect:** Up to 70 °C, due to the low pH, the leaching process is in the range of yttrium ion stability. As the temperature rises, the pH (due to  $[H^+]$  consumption) goes into the out-of-stability zone of



**Figure 1.** A: The effect of acid concentration on leaching, B: The effect of time on leaching, C: The effect of solid to liquid ratio on leaching, D: The effect of temperature on leaching

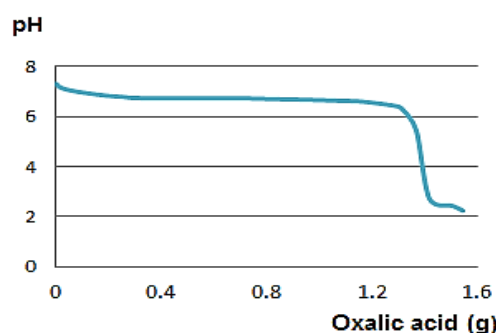
the yttrium ion in the solution. In this case, the yttrium ion will not be present in the solution and it form the yttrium hydroxide.

**Solid-liquid ratio effect:** In  $\frac{\text{solid/liquid ratio}}{\text{Acid concentration}} > 50 \frac{\text{g/L}}{\text{M}}$  values, leaching was performed. However,

due to insufficient concentration of  $[\text{H}^+]$ , the dissolution rate of yttrium oxide was low and it increased the pH of the environment. In  $\frac{\text{solid/liquid ratio}}{\text{Acid concentration}} < 50 \frac{\text{g/L}}{\text{M}}$  values, adequate concentration of  $[\text{H}^+]$  existed for yttrium oxide dissolution; and the pH of the environment remained approximately at 2.

**Suitable pH for the production of yttrium hydroxide gel:** The amount of sodium hydroxide solution used to increase the pH from 6.33 to 7 is more than 4 times the amount of NaOH consumed at pH less than 3. This type of change is caused by the consumption of hydroxide to produce citric hydroxide crystals, which due to rapid growth are produced in an incomplete state and eventually take on the form of white jelly. The ICP analysis of the residual effluent on the gel indicated the presence of very small amounts of yttrium and europium at pH =7. Therefore, it can be said that pH =7 is suitable for gel production.

**Amount of oxalic acid and pH suitable for precipitation:** Oxalic acid reacts with yttrium and then oxalate concentrate is precipitated. The pH chart resulting from the gradual addition of oxalic acid to the system has two main parts (Figure 2): A. Gradually adding about 1.3 grams of oxalic acid to the solution: In this section, due to the reaction of the hydrogen ion produced by the oxalic acid with the citric hydroxide in the gel, the pH of the solution is almost constant. B. Adding more than 1.3 grams of oxalic acid: A sudden decrease in pH indicates the end of the oxalate reaction with the hydroxide, and the extra  $[\text{H}^+]$  acidifies the solution. The results showed that 1.3 grams of oxalic acid were enough for 5 grams of fluorescent powder; And by reaching pH=7, the precipitation ended.



**Figure 2.** pH changes of the solution containing the gel due to the gradual addition of 1.5 grams of oxalic acid

Suitable pH for washing yttrium hydroxide gel was at  $\text{pH} \geq 7$ . The best condition for the production of yttrium hydroxide gel and deposition of oxalate concentrate was at  $\text{pH} = 7$ .

**The effect of leach solution exchange with distilled water on the grade:** Examination of the concentrate by XRF analysis revealed that two impurities,  $\text{SO}_3$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , were removed after one wash; and the amount of other impurities has decreased (Table 1).  $\text{Na}_2\text{O}$  was completely eliminated after six washes and Cl was greatly reduced after six washes (Table 2).

**Table 1.** The effect of leaching solution on the grade;

**A:** sedimentation in an environment containing leach solution, **B:** sedimentation in distilled water environment

	LOI (%)	$\text{Na}_2\text{O}$ (%)	$\text{Al}_2\text{O}_3$ (%)	$\text{SO}_3$ (%)	Cl (%)	Y&Eu (%)
A	56.7	1.43	0.13	0.06	3.25	32.26
B	58.2	0.88	-	-	2.94	37.87

**Table 2.** The effect of sedimentation optimization; **A:**

Ordinary Sedimentation, **B:** Sedimentation with one gel wash, **C:** Sedimentation with six times gel washing

	$\text{Na}_2\text{O}$ (%)	$\text{Al}_2\text{O}_3$ (%)	$\text{SO}_3$ (%)	Cl (%)	Y&Eu (%)
A	2.3	0.2	0.1	7.3	89.6
B	1.4	0	0	6.8	91.3
C	0	0	0	1.5	97.4



## CONCLUSIONS

The best leaching conditions were obtained by hydrochloric acid at 75 °C for at least 30 minutes and a solid-to-liquid ratio of 15 g/l and acid concentration of 0.3 M. Washing the gel with distilled water increased the total purity of yttrium and europium by more than 97%, which is higher than all previously reported cases. In addition to the high purity of the product, a recovery of 97 and 99 percent was achieved for europium and yttrium, respectively. A significant amount of rare earth elements, including cerium, terbium, and lanthanum, are enriched in the waste section. It is suggested that a comprehensive study examines the possibility of recovery of those elements.

## REFERENCES

- [1] Koen, B., and Tom Jones, P. (2014). "*Perspectives for the recovery of rare earths from end-of-life fluorescent lamps*". Journal of Rare Earths, 32(3): 195-200.
- [2] Fan, Y., Kubota, F., Baba, Y., Kamiya, N., and Goto, M. (2013). "*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: 79-88.
- [3] Peelman, S., Sun, Z. H., Sietsma, J., and Yang, Y. (2014). "*Leaching of rare earth elements: past and present*". In 1st European Rare Earth Resources Conference, Milos Island, Greece, 4-7 September, 446-456