

## Floresan Camlarda Kullanılan Fosfor Tozundaki NTE'lerinin Geri Kazanımının Araştırılması

Ayşegül BİLEN<sup>1,2</sup>, Hakan ÇİFTÇİ<sup>3</sup>, Raşit SEZER<sup>4</sup>, Burak BİROL<sup>2</sup>, Taner KAVAS<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, Afyonkarahisar.

<sup>2</sup>Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, İstanbul.

<sup>3</sup>Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği, Afyonkarahisar.

<sup>4</sup>Karadeniz Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Trabzon.

e-posta: [abilen@aku.edu.tr](mailto:abilen@aku.edu.tr)

[hciftci@aku.edu.tr](mailto:hciftci@aku.edu.tr)

[rsezer@ktu.edu.tr](mailto:rsezer@ktu.edu.tr)

[bbirol@yildiz.edu.tr](mailto:bbirol@yildiz.edu.tr)

[tkavas@aku.edu.tr](mailto:tkavas@aku.edu.tr)

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-8713-353X>

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-4212-1591>

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-9655-2114>

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-6054-864X>

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-1070-8451>

Geliş Tarihi: 23.09.2019; Kabul Tarihi: 03.10.2019

### Öz

#### Anahtar kelimeler

Fosfor Tozu, Floresan Lamba, Geri Dönüşüm, İttriyum, Evropiyum.

İttriyum (Y) ve Evropiyum (Eu) elementleri floresan lambaların iç yüzeyinde kullanılan fosfor tozu başta olmak üzere sayısız birçok alanda kullanılmaktadır. Diğer yandan, bu elementlerin ileri teknolojik ürünlerdeki kullanımı da son yıllarda artış göstermiştir. Bu çalışmada fosfor tozundaki Y ve Eu metallerinin farklı süre ve sıcaklıklarda yapılan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçi ile çözünme davranışları incelenmiştir. Çözeltilerin kimyasal karakterizasyonu ICP tekniği ile analiz edilmiş olup, çözünmeden kalan katının mineral faz analizinin belirlenmesi için X-ışınları analizi yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre Katı/Sıvı oranı 1/50 ve asit derişimi 4 M'lık deney koşullarında en yüksek çözünme oranının 95°C'de 360 dk. da gerçekleştirilen deney ile elde edildiği ortaya konmuş ve Y ve Eu liç verimleri sırasıyla, %84,3 ve %74,7 olarak hesaplanmıştır.

## Investigating of REEs Recovery in Phosphorus Powder Used in Fluorescent Lambs

### Abstract

#### Keywords

Phosphorous Powder, Fluorescent Lamb, Recycling, Yttrium, Europium.

Yttrium (Y) and Europium (Eu) elements are used in numerous fields, especially phosphorus dust used on the inner surface of fluorescent lamps. On the other hand, the use of these elements in advanced technology products has increased in recent years. In this study, the dissolution behavior of Y and Eu metals in phosphorus powder with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> leaching at different time and temperatures were investigated. The chemical characterization of the solutions was analyzed by ICP technique and X-ray analysis was performed to determine the mineral phase analysis of the solid residue. For the experimental parameters of S/L ratio of 1/50 and 4M of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentration, best dissolution ratio were obtained from the experiments conducted at 95°C for 360 min. Y and Eu leaching yields were calculated as 84.3% and 74.7%, respectively.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

## 1. Giriş

Nadir toprak elementleri (NTE) Skandiyum (Sc), İtiryum (Y) ve Lantanitlerin içinde bulunduğu bir grubu kapsamaktadır. Lantanitler, atom numaraları 57 den 71'e kadar olan ve kimyasal olarak benzer elementlerin oluşturduğu bir gruptur. Atom numarası 39 olan Y ve atom numarası 21 olan Sc de Lantanitler ile benzer kimyasal özellikleri nedeniyle bu grubun içine dahil edilmiştir. Bu iki element NTE ile benzer iyonik çapları ve küçük atomik çapları nedeniyle nadir toprak cevherleşmeleri ile bir arada oluşurlar (Özgenç vd. 2000).

NTE'ler yenilenebilir enerji, dijital teknoloji, aydınlatma, savunma sanayi, endüstri, tıbbi uygulamalarda yüksek sıcaklığa, aşınmaya, korozyona karşı dirençli olmaları, ileri teknoloji ürün üretiminde kullanılmaları gibi nedenlerle yüzyılımızın stratejik öneme sahip vazgeçilmez elementleridir. Japonlar NTE'leri teknolojinin tohumu olarak adlandırmaktadır. İleri malzemeler ve teknolojilerde kullanılmak üzere son yıllarda NTE'lere olan talep hızla artmaktadır (Binnemans et al. 2012).

NTE en önemli cevher mineralleri olan Bastnasit, Monazit, Britolit ve Ksenotimden üretilmektedir. Dünyadaki NTE'nin en önemli üretim kaynağı Bastnasit mineralidir. En başta gelen üreticiler Çin ve ABD'dir. Özellikle Çin nadir metal endüstrisinin yaklaşık %85'ine hakimdir. Bu nedenle ithalat zorunluluğu olan ülkeler için üretim geri dönüşümle yapılmak durumundadır (Özgenç vd. 2000).

NTE geri dönüşümü güçlü mıknatıslardan, diğer elektronik atıklardan, bayer prosesinde atık olarak oluşan kırmızı çamurdan, floresan camlarında iç yüzeyde kaplama olarak kullanılan fosforesans tozundan yapılabilmektedir (Özgenç vd. 2000).

Li (2010) yaptığı çalışmada floresan lamba üretiminde ortaya çıkan hurdaların yapısındaki nadir toprak metallerinin asit liçi ile kazanımını araştırmış olup liç verimine üç farklı asitin etkisini

gözlemlemiştir. Sülfirik asit ( $H_2SO_4$ ) ile yapılan çalışmalarda elde edilen neticenin, nitrik asit ( $HNO_3$ ) ve hidroklorik asit (HCl) ile yapılan çözeltiliye alma işleminden daha verimli olduğu ortaya konmuştur. Liç veriminin  $H_2SO_4$  konsantrasyonu, sıcaklık ve karıştırma hızının artışı ile arttığı görülmüştür. Y, Eu, Ce, Tb elementlerinin liç verimleri sırasıyla %80,4, %82,2, %81,4, ve %80,0 olarak hesaplanmıştır.

De Michelis et al. (2011) yaptıkları çalışmada atık floresan tozlarında bulunan Y elementinin  $H_2SO_4$  ve HCl çözeltilerinden ekstraksiyonunu araştırmışlardır. Çalışmalar neticesinde HCl ve  $H_2SO_4$  asitleri ile yapılan liç işleminin verimlerinin birbirine yakın olduğu ancak fosforesans tozunun bünyesinde bulunan Ca ve Ba elementlerinin Y çözünürlüğünü kısıtladığı görülmüştür. En yüksek Y çözünürlüğü %20 katı/sıvı oranında (K/S) 4 N  $H_2SO_4$  kullanımıyla  $90^\circ C$ 'de gerçekleştirilen deney ile elde edilmiş ve Y'nin çözünme verimi %85 olarak hesaplanmıştır.

Luidold et al. (2012) kırmızı fosfor dışında mavi ve yeşil fosfor tozlarının liç karakteristiklerini araştırmışlardır. 75 g/l K/S oranında,  $80^\circ C$ 'de 5 saatlik deney süresiyle Y, Eu, Ce, Tb elementlerinin %34'ü liç edilebilmiştir.

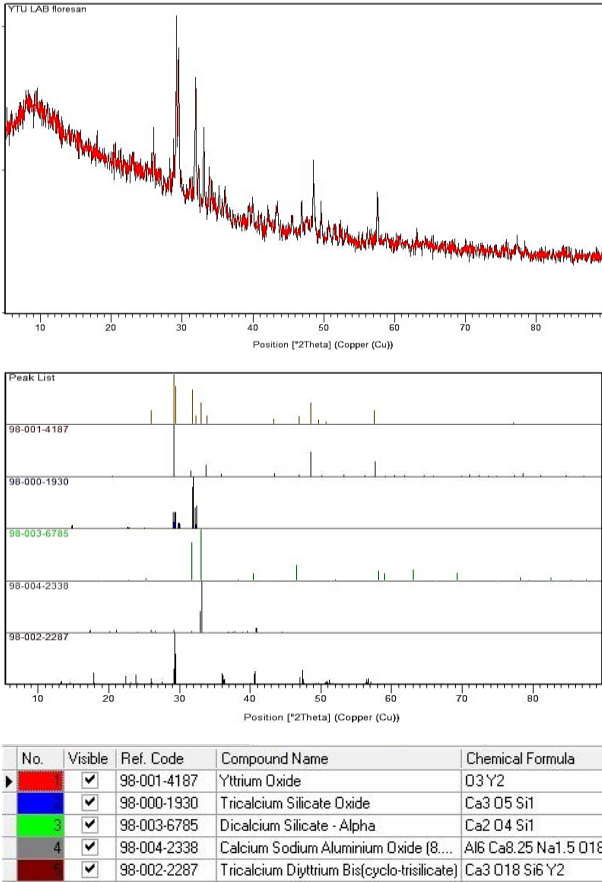
Bu çalışmada EXITCOM işletmesi tarafından geri dönüşümle elde edilen floresan tozundaki Y ve Eu elementlerinin geri kazanılabilirliği incelenmiştir. Çalışmalarda sıcaklık ve sürenin liç verimine olan etkisi araştırılmıştır.

## 2. Materyal ve Metot

### 2.1 Materyal

Çalışmada asit çözeltilisiyle muamele edilen fosforesans tozu EXITCOM firmasından temin edilmiştir. Fosforesans tozu mineralojik (XRD) ve kimyasal (XRF) açıdan karakterize edilmiştir. XRD ile elde edilen desen Şekil 1'de, XRF ile belirlenen element dağılım Çizelge 1 'de verilmiştir. Liç

deneylerinde kullanılan sülfirik asit (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) Merck firmasından alınmıştır.



Şekil 1. Fosforesans tozunun XRD deseni.

Çizelge 1. Fosforesans tozunun kimyasal analizi.

Element / Oksit	Yüzdesi (%)
CaO	20,8057
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,7214
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,5532
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,7646
Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	0,6566
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0811
CeO <sub>2</sub>	1,4741
MgO	1,2444
BaO	1,6869
SrO	1,0280
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,0670
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,2065
SiO <sub>2</sub>	19,7743
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,7355
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	15,3442
Na <sub>2</sub> O	4,1888
K <sub>2</sub> O	0,5718
MnO	0,2618
Diğerleri	2,3501

Deneyisel çalışmalar Şekil 2'deki gösterilen cam reaktörde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2. Liç çalışmalarının yapıldığı cam reaktör deney düzeneği.

## 2.2 Liç Deneyleri

Liç deneylerinde karıştırma hızı 300 rpm, K/S oranı 1/50 ve asit derişimi 4 M olarak sabit tutulmuştur. 250 ml'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisiyle çalışılıp 5 g fosforesans tozu kullanılmıştır. 45, 70, 95°C'de gerçekleştirilen deneylerde süreye bağlı verimdeki değişimi gözlemlemek için 60, 210 ve 360 dk. sonrasında karıştırma işlemi durdurularak üstte kalan berrak sıvıdan 5 ml numune alınmış ve 50 ml saf suyla seyreltilmiştir. Seyreltilen sıvı numuneler ICP-OES cihazı ile karakterize edilmiştir. Çizelge 1'de verilen XRF analizi dikkate alındığında 5 g fosfor tozunda 0,24 g Y ve 0,034 g Eu olduğu çözeltiliye geçen Y ve Eu konsantrasyonları aşağıdaki (1) ve (2) eşitliklerine göre hesaplanmıştır. X değişkeni çözeltilerdeki ppm cinsinden Y ve Eu konsantrasyonlarını ifade etmektedir.

$$\% Y = \frac{X}{(0,38 \cdot 1000 \cdot 4)} \times 100 \quad (1)$$

$$\% Eu = \frac{X}{(0,034 \cdot 1000 \cdot 4)} \times 100 \quad (2)$$

Deney sonrasında süspansiyon formundaki bulamaç, nuçe erleni kullanılarak vakumlu filtreden geçirilmiştir. Geriye kalan çözünmeyen kalıntı ise etüvde 105°C'de 8 saat süreyle kurutulmuş ve kurutulan numunelere mineral faz analizi (XRD) yapılmıştır.

### 2.3 Karakterizasyon Teknikleri

Fosforesans tozunun kimyasal analizi (XRF) Rigaku/Zsx Primus 2 marka cihaz ile gerçekleştirilmiştir.

Liç sonrası elde edilen çözünmeyen kalıntı örneklerinin minerolojik analizleri 40 kV'da Cu-Ka radyasyonu ( $\lambda$ : 1.54184 Å) bulunan Shimadzu XRD-6000 cihazında yapılmıştır. Numuneler, 0.02°/adımlik bir tarama hızı ile 10-60° açısız aralıkta taranmıştır.

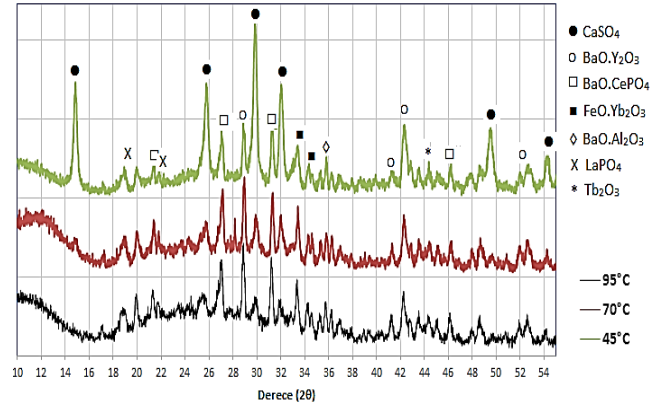
Liç deneyleri sonrası elde edilen ve seyreltilmiş sıvı numunelerdeki Y ve Eu konsantrasyonları Perkin Elmer Optima 5300 DV ICP OES cihazında analiz edilerek tespit edilmiştir.

### 3. Bulgular ve Tartışma

Y ve Eu elementlerinin asit ortamında çözünürlüğüne sıcaklığın etkisini gözlemek amacıyla 45, 70 ve 95°C'lerde deneyler gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonrasında kalan çözünmeyen kalıntı miktarları Çizelge 2'de, XRD analizleri Şekil 3'te gösterilmiştir.

Çizelge 2. Çözünmeyen kalıntı miktarları.

Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	Tartım Sonucu (g)	Toplam Çözünme Verimi (%)
45	360	3,0919	38,162
70		2,4234	51,532
95		2,2032	55,936



Şekil 3. Liç atıklarının XRD desenleri

Fosforesans tozu kırmızı, mavi ve yeşil fosfor tozlarından oluşmaktadır. Mavi ve yeşil fosfor tozları alüminat ve/veya fosfat köküne bağlı kompleks metal alaşımlarından oluşmaktadır. Bu yapıların asit liçi ile çözeltiye alınabilmesi oldukça zordur (Tunsu et al. 2016). Gerçekleştirilen deneylerde Çizelge 2'de görüldüğü üzere 5 g olarak kullanılan fosfor tozunun 95°C'de %55,9'u çözeltiye alınabilmiştir. EXITCOM firmasından temin edilen fosforesans tozunun kimyasal analizi dikkate alındığında %10-15 oranında kırmızı fosfor içerdiği düşünülmektedir. Bu durumda hesaplanan çözünme oranının oldukça yüksek olduğu söylenebilir. Şekil 3'te gösterilen XRD desenlerine bakıldığında mavi ve yeşil fosforda bulunan alüminat ve fosfat köküne bağlı kompleks metal tuzlarının da kısmi parçalandığı görülmektedir. 70°C ve 95°C'de, 45°C'den farklı olarak Ca-bileşiklerinin piklerinin kaybolduğu göze çarpmaktadır. Bu durum 45°C'de Ca-bileşiklerinin çözeltiye alınmadığını göstermektedir. Diğer nadir metal bileşikleri düşük miktarda (<%5) bulunduğu için pikleri ayırt edilememektedir.

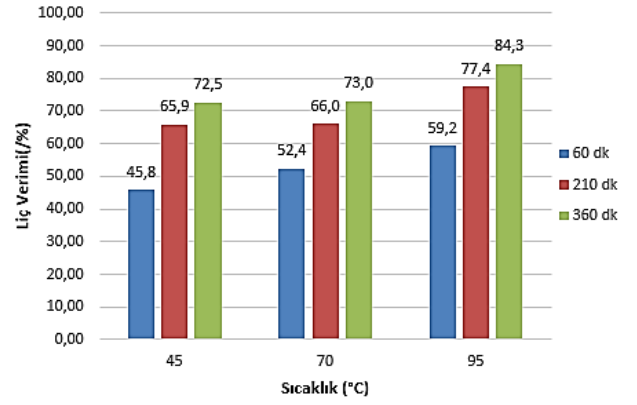
Fosforesans tozunun bünyesinde beklenenden fazla çeşitli Ca-bileşiği varlığı liç veriminin maksimuma ulaşmasına engel olduğu düşünülmektedir. Çizelge 3'te de görüldüğü liç verimi Y için %84,3 iken Eu için %74,7 olarak hesaplanmıştır. Şekil 3'teki XRD piklerinde 70 ve 95°C'de Ca bileşiklerinin görülmeşi Ca elementinin çözeltiye geçtiğini ve katyon derişimini arttırdığı çıkarımını yapılmasını sağlar. Ayrıca, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ortamında gerçekleşen reaksiyonlarda redoks tepkimeleriyle oluşan sülfat tuzları, reaktanın üzerinde birikmiş olabileceği ve çözünme kinetiğinde daralan çekirdek modeline

uyabileceği söz konusu olduğundan liç verimi yine maksimuma ulaşamayacaktır. Bu durum kinetik yaklaşımın ortaya konmasıyla açıklanmalıdır. Fosforesans tozundaki Ca yapısının giderilmesi için ilave bir liç adımı eklenmelidir. Tunsu et al. (2016) yaptıkları çalışmada fosfor tozundaki Y ve Eu kazanımında, çözeltideki Ca<sup>2+</sup> iyonlarının solvent ekstraksiyon aşamasında problem olduğunu ortaya koymuşlardır. 15 dk yapılan liç işlemiyle Ca liç veriminin %85-90; Y ve Eu liç verimlerinin ise %2-3 oranında olduğu saptanmıştır. Bu nedenle belirlenen bu süre sonunda süspansiyonu filtreleyip çözünmeden kalan katıya tekrar liç işlemi uygulamışlardır. Böylelikle Ca yapıdan uzaklaştırılmıştır.

Süredeki değişimin liç verimine etkisini incelemek için 60, 210 ve 360. dk'larda karıştırma durdurularak üste kalan berrak sıvıdan numune alınmıştır. Çözeltiye geçen Y ve Eu elementlerinin konsantrasyonları ve buna göre hesaplanan liç verimleri Çizelge 3'te gösterilmiştir. Y ve Eu elementlerinin çözeltiye geçme oranlarının sıcaklık ve süreyle ilişkisi Şekil 4 ve 5'te ortaya konmuştur. Deneilerin yapılmadığı ara değerlere karşılık gelen Y ve Eu konsantrasyonlarının modellenerek ortaya konduğu contour plot grafikleri de Şekil 6 ve 7'de gösterilmiştir.

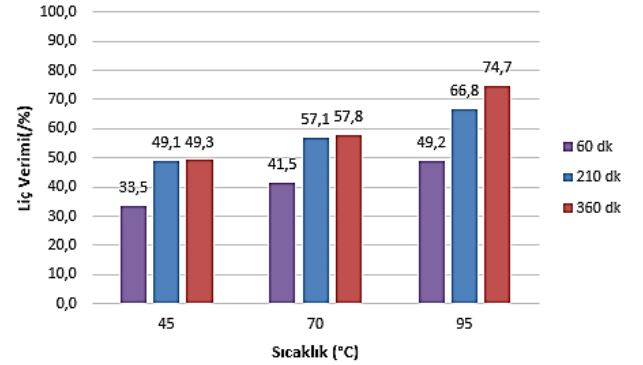
**Çizelge 3.** Çözeltiye Geçen Y ve Eu Konsantrasyonları.

Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	Eu (ppm)	Liç Verimi Eu (%)	Y (ppm)	Liç Verimi Y (%)
45	60	44,28	<b>33,5</b>	696,39	<b>45,8</b>
	210	64,86	<b>49,1</b>	1001,3	<b>65,9</b>
	360	65,08	<b>49,3</b>	1102,1	<b>72,5</b>
70	60	54,78	<b>41,5</b>	796,52	<b>52,4</b>
	210	75,37	<b>57,1</b>	1003,7	<b>66,0</b>
	360	76,36	<b>57,8</b>	1110,2	<b>73,0</b>
95	60	64,9	<b>49,2</b>	900,39	<b>59,2</b>
	210	88,17	<b>66,8</b>	1176,5	<b>77,4</b>
	360	95,58	<b>74,7</b>	1281,1	<b>84,3</b>



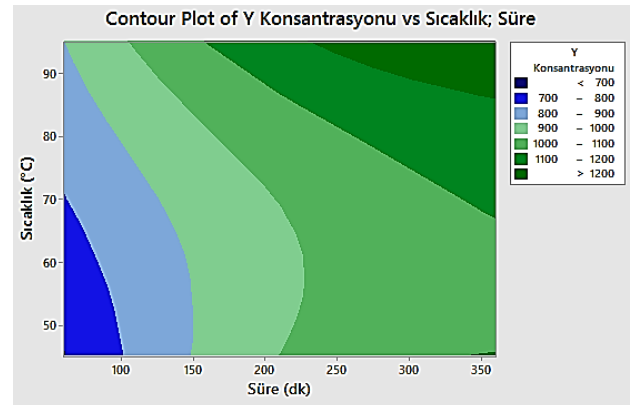
**Şekil 4.** Sürenin ve sıcaklığın Y liç verimi üzerine etkisi.

Şekil 4 ve 5'teki grafiklere bakıldığında her iki element için liç verimlerinin sıcaklık ve süredeki artışla birlikte artış gösterdiği görülmektedir.

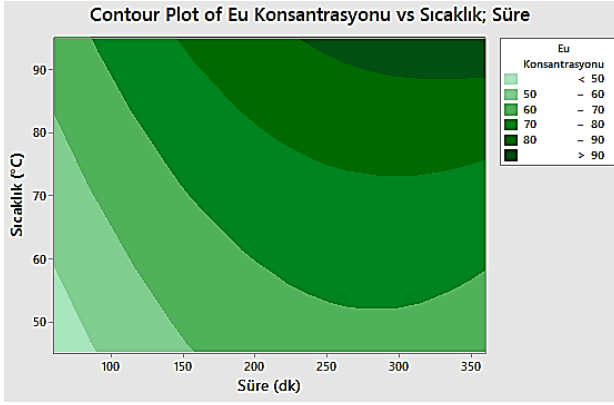


**Şekil 5.** Sürenin ve sıcaklığın Eu liç verimi üzerine etkisi.

Şekil 6'da gösterilen contour plot grafiği çözeltiye geçen Y konsantrasyonunun süredeki artışla birlikte sıcaklık değişkenine daha az bağımlı hale geldiğini göstermektedir. Şekil 7'deki grafikte ise sıcaklığın çözeltiye geçen Eu konsantrasyonuna etkisinin süredeki artış ile birlikte arttığı görülmektedir.



**Şekil 6.** Süredeki ve sıcaklıktaki değişimin çözeltideki Y konsantrasyonuna etkisi.



Şekil 7. Süredeki ve sıcaklıktaki değişimin çözeltideki Eu konsantrasyonuna etkisi.

#### 4. Sonuçlar

Bu çalışmada yapılan kullanım ömrü dolmuş floresan lambaların bünyesindeki fosforesans malzemede bulunan Y ve Eu elementlerinin çözeltilmeye alınabilme koşulları araştırılmıştır. Süredeki ve sıcaklıktaki değişimin liç verimini ve çözünen madde konsantrasyonunu ne yönde etkilediği ortaya konulmuştur.

Elde edilen sonuçlara göre, artan sıcaklık ve sürelerde Y ve Eu liç veriminin yükseldiği belirlenmiştir. En verimli sonuç 95°C'de 360 dk gerçekleştirilen deney ile elde edilmiş olup, liç verimleri Y için %84,3, Eu için %74,7 olarak hesaplanmıştır.

#### 5. Kaynaklar

Binnemans, K., Jones P. T., Blanpain, B., Gerven T. V., Yang, Y., Walton, A., Buchert M., 2012. *Journal of Cleaner Production*. **51**, 1-22.

De Michelis, I., Ferella, F., Varella, E.F., Vegliò, F., 2011. Treatment of exhaust fluorescent lamp to recover yttrium: experimental and process analyses. *Waste Management*. **31**, 2559–2568.

Li HM., 2010. Recovery of rare earths from phosphor sludge by acid leaching. *Chin J RareMet*; **34(6)**, 899–904.

Luidold S, Poscher A, Antrekowitsch H., 2012. Concepts for the extraction of rare earths from spent phosphors. *Proceedings of the 51st annual conference of Metallurgists of CIM (COM 2012)*, 435-46.

Tunsu C., Petranikova M., Ekberg C., Retegan T., 2016. A Hydrometallurgical process for the recovery of rare

earth elements from fluorescent lamp waste fractions. *Seriation and Purification Technology*. **161**, 172-186.

Özgenç İ., Ağrılı H., 2017. Nadir Toprak Elementleri – Kıymetli ve Yarı Kıymetli Taşlar Çalışma Grubu Raporu. *Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Genel Endüstri Mineralleri Cilt 3*, 1-19.

#### Teşekkür

Malzeme temini, teknik ve maddi desteği için EXITCOM Recycling firmasına teşekkür ederiz.