



NICOLÒ MARIA IPPOLITO

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA CHIMICA MATERIALI E AMBIENTE, SAPIENZA UNIVERSITÀ DI ROMA

NICOLOMARIA.IPPOLITO@UNIROMA1.IT

RECUPERO DELLE TERRE RARE DALLE LAMPADE

È stata effettuata un'analisi sperimentale e di processo per il recupero delle terre rare dalle lampade fluorescenti esauste. Le prove sperimentali hanno avuto come obiettivo quello di massimizzare il recupero del terbio che, rispetto alle altre terre rare, ha un elevato valore economico. Il processo è costituito da un trattamento termico, un trattamento idrometallurgico e una successiva separazione selettiva tramite l'utilizzo di estraenti organici.



Introduzione

Le lampade fluorescenti, a fine vita, rientrano tra i rifiuti da apparecchiature elettriche ed elettroniche (RAEE). L'interesse del mondo nei confronti di questi rifiuti, sta via via crescendo, grazie soprattutto alla possibilità di recuperare materiali strategici, come le terre rare che sono contenute nelle polveri delle lampade fluorescenti. Questi metalli sono attualmente estratti da minerali localizzati unicamente in Cina, che, di conseguenza, ne detiene il monopolio del-

la produzione. Le terre rare sono materie critiche e hanno un'elevata importanza in quanto sono utilizzate in diversi settori: illuminotecnica, elettronica e petrolchimico. Inoltre, il Catalogo Europeo dei Rifiuti classifica le lampade fluorescenti esauste come rifiuti pericolosi con codice 200121* [1] per la presenza del mercurio, quindi se non recuperati correttamente andrebbero smaltiti in discariche per rifiuti pericolosi.

In letteratura sono presenti diversi articoli scientifici riguardo il trattamento delle lampade fluorescenti, ma principalmente descrivono il recupero dell'ittrio, che, essendo presente come ossido, è più facilmente dissolubile con un trattamento acido.

L'obiettivo di questa attività sperimentale è invece quello di recuperare anche le terre rare presenti nelle polveri delle lampade sottoforma di fosfati, come per esempio il terbio. A questo scopo è stato studiato un trattamento termico [2] con l'utilizzo di un materiale alcalino che consente di trasformare i fosfati di terre rare in ossidi di terre rare. In seguito, grazie a questo pretrattamento, la lisciviazione per la dissoluzione delle terre rare può avvenire utilizzando un acido con concentrazioni più blande. Inoltre, la separazione selettiva tra le diverse terre rare dissolte è stata studiata tramite diversi estraenti organici. I dati sperimentali sono stati utilizzati per descrivere uno schema a blocchi e, tramite un software di simulazione commerciale, è stata effettuata un'analisi di processo e sono stati descritti i bilanci di materia.

Lo scorso giugno a Nicolò Maria Ippolito è stato conferito da AIDIC il premio in memoria di Andrea Mancini di ORIM per la sua tesi di laurea magistrale.



Metallo	Polvere iniziale (conc. %)	Polvere dopo trattamento (conc. %)
Ba	-	14,75
Y	15,70	11,21
Ca	11,38	8,13
Ce	0,69	0,49
Eu	0,62	0,44
La	0,53	0,38
Tb	0,37	0,27
Gd	0,35	0,25

Tab. 1 - Analisi chimiche quantitative delle polveri fluorescenti iniziali e dopo trattamento termico con l'idrossido di bario (rapporto Ba(OH)₂/polveri 0,4)

Materiali e metodi

Le polveri fluorescenti, oggetto di tale studio, sono state fornite dal centro di ricerca CTI Renato Archer (Campinas, Brasile) e dall'impianto di Relight (Milano, Italia). Le polveri sono state sottoposte a vagliatura tramite un vaglio da 38 µm in modo da separare i materiali inerti presenti nella frazione grossolana dalle terre rare che invece costituiscono principalmente la frazione inferiore ai 38 µm [3]. Un'analisi quantitativa delle polveri è stata condotta tramite ICP-OES (Agilent Technologies 5100) per valutare la concentrazione delle terre rare e dei maggiori costituenti. Gli attacchi acidi sono stati effettuati in beute da 25 mL: 0,5 g di polveri sono state dissolte in acqua regia (1:3 acido nitrico:acido cloridrico) a 90 °C. L'idrossido di bario (Merck, 98%) è stato usato per il trattamento termico, l'acido solforico (Carlo Erba, 96%) per le prove di lisciviazione, acido nitrico (Carlo Erba, 65%) per gli attacchi, acido ossalico (Fluka Chemika, >97%) per la precipitazione delle terre rare. Le soluzioni organiche per la separazione selettiva delle terre rare sono state ottenute diluendo Cyanex 272 (Cytec, 85%), Cyanex 572 (Cytec, 100%), o D2EHPA (Aldrich, 97%) in cherosene (Aldrich, 99%).

Le prove sperimentali sono state condotte in accordo con i piani fattoriali e i dati sono stati analizzati tramite metodologie statistiche ed ANOVA, in questo modo è stato possibile proporre un modello matematico per la dissoluzione delle terre rare.

Analisi sperimentale

Caratterizzazione

In Tab. 1, sono riportate le analisi delle polveri iniziali e dopo il trattamento di calcinazione con idrossido di bario a 950 °C. Entrambe le analisi sono state condotte sulla frazione inferiore a 38 µm. In tabella sono riportate le concentrazioni delle terre rare e del calcio, l'elemento maggiormente presente nelle polveri.

Trattamento termico

Lo scopo del trattamento termico è stato di trasformare i fosfati contenenti terre rare in ossidi di terre rare in quanto più facilmente dissolvibili nel successivo trattamento di lisciviazione con acido solforico. La stessa procedura era anche usata per l'estrazione delle terre rare dalle miniere, come per esempio dalla monazite [2]. Un materiale alcalino (idrossido di bario) è stato selezionato per garantire l'ossidazione dei fosfati. La reazione che prende luogo durante la calcinazione è la seguente:

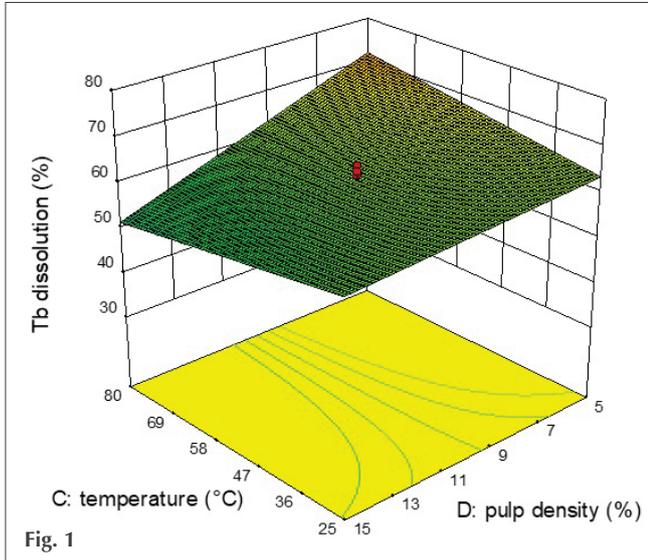


dove RE: rare earths

Differenti rapporti tra polveri e materiale alcalino, temperature e tempi di trattamento sono stati studiati con lo scopo di minimizzare il consumo energetico del forno e di reagenti ma garantire l'ossidazione delle terre rare. L'analisi XRD ha consentito di valutare l'effettiva trasformazione delle terre rare che può avvenire con un rapporto idrossido di bario/polveri nel range 0,2-0,6 a 950 °C per 1 ora.

Lisciviazione

I risultati sperimentali condotti attraverso un piano fattoriale con 2 livelli e 5 fattori hanno permesso di individuare le condizioni che consentono di massimizzare le rese di dissoluzione delle terre rare, con particolare attenzione al terbio. La massima estrazione di terbio (80%) è stata ottenuta con il trattamento con le seguenti condizioni operative: idrossido di bario/polveri 0,6, concentrazione di acido solforico 1 M, concentrazione di solido 5%, temperatura 80 °C, tempo di reazione 3 ore. Alle migliori condizioni per ciascun elemento delle terre rare si sono ottenute estrazioni del 99,8% per ittrio ed europio, 65% per il



gadolinio e 60% per lantanio e cerio. Il modello di estrazione del terbio, ipotizzato lineare, è stato individuato tramite l'analisi della varianza. In Fig. 1 è mostrata la superficie di risposta della dissoluzione del terbio in funzione di 2 fattori: la temperatura e la concentrazione di solido. Si evince che in funzione di questi due fattori (considerando gli altri fattori ai loro livelli medi), la massima estrazione del terbio è 72% in corrispondenza della temperatura al suo livello alto (80 °C) e della concentrazione di solido a livello basso (5%).

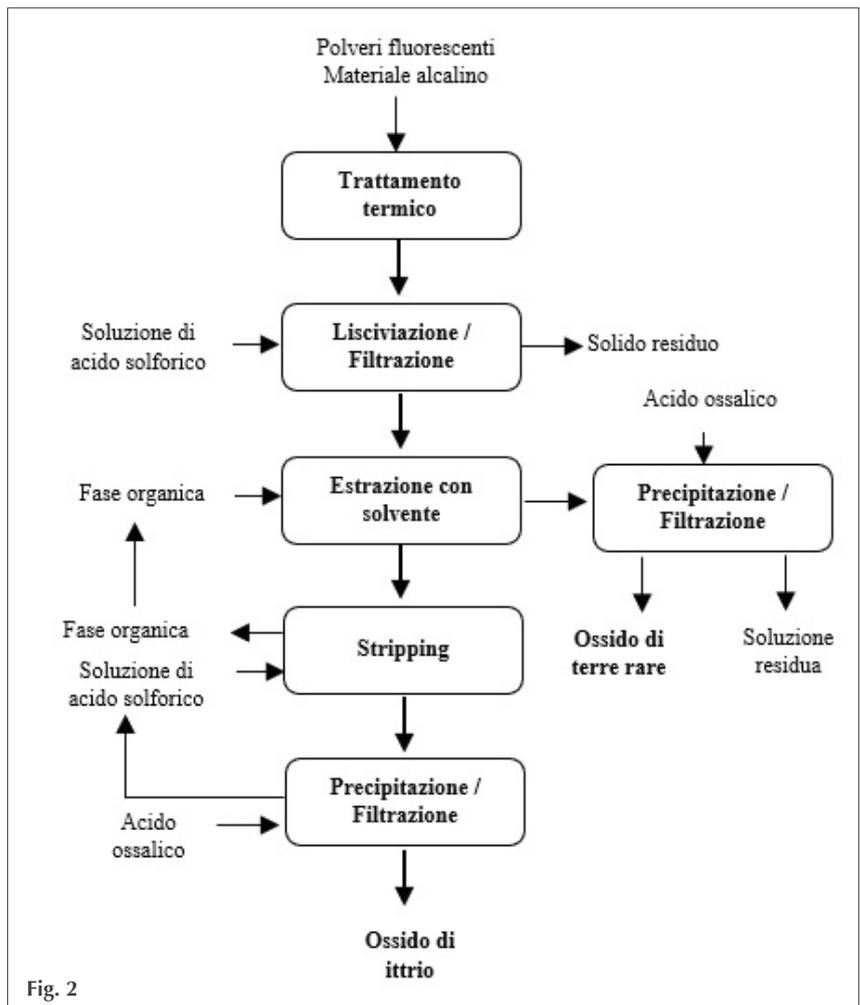
Estrazione con solvente

Ulteriori attività sperimentali sono state effettuate per separare selettivamente le terre rare presenti in soluzione acida. Tre estraenti (Cyanex 272, Cyanex 572 e D2EHPA) sono stati utilizzati per investigare l'estrazione delle terre rare. La fase organica è stata aggiunta in cherosene (20% v/v) ed è stata aggiunta soda valutando l'estrazione in funzione del pH. Un possibile metodo per separare selettivamente le terre rare a partire dalla soluzione di lisciviazione è quello di

usare il D2EHPA che permette di separare il terbio e l'ittrio dalle altre terre rare per valori di pH intorno a 1. È stato definito l'ordine di estrazione: $Y \geq Tb > Gd \geq Eu > Ce \geq La$. Dopo stripping acido, precipitazione con acido ossalico e successiva calcinazione degli ossalati di terre rare sono stati ottenuti due prodotti ricchi in terre rare. Il primo è un miscuglio di ossidi di terre rare con la seguente composizione: 98,8% ossido di ittrio, 0,6% ossido di terbio e 0,6% ossido di cerio. Il secondo prodotto è invece costituito da: 32,5% ossido di europio, 17,9% ossido di cerio, 17,1% ossido di ittrio, 12,5% ossido di lantanio, 10,6% ossido di terbio e 9,4% ossido di gadolinio.

Analisi di processo

In Fig. 2 è mostrato un possibile processo di recupero in base alle prove sperimentali descritte precedenti.





temente. Le polveri fluorescenti sono ottenute da un trattamento meccanico delle lampade che include frantumazione, smantellamento e vagliatura. Quindi, le polveri necessitano di una fusione alcalina ad alta temperatura, dissoluzione con acido solforico, estrazione con solvente, stripping con acido solforico, successiva precipitazione delle terre rare come ossalati e calcinazione finale.

Il bilancio di materia, confermato anche tramite il software commerciale SuperPro Designer, evidenzia come a partire da 1 t di polveri fluorescenti è possibile ottenere 15 kg di ossido di terre rare e 122 kg di ossido di ittrio.

Conclusioni

Nel presente lavoro è stato proposto un trattamento di riciclo delle lampade fluorescenti al fine di recuperare le terre rare presenti nelle polveri. A differenza di quanto presente in letteratura è stato individuato un pretrattamento termico delle polveri in grado di massimizzare le rese di lisciviazione di tutte le terre rare. Inoltre, la separazione selettiva delle terre rare è stata studiata a partire da soluzioni acide reali. Quindi, a partire da un rifiuto pericoloso è possibile ottenere due prodotti: un ossido di terre rare e un ossido ricco in ittrio.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Consiglio Direttivo 75/442/CEE sui rifiuti e decisione del Consiglio 94/904/EC lista dei rifiuti pericolosi, *Off. J. Eur. Communities L*, 2000, **226**, 3.
- [2] R.R. Merritt, *J. Less Common Met.*, 1990, **166**, 197.
- [3] G. Belardi *et al.*, *Thermochim. Acta*, 2014, **591**, 22.

Rare Earths Recovery from Fluorescent Lamps

Experimental and process analysis for rare earths recovery from fluorescent spent lamps was proposed. The experimental activities are aimed at focusing on the recovery of the terbium, which compared to other rare earths has a high economic value. The process includes a thermal treatment, a hydrometallurgical treatment and the selective separation of rare earths using organic extractants.

Istruzioni per gli Autori

La *Chimica e l'Industria* è una rivista di scienza e tecnologia e di informazione per i chimici.

Nella rubrica "Attualità" ospita articoli o comunicati brevi su argomenti di interesse rilevante per tutti coloro che operano nella chimica, richiesti dalla redazione o ricevuti come lettere al direttore.

Nella sezione "Science and Technology" pubblica in inglese monografie scientifiche di chimica, ingegneria chimica e tecnologie farmaceutiche, concordate o richieste dal comitato scientifico o dalla redazione.

Nella sezione "Chimica e..." ospita articoli in italiano o in inglese di carattere applicativo, tecnologico e informativo per tutti i settori rilevanti della chimica.

Tutti gli articoli saranno sottoposti al giudizio di almeno un referee.

Testi

I testi possono essere trasmessi via e-mail, completi di tabelle e figure, con chiara indicazione dei nomi degli autori, scrivendo per esteso anche il nome di battesimo, gli Istituti o Enti presso i quali svolgono la loro attività e relativo indirizzo. Va allegato inoltre un breve riassunto del testo sia in italiano sia in inglese (max 300 battute).

I testi dovranno essere contenuti in non più di 30.000 battute per quanto riguarda la sezione "Science and Technology", e non più di 20.000 battute per quanto riguarda la sezione "Chimica e...". Il numero complessivo di tabelle e figure non dovrebbe essere superiore a 10 per la sezione "Science..." e a 5 per la sezione "Chimica e...". Tutti gli articoli dovranno essere corredati di un'immagine esplicativa dell'argomento da poter utilizzare come foto di apertura.

Il titolo non dovrà essere lungo più di 30 battute.

Immagini, schemi, figure vanno inviate in formato jpg, tiff o gif in file separati. Si raccomanda di uniformare la lingua delle immagini a quella del testo;

I richiami bibliografici (non più di 30-35), da citare all'interno del testo, devono essere numerati progressivamente, con numeri arabi tra parentesi quadre. La bibliografia va riportata in fondo al testo secondo gli esempi:

- [1] D.W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, J. Wiley, New York, 1974, 320.
- [2] R.D. Shannon, *Acta Crystallogr.*, 1976, **32**, 751.
- [3] U.S. Pat. 4.410.501, 1983.
- [4] Chemical Marketing Reporter, Schnell Publ. Co. Inc. (Ed.), June 15, 1992.
- [5] G. Perego *et al.*, *Proceedings of 7th Int. Conf. on Zeolites*, Tokyo, 1986, Tonk Kodansha, Elsevier, Amsterdam, 129.

La redazione invita inoltre gli Autori ad inviare in allegato (fuori testo) con gli articoli anche fotografie o illustrazioni relative al contenuto, sia di tipo simbolico sia descrittivo, per migliorare l'aspetto redazionale e comunicativo (la direzione se ne riserva comunque la pubblicazione).

Tutto il materiale deve essere inviato per e-mail a:
dott. Anna Simonini, anna.simonini@soc.chim.it