(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 545 214**

(51) Int. Cl.:

C01B 25/32	(2006.01)
C01B 25/37	(2006.01)
C01F 17/00	(2006.01)
H01J 9/52	(2006.01)
C09K 11/01	(2006.01)
C09K 11/77	(2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.04.2010** **E 10713179 (9)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.05.2015** **EP 2419377**

(54) Título: **Proceso para la recuperación de elementos de las tierras raras a partir de una mezcla sólida que contiene un halofosfato y un compuesto de uno o varios elementos de las tierras raras**

(30) Prioridad:

14.04.2009 FR 0901807

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.09.2015

(73) Titular/es:

RHODIA OPÉRATIONS (100.0%)
40, rue de La Haie Coq
93306 Aubervilliers, FR

(72) Inventor/es:

BRACONNIER, JEAN-JACQUES y
ROLLAT, ALAIN

(74) Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 545 214 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Proceso para la recuperación de elementos de las tierras raras a partir de una mezcla sólida que contiene un halofosfato y un compuesto de uno o varios elementos de las tierras raras

La invención se refiere a un proceso de recuperación de elementos de las tierras raras a partir de una mezcla sólida que contiene un halofosfato y un compuesto de uno o varios elementos de las tierras raras.

El mercado de las lámparas de bajo consumo se encuentra hoy día en plena expansión. Se sabe que la iluminación es de hecho un elemento importante en la factura energética de países industrializados y que la utilización de estas lámparas en lugar de lámparas incandescentes permitirá reducir su importancia.

Las directivas gubernamentales emitidas en varios países quieren ampliar esta evolución hacia lámparas de bajo consumo.

Por otra parte, el desarrollo de este tipo de lámparas hace que sea imprescindible la gestión de su recuperación y su reciclaje, teniendo en cuenta no solamente la presencia de mercurio, sino también de los metales incluidos en su composición.

Actualmente, la casi totalidad de los materiales (vidrio, mercurio, metales, etc.) resultantes del tratamiento de las lámparas de ese tipo se recicla, alcanzando un nivel de reciclaje superior al 90 %. Solo los polvos fluorescentes, que representan del 1 al 4 % en peso de las lámparas, se encuentran enterrados hoy día en vertederos autorizados, después de haber eliminado el mercurio.

Estos polvos fluorescentes comprenden uno o varios luminóforos así como aditivos para mejorar el comportamiento de las lámparas (alúmina, fosfato o borato de calcio, etc.).

Ahora, los compuestos luminóforos presentes en estos polvos son materiales cuya elaboración es cara y que contienen elementos raros y costosos, como los elementos de las tierras raras.

Por tanto, existe una necesidad importante de un proceso que permita separar los diferentes compuestos de estos polvos para que puedan ser reprocesados posteriormente por separado.

El proceso de la invención responde a esta necesidad.

Con este objetivo, el proceso de la invención es un proceso de recuperación de elementos de las tierras raras a partir de una mezcla sólida que contiene al menos un halofosfato y al menos un compuesto de uno o varios elementos de las tierras raras, y que se caracteriza por que comprende las etapas siguientes:

- (a) se realiza un ataque ácido de dicha mezcla en medio líquido;
- (b) se añade una base al medio obtenido al final de la etapa (a) para elevar el pH de dicho medio hasta un valor de al menos 1,5 con lo que se obtiene una primera fase sólida que comprende uno o varios elementos de las tierras raras al menos parcialmente en forma de fosfato y una primera fase líquida que comprende al menos un elemento alcalino-térreo de halofosfato y la primera fase sólida se separa de la primera fase líquida;
- (c) el sólido resultante de la etapa (b) se somete a un ataque con una base fuerte con lo que se obtiene una segunda fase sólida que comprende uno o varios elementos de las tierras raras al menos en forma de hidróxido y una segunda fase líquida que comprende un fosfato del catión de la base fuerte y la segunda fase sólida se separa de la segunda fase líquida;
- (d) se realiza un ataque ácido del sólido resultante de la etapa (c) en condiciones tales que el pH del medio de reacción sea inferior a 7, con lo que se obtiene una tercera fase sólida y una tercera fase líquida que comprende al menos una sal de elementos de las tierras raras y la tercera fase sólida se separa de la tercera fase líquida.

El proceso de la invención es un proceso simplificado que permite un alto rendimiento de recuperación de elementos de las tierras raras que, en particular, puede ser de al menos el 75 %, o incluso de al menos el 80 %.

Además, de acuerdo con una realización particular, este proceso da lugar a efluentes sólidos recuperables y a efluentes líquidos aceptables teniendo en cuenta las limitaciones medioambientales.

Otras características, detalles y ventajas de la invención quedarán más claras tras la lectura de la descripción proporcionada a continuación, que hace referencia al dibujo anexo en el que:

– la única figura es un diagrama de bloques del proceso de la invención.

Para la presente descripción, por tierras raras se entiende los elementos del grupo constituido por el itrio y los elementos de la tabla periódica con el número atómico comprendido entre 57 y el 71, ambos inclusive.

Cabe señalar que en la siguiente descripción, salvo que se indique lo contrario, en todos los intervalos o límites de valores proporcionados, los valores de los extremos están incluidos, por lo que los intervalos o límites de valores definidos de esta manera cubren cualquier valor al menos igual o superior al límite inferior y/o al menos igual o inferior al límite superior.

El proceso de recuperación de la invención parte de una mezcla en forma líquida que contiene en particular al menos un halofosfato y al menos un compuesto de uno o varios elementos de las tierras raras.

El proceso de la invención se puede aplicar en particular a una mezcla que se obtiene de un tratamiento de recuperación o de reciclaje de lámparas, como por ejemplo tubos fluorescentes, lámparas lineales, compactas, tricromáticas o halógenas, tratamiento que permite la recuperación previa de al menos parte de materiales tales como vidrio, mercurio u otros metales.

Esta mezcla en general esté presente en forma de polvo, cuya granulometría puede variar en particular entre 1 µm y 10 µm, más en particular entre 3 µm y 10 µm y cuya densidad puede estar comprendida, por ejemplo, entre 3 y 5.

Un primer tipo de halofosfato presente en la mezcla de partida es un luminóforo utilizado en las lámparas para su color blanco de emisión. En general se trata de un compuesto de tipo apatita, es decir, un compuesto que es una mezcla de un fosfato de calcio y de otra sal de este elemento y que también puede comprender halógenos como el flúor o el cloro. Como ejemplo se pueden citar la hidroxiapatita $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, cloroapatita $Ca_3(PO_4)_2CaCl_2$, fluoroapatita $Ca_5(PO_4)_3F$. Como es sabido, los compuestos de este tipo además pueden comprender otro elemento alcalino-térreo, como el estroncio, como sustituto parcial del calcio, elementos dopantes de tipo elemento de transición como el antimonio o el manganeso o de tipo elementos de las tierras raras. A modo de ejemplo se puede mencionar un compuesto representado por la fórmula general $(Sr,Ca)_{10}(PO_4)_6(Cl,F)_2:Sb^{3+},Mn^{2+}$.

Otro tipo de halofosfato que se puede mencionar son los productos de tipo fosfato que comprenden un halógeno, un elemento alcalino-térreo y un elemento de las tierras raras como por ejemplo el europio. Como ejemplo de compuesto de este tipo se puede mencionar el de la fórmula $Sr_5(PO_4)_3Cl:Eu^{2+}$. Estos halofosfatos generalmente se utilizan para su color de emisión azul.

La mezcla sólida de partida comprende además un compuesto de uno o varios elementos de las tierras raras.

Estos compuestos pueden ser de diversa naturaleza. Se pueden seleccionar más en particular entre fosfatos, aluminatos alcalino-térreos, boratos, vanadatos y óxidos de las tierras raras.

Para los fosfatos, se pueden mencionar más en particular fosfatos de cerio o de terbio o incluso de una combinación de estos dos elementos de las tierras raras. También puede ser fosfatos de lantano combinados con al menos uno de los dos elementos de las tierras raras mencionados anteriormente y también pueden ser muy en particular fosfatos de lantano, de cerio o de terbio. En general estos fosfatos son ortofosfatos que pueden estar representados por la fórmula general $LnPO_4$, con Ln que indica al menos un elemento de las tierras raras como lantano, cerio y terbio. Se trata en particular de luminóforos utilizados para su emisión en el verde.

Para los aluminatos, se trata de aluminatos alcalino-térreos, con los metales alcalino-térreos que pueden ser más en particular el magnesio, bario, calcio y estroncio, solos o en combinación. En general se trata de productos utilizados en las lámparas para su emisión en el azul o en el verde.

El elemento de las tierras raras, que puede estar representada como elemento de la matriz o como dopante, puede ser en particular cerio, terbio, europio, neodimio y disprosio, elementos que se pueden utilizar solos o en combinación.

Por tanto, el bario puede estar parcialmente sustituido por al menos un elemento seleccionado entre estroncio, calcio o elementos de las tierras raras distintos del europio. Asimismo, el magnesio puede estar parcialmente sustituido por al menos un elemento seleccionado entre el cinc o el manganeso o el cobalto. Por último, el aluminio también puede estar parcialmente sustituido por al menos un elemento seleccionado entre el galio, escandio, boro, germanio o silicio.

Únicamente a modo de ejemplo se pueden mencionar los aluminatos de las fórmulas siguientes: $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ o $(Ce,Tb)MgAl_{11}O_{19}$.

Los boratos de las tierras raras pueden ser ortoboratos de la fórmula $LnBO_3$, en la que Ln representa al menos elemento de las tierras raras o incluso oxiboratos de elementos de las tierras raras de la fórmula Ln_3BO_6. Se sabe que en estos boratos el elemento de las tierras raras puede estar presente como elemento de la matriz del borato, en cuyo caso el elemento de las tierras raras puede ser en particular lantano, lutecio, itrio y gadolinio o una combinación de al menos dos de estos elementos de las tierras raras, pero también como elemento dopante. En este último caso, el elemento de las tierras raras puede ser más en particular europio, samario, tulio e iterbio, estos

elementos que se pueden utilizar solos o en combinación. El elemento de las tierras raras dopante también puede estar presente en combinación con un segundo dopante como bismuto, plomo, antimonio, cromo y hierro.

Como ejemplo de borato se puede mencionar el producto de la fórmula: $(Gd,Mg)B_5O_{10}:Ce^{3+},Tb^{3+}$.

Los elementos de las tierras raras también pueden estar presentes en forma de vanadatos, dopados con un elemento de las tierras raras como el europio. Así, se pueden mencionar los compuestos YVO_4:Eu o $Y(P,V)O_4$:Eu.

Por último, el compuesto de las tierras raras de la mezcla de partida puede ser un óxido de elementos de las tierras raras de fórmula general Ln_2O_3. Se pueden mencionar más en particular el óxido de itrio (Y_2O_3) u óxido de gadolinio (Gd_2O_3) o el óxido mixto de itrio y gadolinio ($(Y, Gd)_2O_3$). Estos óxidos de itrio y/o de gadolinio en general están dopados con europio y opcionalmente pueden contener otros elementos adicionales seleccionados entre tierras raras distintas del europio, el galodinio y el itrio. En particular se pueden citar el terbio, samario o lantano. Dichos óxidos en general se utilizan en las lámparas para su emisión roja.

La mezcla sólida de partida además puede contener compuestos de tipo alúmina Al_2O_3, sílice SiO_2, fosfatos de calcio y otros residuos resultantes del tratamiento de las lámparas tales como metales como el mercurio o plásticos o incluso restos de vidrio.

Las respectivas proporciones de halofosfato y de compuestos de las tierras raras pueden variar en un gran intervalo en función, en particular, del tipo de lámpara del cual se extrae la mezcla a tratar. El proceso de la invención se puede aplicar muy en particular a mezclas que presentan un contenido máximo de halofosfato del 80 % en peso aproximadamente, pero este valor no es crítico y se proporciona únicamente a título ilustrativo.

Ahora se describen con detalle las diferentes etapas del proceso de la invención y pueden hacer referencia, en el resto de la descripción, al dibujo anexo en el que se muestran esquemáticamente estas etapas.

La primera etapa del proceso de la invención, la etapa (a) es un ataque ácido de la mezcla sólida recién descrita.

Este ataque se realiza en medio líquido. Así, se puede formar una dispersión de la mezcla sólida en agua y la dispersión así formada se pone en contacto con un ácido. Esto se puede realizar en un reactor agitado que contiene la dispersión e introducir en el reactor una solución de ácido.

Preferentemente, el ácido es un ácido fuerte como ácido nítrico o ácido clorhídrico.

El ataque ácido se realiza preferentemente en caliente, por ejemplo, a una temperatura comprendida entre 40 ºC y 80 ºC.

En general, el ataque se realiza hasta que se obtiene un pH en el medio de reacción inferior o igual a 1.

Una vez que se alcanza el pH tras la adición de la cantidad necesaria de ácido, puede ser ventajoso realizar una maduración del medio de reacción manteniéndolo en las mismas condiciones de pH y de temperatura que las del final del ataque, opcionalmente con agitación.

La segunda etapa del proceso, etapa (b), consiste en la adición de una base al medio obtenido al final de la etapa (a), opcionalmente manteniendo el medio a la misma temperatura que la que se encuentra antes de la introducción de la base.

Preferentemente se utiliza una base de tipo hidróxido alcalino como la sosa. La adición de la base se realiza de forma que el pH de la mezcla de reacción se incremente hasta un valor de pH de al menos 1,5, más en particular de al menos 2.

Tras la adición de la base y, preferentemente, la refrigeración del medio de reacción, las fases se separan del medio de reacción por cualquier proceso de separación sólido/líquido adecuado como por ejemplo filtración, centrifugación o decantación.

Al final de esta separación se recoge una primera fase sólida y una primera fase líquida. Se puede realizar el lavado con agua de la fase sólida.

La primera fase sólida comprende el o los elementos de las tierras raras de la mezcla sólida de partida. Este o estos elementos de las tierras raras se encuentran al menos parcialmente en forma de fosfato, en particular de ortofosfato. La fase sólida efectivamente puede contener uno o varios elementos de las tierras raras en una forma distinta, por ejemplo, en forma de aluminatos y, opcionalmente, cantidades residuales de boratos u óxidos, principalmente en función de la composición de la mezcla sólida de partida, estas formas que corresponden a compuestos de las tierras raras que no hayan sido atacados durante el ataque ácido de la primera etapa. Por último, esta fase sólida además puede contener otros compuestos como alúmina o sílice.

La primera fase líquida comprende al menos un elemento alcalino-térreo que es el elemento alcalino-térreo del halofosfato de partida, en particular calcio o estroncio en forma de solución, en general acuosa, de la sal del ácido utilizado durante el ataque ácido.

Esta fase líquida se puede eliminar como efluente líquido del proceso, o se puede tratar posteriormente de acuerdo con una variante del proceso que se describirá más adelante.

La etapa siguiente del proceso de la invención, etapa (c), es un ataque del sólido (primera fase sólida) resultante de la etapa (b) con una base fuerte que puede ser más en particular una solución de sosa o de potasa.

Este ataque se realiza poniendo en contacto en agitación la base fuerte en forma de solución con el sólido. La mezcla obtenida se lleva hasta una temperatura de al menos 100 ºC, más en particular de al menos 120 ºC, durante un periodo que puede oscilar entre 30 minutos y 2 horas, por ejemplo, periodo que es corto ya que le temperatura es alta.

Al final del ataque es posible diluir la mezcla de reacción con la adición de agua para disminuir su viscosidad, si fuera necesario.

A continuación el medio se somete a una separación de las fases sólida y líquida, una vez más por cualquier medio conocido, por ejemplo mediante filtración.

Al final de esta separación se recoge una segunda fase sólida y una segunda fase líquida. Se puede realizar el lavado con agua de la fase sólida.

Esta segunda fase sólida comprende una o varios elementos de las tierras raras de los que al menos una parte se encuentra en forma de hidróxido, $Ln(OH)_3$, con el Ln que representa al menos un elemento de las tierras raras.

Particularmente, en función de la composición de la mezcla sólida de partida, la fase sólida puede contener uno o varios elementos de las tierras raras en otra forma distinta como por ejemplo, en forma de aluminatos y, opcionalmente, en cantidades residuales de boratos o de fosfatos correspondientes a los compuestos de las tierras raras que no hayan sido atacados durante el ataque ácido de la primera etapa, así como otros compuestos como alúmina o sílice.

La segunda fase sólida comprende compuestos de tipo fosfato del catión de la base fuerte utilizado para el ataque en la etapa (c), por ejemplo, de tipo fosfato de sodio o de potasio. Opcionalmente puede contener silicato de este catión como silicato de sodio o de potasio.

Esta fase líquida se puede eliminar en forma de efluente líquido distinto del proceso o bien se puede tratar posteriormente de acuerdo con una variante del proceso que se describirá más adelante.

A continuación el proceso comprende una etapa (d) de tratamiento del sólido obtenido en la etapa anterior (la segunda fase sólida) opcionalmente tras lavarlo con agua.

Este tratamiento es un ataque ácido. Así, el sólido se puede dispersar en agua y se añade un ácido a la dispersión obtenida de esta manera.

Preferentemente, el ácido es un ácido fuerte como ácido nítrico o ácido clorhídrico.

El ataque ácido se realiza mediante la adición del ácido en condiciones tales que el pH del medio de reacción sea inferior a 7, preferentemente inferior a 3, por ejemplo, igual a 1.

De acuerdo con una variante interesante, la dispersión o el medio resultante de este ataque ácido se calienta, por ejemplo, hasta su temperatura de ebullición y se mantiene a esta temperatura y al valor de pH de partida durante un periodo que puede ser, por ejemplo, igual a 1 hora.

Esta variante se puede poner en práctica por tratamiento de la dispersión o del medio en un autoclave a una temperatura que puede ser de hasta 200 ºC, por ejemplo.

Las fases sólida y líquida del medio obtenidas al final del ataque ácido se separan por cualquier medio conocido.

Al final de esta separación se recoge una tercera fase sólida y una tercera fase líquida. Se puede realizar un lavado con agua de la fase líquida.

La fase líquida comprende al menos una sal de uno o varios elementos de las tierras raras y del ácido utilizado para el ataque ácido de la etapa (d), por ejemplo, un nitrato o cloruro. Esta fase líquida constituye la producción del

proceso de recuperación de la invención, puesto que contiene el o los elementos de las tierras raras en la mezcla sólida de partida. En el caso de una mezcla de las tierras raras, su separación se puede realizar, por ejemplo, mediante procesos conocidos de tipo extracción líquido/líquido.

La fase sólida recuperada contiene todas las especies que no hayan sido atacadas, por ejemplo, de alúmina o de sílice, y constituye el residuo sólido del proceso.

De acuerdo con un modo de realización particular que se describe ahora, el proceso de la invención puede comprender etapas adicionales.

Este modo de realización se emplea en función de la composición de la mezcla sólida de partida. Así, es particularmente útil si esta mezcla contiene compuestos de tipo aluminatos de metales alcalino-térreos y de las tierras raras y en particular aluminatos que comprenden magnesio.

De acuerdo con una realización, el proceso comprende por tanto las siguientes etapas adicionales:

- (e) se mezcla el sólido resultante de la etapa (d) descrito más arriba con un compuesto sólido alcalino y se calcina la mezcla así obtenida;
- (f) el producto calcinado resultante de la etapa anterior se redispersa en agua;
- (g) de la dispersión obtenida al final de la etapa anterior se separa una cuarta fase sólida que comprende uno o varios elementos de las tierras raras al menos en forma de hidróxido y una cuarta fase líquida que comprende al menos un elemento alcalino;
- (h) el sólido obtenido en la etapa anterior se dispersa en agua y se acidifica la dispersión así obtenida;
- (i) de la dispersión obtenida al final de la etapa anterior se separa una quinta fase sólida y una quinta fase líquida que comprende al menos una sal de elementos de las tierras raras.

La etapa (e) es una etapa de reacción sólido/sólido (fusión alcalina) en la que se mezcla el sólido resultante de la etapa (d) con un compuesto alcalino que puede ser, por ejemplo, un hidróxido, tal como NaOH, un óxido tal como NaO, y más en particular un carbonato, incluso más en particular un carbonato de sodio. La mezcla se realiza con una relación ponderal de compuesto alcalino generalmente en exceso con respecto al sólido para tener una reacción óptima, esta relación que puede ser, por ejemplo, de al menos 3 partes de compuesto alcalino por 1 parte de sólido, en particular de 5 partes del compuesto alcalino por 1 parte de sólido.

La calcinación se realiza en un horno a una temperatura suficiente para obtener la fusión de la mezcla, por ejemplo, a una temperatura de al menos 900 ºC. La duración de esta calcinación puede estar comprendida, solo a modo de ejemplo, entre 1 y 4 horas.

Al final de la calcinación, el sólido obtenido se enfría y se dispersa en agua, por ejemplo agua caliente, preferentemente con agitación, a fin de obtener una dispersión.

Las fases sólida y líquida de la dispersión a continuación se separan mediante cualquier medio conocido, en particular mediante filtración, con lo que se obtiene una cuarta fase sólida y una cuarta fase líquida.

La fase sólida, que se puede lavar con agua, contiene uno o varios elementos de las tierras raras que en general están presentes en forma de hidróxidos $Ln(OH)_3$, así como residuos de tipo alúmina o sílice.

La fase líquida comprende un elemento alcalino que es el del compuesto sólido utilizado en la etapa (e), este elemento alcalino que en general se encuentra en forma de hidróxido, por ejemplo, NaOH, de aluminato, por ejemplo $NaAlO_2$, o incluso de silicato como Na_2SiO_3.

Esta fase líquida se puede eliminar como efluente líquido del proceso o se puede tratar posteriormente de acuerdo con una variante del proceso que se describirá más adelante.

A fin de recuperar el o los elementos de las tierras raras contenidos en el residuo sólido obtenido de la etapa (g) (cuarta fase sólida) este sólido se dispersa en agua y se acidifica la dispersión así obtenida.

Esta acidificación se puede realizar con un ácido fuerte, por ejemplo, con ácido nítrico o clorhídrico. La acidificación se realiza mediante la adición de ácido hasta que se obtiene un valor de pH en el medio de reacción inferior a 7, preferentemente como máximo de 3, por ejemplo igual a 1.

De acuerdo con una variante interesante, la dispersión o el medio resultante de la acidificación se calienta, por ejemplo, hasta su temperatura de ebullición y se mantiene a esta temperatura y al valor de pH de partida durante un periodo que puede ser igual, por ejemplo, a 1 hora.

Las fases sólida y líquida del medio obtenido a continuación se separan mediante cualquier medio conocido, en particular mediante filtración, con lo que se obtiene una quinta fase sólida y una quinta fase líquida.

La fase sólida recuperada contiene especies que no hayan sido atacadas, por ejemplo, de alúmina o de sílice.

La fase líquida también constituye un producto del proceso de recuperación de la invención ya que contiene el o los elementos de las tierras raras que ya estaban presentes en el sólido obtenido al final de la etapa (d). En el caso de una mezcla de elementos de las tierras raras, su separación se puede realizar una vez más mediante procesos conocidos de tipo extracción líquido/líquido.

Ahora se describe una variante interesante del proceso de la invención que se refiere al tratamiento de las fases líquidas obtenidas en las diferentes etapas que se han descrito anteriormente.

De acuerdo con esta variante, se mezclan las primera y segunda fases líquidas mencionadas anteriormente, y la cuarta fase líquida, según el caso, si se emplean las etapas (e) a (g). A continuación la mezcla así obtenida se ajusta a un pH de al menos 5, más en particular de al menos 7, en particular comprendido entre 7 y 8, con lo que se obtiene un precipitado en una sexta fase líquida, y el precipitado se separa de esta sexta fase líquida.

El pH se ajusta al valor indicado anteriormente mediante la adición a la mezcla de una solución básica o ácida en función de las respectivas cantidades de las diferentes fases líquidas que se hayan utilizado para formar la mezcla.

El precipitado obtenido se puede mezclar con la fase sólida recuperada al final de la etapa (d) o de la etapa (i).

Esta variante puede ser interesante, en particular cuando se realiza el ataque ácido de la etapa (a) con ácido clorhídrico, la etapa (c) con una solución de sosa y un compuesto de sodio cuando se emplee la etapa (e). En este caso, se obtiene un precipitado que constituye el efluente sólido del proceso y que comprende una hidroxiapatita y una sexta fase sólida que constituye el efluente líquido del proceso y que comprende cloruro sódico. La hidroxiapatita de tipo $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ es un sólido recuperable.

Cabe señalar que al final del proceso de acuerdo con esta variante, se recupera únicamente un sólido recuperable y un efluente líquido cuyo tratamiento no supone ningún problema importante, que hace que este proceso sea ventajoso desde un punto de vista medioambiental.

Ahora se proporcionan ejemplos no limitantes.

Ejemplo 1

Este ejemplo se refiere a un proceso de acuerdo con la invención en el que se utiliza ácido nítrico para los ataques ácidos.

Se parte de una mezcla de partida de un polvo de luminóforos que presenta, por cada 100 g, la siguiente composición expresada en óxidos de los diferentes elementos:

Tabla 1

Eu_2O_3	1 g
Gd_2O_3	2 g
CeO_2	2 g
Y_2O_3	22 g
La_2O_3	1 g
Tb_4O_7	< 1 g
Al_2O_3	7 g
CaO	35 g
BaO	1 g
MnO	1 g
Sb_2O_3	1 g
P_2O_5	27 g

Ataque ácido

En un reactor agitado se dispersa el polvo de luminóforos en agua para obtener una dispersión con una concentración de 170 g/l que se calienta a una temperatura de 70 ºC. Sobre esta dispersión agitada y caliente se vierte en 1 hora una solución de ácido nítrico hasta que el pH de la solución se mantiene por debajo de 1. A continuación la mezcla se deja digerir durante 1 hora con agitación y se mantiene a la misma temperatura y al mismo pH.

A continuación, en 1 hora se añade una solución de sosa con una concentración igual a 4 N a la mezcla, de forma que el pH de la mezcla suba hasta 2. La mezcla se deja en agitación durante 1 hora.

Tras la refrigeración, la mezcla se filtra, y se recupera el agua de filtración. Tiene la siguiente composición:

Tabla 2

Al_2O_3	1 g
CaO	25,8 g
MnO	0,5 g
P_2O_5	5 g
MgO	0,5 g
SiO_2	7,2 g
SrO	0,5 g
ZnO	0,013 g
B_2O_3	2,3 g
Na_2O	11,6 g

A continuación se recupera el sólido residual, lavado sobre el filtro.

Ataque con sosa

En un reactor de acero inoxidable agitado se añade una solución de sosa al 55 % y el sólido húmedo anterior. La cantidad de sosa es tal que la relación ponderal de NaOH/sólido es igual a 3. La mezcla se lleva hasta una temperatura de 140 ºC durante 45 minutos. A continuación, después de enfriar a 80 ºC, la mezcla se diluye añadiendo agua caliente a 60 ºC.

Por último, una vez que la mezcla se ha enfriado hasta 50 ºC, se filtra, y se recupera el licor madre.

El residuo sólido se lava sobre el filtro, se recupera y se vuelve a redispersar en agua pura en un reactor agitado.

Ataque ácido

A continuación se añade una solución de ácido nítrico, hasta obtener un pH de 1 a 60 ºC. La mezcla obtenida se filtra, y el licor madre, que contiene los nitratos de los elementos de las tierras raras, se recupera para un tratamiento posterior de separación de los elementos de las tierras raras mediante extracción líquido/líquido.

A continuación se proporciona el contenido en tierras raras de este licor madre expresado como óxido.

Tabla 3

Eu_2O_3	0,92 g
Gd_2O_3	2,3 g
CeO_2	0,46 g
Y_2O_3	16,8 g
La_2O_3	0,46 g
Tb_4O_7	0,46 g
Total	21,4 g

Fusión alcalina

El residuo sólido, después de lavar sobre el filtro, se mezcla con carbonato sódico Na_2CO_3, en una relación ponderal de 5 partes de carbonato por cada parte del residuo. La mezcla, colocada en un crisol, se introduce en un horno para la calcinación a una temperatura de 950 ºC durante 3 h. El sólido fundido obtenido después de enfriar se desintegra en agua pura caliente a 80 ºC para obtener una dispersión de 100 g/l de residuo de partida, y se agita durante 1 h. Después de enfriar, la dispersión se filtra, y se recupera el licor madre.

Dispersión/acidificación

El sólido obtenido, después de lavar sobre el filtro, se dispersa en agua pura. La dispersión se acidifica mediante la adición de ácido nítrico, a pH 1, y a continuación, se hierve durante 1 h, manteniendo el pH a 1.

Después de enfriar, la dispersión se filtra, y el licor madre, que contiene los nitratos de las tierras raras, se recupera para su posterior tratamiento de separación de los elementos de las tierras raras por extracción líquido/líquido.

A continuación se proporciona el contenido en tierras raras de este licor madre expresado como óxido.

Tabla 4

Eu_2O_3	0,22 g
Gd_2O_3	0,35 g
CeO_2	0,416 g
Y_2O_3	1,85 g
La_2O_3	0,128 g
Tb_4O_7	0,22 g
Total	3,184 g

El rendimiento global de los elementos de las tierras raras es del 87,8 %.

Ejemplo 2

Este ejemplo se refiere a un proceso de acuerdo con la invención en el que se utiliza el ácido clorhídrico para el primer ataque ácido sobre el polvo de luminóforo. Las siguientes etapas del proceso se llevan a cabo de la misma manera que en el ejemplo 1.

Las tablas que figuran a continuación muestran los análisis del agua de filtración recuperada al final del primer ataque ácido (Tabla 5) y del segundo ataque ácido (Tabla 6).

Tabla 5

Al_2O_3	0,3 g
CaO	29,4 g
MnO	0,73 g
Sb_2O_3	0,012 g
P_2O_5	16,2 g
MgO	0,3 g
SiO_2	0,3 g
SrO	0,2 g
ZnO	0,022 g
B_2O_3	2,1 g
K_2O	1,5 g
Na_2O	12,51 g

Tabla 6

Eu_2O_3	0,85 g
Gd_2O_3	2,33 g
CeO_2	0,64 g
Y_2O_3	16,53 g
La_2O_3	0,21 g
Tb_4O_7	0,42 g
Total	20,98 g

El rendimiento global de los elementos de las tierras raras es del 84,1 %.

REIVINDICACIONES

1. Proceso de recuperación de elementos de las tierras raras a partir de una mezcla sólida que comprende al menos un halofosfato y al menos un compuesto de uno o más elementos de las tierras raras, caracterizado por que el proceso comprende las siguientes etapas:

- (a) se realiza un ataque ácido de dicha mezcla en medio líquido;
- (b) se añade una base al medio obtenido al final de la etapa (a) para elevar el pH de dicho medio hasta un valor de al menos 1,5 con lo que se obtiene una primera fase sólida que comprende uno o varios elementos de las tierras raras al menos parcialmente en forma de fosfato y una primera fase líquida que comprende al menos un elemento alcalino-térreo de halofosfato y la primera fase sólida se separa de la primera fase líquida;
- (c) el sólido resultante de la etapa (b) se somete a un ataque con una base fuerte con lo que se obtiene una segunda fase sólida que comprende uno o varios elementos de las tierras raras al menos en forma de hidróxido y una segunda fase líquida que comprende un fosfato del catión de la base fuerte y la segunda fase sólida se separa de la segunda fase líquida;
- (d) se realiza un ataque ácido del sólido resultante de la etapa (c) en condiciones tales que el pH del medio de reacción sea inferior a 7, con lo que se obtiene una tercera fase sólida y una tercera fase líquida que comprende al menos una sal de elementos de las tierras raras y la tercera fase sólida se separa de la tercera fase líquida.

2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que se utiliza una mezcla sólida que contiene, como compuesto de las tierras raras, un compuesto seleccionado entre fosfatos, aluminatos alcalino-térreos, boratos, vanadatos y óxidos.

3. Proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que el ataque ácido de la etapa (a) se realiza con ácido nítrico o ácido clorhídrico.

4. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la etapa (c) se realiza a una temperatura de al menos 100 ºC.

5. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que comprende las etapas adicionales siguientes:

- (e) se mezcla el sólido resultante de la etapa (d) con un compuesto sólido alcalino y se calcina la mezcla así obtenida;
- (f) el producto calcinado resultante de la etapa anterior se redispersa en agua;
- (g) de la dispersión obtenida al final de la etapa anterior se separa una cuarta fase sólida que comprende uno o varios elementos de las tierras raras al menos en forma de hidróxido y una cuarta fase líquida que comprende al menos un elemento alcalino;
- (h) el sólido obtenido en la etapa anterior se dispersa en agua y se acidifica la dispersión así obtenida;
- (i) de la dispersión obtenida al final de la etapa anterior se separa una quinta fase sólida y una quinta fase líquida que comprende al menos una sal de elementos de las tierras raras.

6. Proceso de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado por que como mezcla sólida de partida se utiliza una mezcla que contiene, como compuesto de las tierras raras, un aluminato alcalino-térreo.

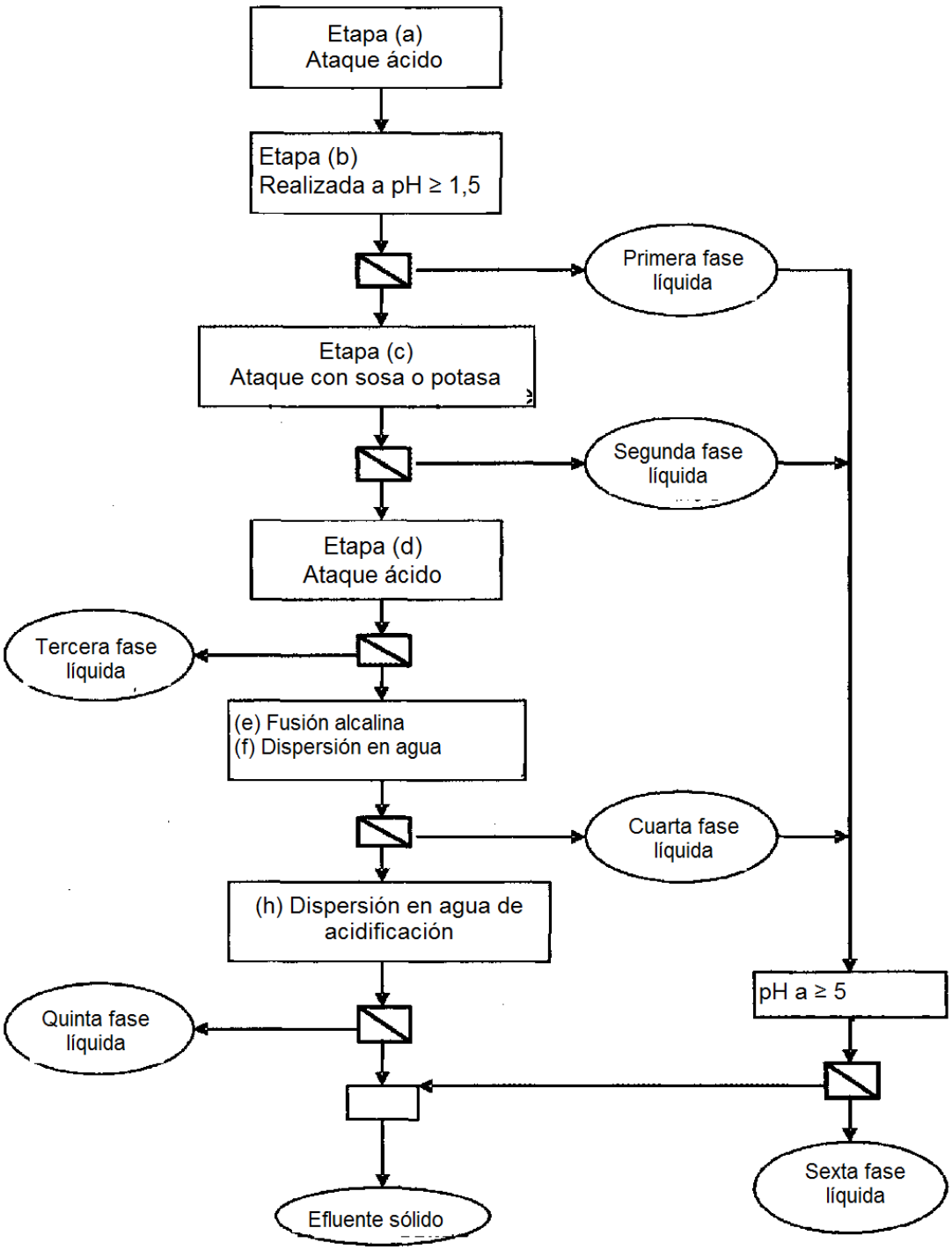
7. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que tras el ataque ácido de la etapa (d) o la acidificación, en la etapa (h), el medio obtenido al final de estas etapas se calienta, más en particular se mantiene en ebullición, o se somete a tratamiento en autoclave.

8. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el ataque ácido de la etapa (d) o la acidificación de la etapa (h) se realiza con ácido nítrico o ácido clorhídrico.

9. Proceso de acuerdo con la reivindicación anterior, caracterizado por que las primera y segunda fases líquidas mencionadas anteriormente se mezclan y, si es el caso, la cuarta fase líquida, y la mezcla así obtenida se ajusta a un pH de al menos 5, con lo que se obtiene un precipitado en una sexta fase líquida, y el precipitado se separa de esta sexta fase líquida.

10. Proceso de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizado por que el ataque ácido de la etapa (a) se realiza con ácido clorhídrico, la etapa (c) se realiza con una solución de sosa y, si se emplea la etapa (e), se utiliza en ella un compuesto de sodio con lo que se obtiene un precipitado que comprende una hidroxiapatita y una sexta fase líquida que comprende cloruro sódico.

Figura 1


Etapa (a)
Ataque ácido
Etapa (b)
Realizada a pH ≥ 1,5
Primera fase líquida
Etapa (c)
Ataque con sosa o potasa
Segunda fase líquida
Etapa (d)
Ataque ácido
Tercera fase líquida
(e) Fusión alcalina
(f) Dispersión en agua
Cuarta fase líquida
(h) Dispersión en agua de acidificación
pH a ≥ 5
Quinta fase líquida
Sexta fase líquida
Efluente sólido