



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 323 321**

51 Int. Cl.:

C22B 3/38 (2006.01)

C22B 7/00 (2006.01)

C22B 59/00 (2006.01)

C22B 3/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05804481 .9**

96 Fecha de presentación : **24.11.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1817437**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **15.08.2007**

54 Título: **Método de extracción de europio (III) e itrio (III) a partir de concentrado de lodo o polvo de luminóforo.**

30 Prioridad: **30.11.2004 CZ 20041156**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
13.07.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
13.07.2009

73 Titular/es: **Ustav Chemických Procesu Akademie
Ved České Republiky
Rozvojova 135
165 02 Praha 6 - Suchbát, CZ**

72 Inventor/es: **Gruber, Vaclav**

74 Agente: **Zuazo Araluze, Alexander**

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

Método de extracción de europio (III) e itrio (III) a partir de concentrado de lodo o polvo de luminóforo.

5 **Campo técnico**

La invención se refiere al aislamiento selectivo de sales de itrio y europio a partir del concentrado de luminóforos, que se extrajo mediante un ácido inorgánico, preferiblemente ácido clorhídrico o ácido nítrico. El concentrado de luminóforos se obtiene durante el reciclaje de pantallas usadas de monitores o televisiones en color.

10 **Técnica anterior**

La necesidad del reprocesamiento ecológico de la cantidad creciente de residuos electrotécnicos procedentes de los hogares y el sector comercial lleva a la introducción de nuevas tecnologías de reciclaje. Con respecto a la cantidad y lo nocivo de los residuos, una de las tecnologías más importantes es el reprocesamiento de receptores de TV y monitores de ordenadores personales usados. En este proceso, la mayor parte de los residuos en cuanto al volumen es vidrio. Especialmente vidrio de plomo y bario, usado en las pantallas luminiscentes y el embudo de tubos de rayos catódicos, es una materia prima valiosa. Sin embargo, no debe contaminarse por la presencia de una capa luminiscente en la parte interna de la pantalla. Este luminóforo, depositado en forma de una capa de polvo, contiene algunos elementos que cambian las propiedades ópticas del vidrio y lo convierten de ese modo en menos valioso para su uso posterior. La fuente principal de esta contaminación son los compuestos de itrio y europio, cuyo precio es considerablemente alto y por tanto su aislamiento es deseable desde el punto de vista económico.

Con el fin de mantener el valor del vidrio de plomo, la capa de luminóforo se retira mecánicamente, dado el caso también químicamente (véase la solicitud de patente PL 353981). El polvo resultante, dado el caso lodo, que contiene sustancias luminiscentes, predominantemente óxidos y sulfuros de zinc, cadmio, itrio y europio, se deposita hasta el momento como residuos tóxicos, porque contiene metales pesados (zinc, cadmio).

En la técnica anterior se conocen diversos procedimientos que tratan la separación de lantánidos, inclusive el itrio, a partir de sus mezclas.

El documento US 3.110.556 trata la recuperación de itrio a partir de la disolución acuosa de metales de tierras raras de tipo lantánido, proporcionando una disolución acuosa que contiene iones itrio y metales de tierras raras con un contenido en ácido mineral libre no superior a 2 N, poniendo en contacto dicha disolución con un ácido dialquilsulfónico, mediante lo cual los iones itrio y metales de tierras raras más pesados se extraen en una fase orgánica y los iones de tierras raras más ligeros permanecen en la disolución acuosa. Tras separar las fases acuosa y orgánica, dicha fase orgánica se pone en contacto con un ácido mineral de una concentración de entre 5 y 6 N, mediante lo cual se obtiene una disolución de separación acuosa que contiene los iones itrio y los iones de tierras raras más pesados, añadiendo un tiocianato soluble en agua a dicha disolución de separación acuosa, poniendo en contacto dicha disolución de separación de tiocianato con un disolvente seleccionado del grupo que consiste en fosfato de triálquilo, ácido dialquilsulfónico, fosfonato de alquilo y fosfonato de dialquilarilo mediante lo cual dichos valores de tierras raras más pesadas se llevan a una fase de extracto mientras que dichos valores de itrio permanecen en dicha disolución de separación acuosa y separando dicha fase de extracto de dicha disolución de separación. Este procedimiento se basa en la dependencia del comportamiento de extracción de los metales de tierras raras de sus números atómicos, en el que el itrio se comporta como si tuviera un número atómico de entre 67 y 68 en la extracción con ácido dialquilsulfónico, y un número atómico de entre 57 y 62 en la extracción con un fosfato de triálquilo o fosfonato de triálquilo o ácido dialquilsulfónico. Estas etapas se repiten en una realización multietapa.

El documento US 3.524.723 enseña el procedimiento de la extracción de europio a partir de la mezcla de iones metálicos de tierras raras (TR) obtenidos a partir de los minerales que contienen metales de tierras raras mediante la extracción fraccionada con disolventes a partir de una disolución acuosa ácida de los iones de TR en un sistema de extracción fraccionada con disolvente multietapa interbloqueado de dos circuitos mediante ácido di-2-etilhexilfosfónico (DEHPA) en un disolvente orgánico.

El documento JP 61-291416 enseña un procedimiento para la separación de elementos de tierras raras, itrio y escandio en una disolución acuosa ácida de los cloruros o nitratos de los mismos, en el que el extractante es un éster de ácido fosfórico ácido que tiene un coeficiente de reparto diferente según la concentración de ácido. El fosfato de di-2-etilhexilo es preferible para la separación de componentes de tierras raras medios y el éster 2-etilhexílico del ácido 2-etilhexilfosfónico es preferible para la separación de componentes de tierras raras pesados incluyendo el itrio y el escandio.

El documento JP 55-122836 describe el procedimiento de separación de europio de la mezcla de metales de tierras raras mediante la extracción multietapa, en el que en la primera etapa de extracción se extraen el europio y los elementos de tierras raras medios y pesados mediante un reactivo de extracción de tipo éster de ácido fosfórico ácido en una fase orgánica, entonces se extraen en una disolución acuosa ácida, en la que se reduce el europio y es en este estado reducido en el que se separa de los otros elementos de tierras raras.

El documento US 5.015.447 describe el procedimiento para la separación de elementos de tierras raras de sus disoluciones en ácido sulfuroso mediante la extracción con disolvente con ésteres de ácido fosfórico o ésteres de ácido fosfónico o ésteres de ácido fosfínico o ésteres de ácido tiofosfínico. El documento US 4.041.125 da a conocer un procedimiento para la separación de los elementos lantánidos e itrio, especialmente terbio e itrio de impurezas.

La disolución en ácido sulfúrico de lantánidos (inclusive el itrio) se pone en contacto con un disolvente orgánico inmiscible en agua que contiene ácido di-2-etilhexilfosfórico, y los lantánidos se extraen en la fase orgánica. Después de esto, la fase orgánica se separa de la fase acuosa y se somete a una reextracción con una disolución acuosa que contiene ácido sulfúrico. El tiempo de contacto en la reextracción se regula de modo que un elemento deseado o elementos deseados se reextraen en la fase acuosa.

En la técnica anterior también se conocen algunos procedimientos para la recuperación de lantánidos, inclusive el itrio, a partir de fósforos residuales o materiales fluorescentes residuales.

El documento US 3.954.657 describe el procedimiento para recuperar fósforos de oxisulfuro de tierras raras, especialmente el fósforo que emite en rojo oxisulfuro de itrio, a partir de un residuo de apantallado de tubos de rayos catódicos en color contaminado, teniendo los fósforos recuperados una mejor capacidad de adherencia y resistencia frente a la contaminación cruzada y siendo adecuado para un nuevo apantallado. El procedimiento elimina las impurezas de los fósforos de oxisulfuro mediante las siguientes etapas: etapa de cocido para eliminar el poli(alcohol vinílico) endurecido y etapa de lavado ácido para eliminar el recubrimiento de oxisulfato u óxido y los compuestos de zinc oxidados del fósforo. Los fósforos no se separan adicionalmente, porque pueden reutilizarse como mezcla.

El documento US 4.386.056 describe el procedimiento para recuperar itrio y europio a partir de fósforos o disoluciones, que se han contaminado, mediante intercambio iónico haciendo pasar la disolución ácida que contiene los iones itrio y europio a través de una columna de intercambio con resina catiónica, que retiene el itrio y el europio, que posteriormente se separan de la columna de intercambio con resina usando una disolución de ácido clorhídrico más concentrada. Los iones itrio y europio no se separan adicionalmente entre sí.

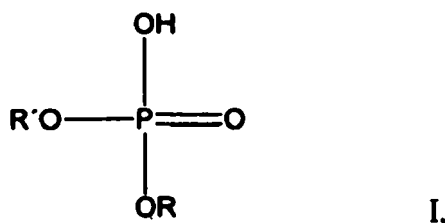
El documento JP 2000-192167 enseña la separación de componentes de metales de tierras raras de materiales fluorescentes residuales mediante el tratamiento mecanoquímico mediante un molino de bolas y la posterior elución con ácido débil. El tratamiento mecanoquímico de grado bajo (por ejemplo 700 rpm durante 2 horas) proporciona componentes de itrio y europio, mientras que el tratamiento mecanoquímico de alto grado (por ejemplo 400 rpm durante 20 minutos) proporciona componentes de lantano, cerio y terbio.

El documento US 4.650.652 proporciona un procedimiento para recuperar óxidos de tierras raras a partir de un fósforo de tierras raras residual que contiene al menos hierro y/o calcio y/o zinc como impurezas. El procedimiento comprende las etapas de disolver el fósforo de tierras raras residual en una cantidad en exceso de un ácido fuerte, añadir ácido oxálico para obtener precipitados de oxalatos de tierras raras a una temperatura de al menos 70°C, lavar los precipitados con agua caliente y cocerlos. Los metales de tierras raras no se separan entre sí mediante este procedimiento; sólo se separan de dichas impurezas.

La presente invención proporciona un método de aislamiento de componentes valiosos (itrio y particularmente europio) presentes en el lodo o polvo de luminóforo, mejorando de ese modo significativamente el balance económico del reciclaje.

Descripción de la invención

El objeto de la presente invención es un método de extracción de iones itrio (III) y posterior extracción de iones europio (III) a partir del concentrado de lodo o polvo de luminóforo, cuyo componente principal son óxidos y sulfuros de zinc, cadmio, itrio y europio. Se prepara una disolución acuosa a partir del concentrado de lodo o polvo de luminóforo y dicha disolución acuosa se pone en contacto posteriormente con un agente de extracción de fórmula general I:



en la que

R es un grupo alquilo lineal o ramificado que contiene de 4 a 12 átomos de carbono, y

R' es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado que contiene de 4 a 12 átomos de carbono;

mientras que el agente de extracción o bien es puro o bien está diluido con un disolvente orgánico, mientras que en primer lugar se extraen iones itrio (III) a la concentración de equilibrio del ácido libre en la fase acuosa del sistema de

ES 2 323 321 T3

extracción que oscila desde 0,8 hasta 1,8 mol/l y posteriormente se extraen iones europio (III) a la concentración de equilibrio del ácido libre en la fase acuosa del sistema de extracción que oscila desde 0,2 hasta 0,7 mol/l. Tras separar la fase acuosa y la orgánica tras la extracción, se recuperan iones europio (III) e itrio (III) a partir de la fase orgánica. Los demás elementos presentes en el concentrado de lodo o polvo de luminóforo permanecen en la disolución acuosa residual.

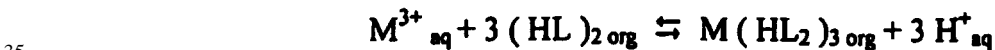
Entonces, los iones europio (III) e itrio (III) se separan por lavado de los extractos orgánicos con ácido inorgánico 0,5-8 mol/l y pueden tratarse posteriormente de manera química mediante procedimientos conocidos en la técnica para proporcionar un producto adecuado, tales como óxidos de itrio (III) y europio (III).

En la realización multietapa a contracorriente del procedimiento de extracción es posible adquirir casi cualquier grado de pureza de los componentes individuales.

La preparación de la disolución acuosa a partir del concentrado de lodo o polvo de luminóforo puede realizarse por ejemplo mediante disolución en un ligero exceso de ácido inorgánico. El término "ácido inorgánico" significa en el presente documento un ácido mineral común, tal como ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido nítrico o ácido perclórico. Preferiblemente se usan ácido clorhídrico o ácido nítrico, porque ambos forman sales solubles con los elementos presentes en el luminóforo. El uso de ácido sulfúrico es menos adecuado, dado que los sulfuros de itrio (III) y europio (III) muestran una menor solubilidad en agua. El uso de otros ácidos, tal como ácido perclórico, es posible, pero no rentable. El extracto resultante se filtra posteriormente. La concentración global de los metales en el extracto debe oscilar desde 0,01 mol/l hasta 1,5 mol/l. A una fuerza iónica mayor de la disolución, podrían tener lugar mecanismos de solvatación no deseados de la extracción.

El agente de extracción de fórmula general I contiene un átomo de hidrógeno ácido, de manera que puede abreviarse en general como HL, en el que H es el átomo de hidrógeno ácido que puede escindir-se y L es el residuo orgánico de la molécula.

En la realización preferida puede usarse ácido bis(2-etilhexil)fosfórico (HDEHP). El HDEHP se usa comúnmente en hidrometalurgia para la recuperación y separación de algunos metales en disoluciones y puede usarse fácilmente para la separación en el procedimiento de la invención. La reacción se produce de acuerdo con la ecuación indicada a continuación, en la que el símbolo M indica europio o itrio, HL indica una molécula monomérica de HDEHP y los índices aq. u org. indican una fase acuosa u orgánica.



El agente de extracción puede diluirse con diversos disolventes orgánicos, preferiblemente hidrocarburos alifáticos o aromáticos, opcionalmente las mezclas de los mismos. La baja solubilidad del disolvente orgánico en agua, la baja volatilidad, la baja inflamabilidad y la baja toxicidad son ventajosas. Preferiblemente se usan octano, decano o xileno como disolventes orgánicos.

El agente de extracción o su disolución en el disolvente orgánico reacciona con las disoluciones acuosas de las sales de itrio (III) y europio (III), preparadas a partir del concentrado de lodo o polvo de luminóforo, proporcionando complejos orgánicos de estos metales que migran a la fase orgánica. El equilibrio de esta reacción depende enormemente de la concentración de equilibrio del ácido libre en la fase acuosa en reacción. A una concentración menor del ácido libre, los iones metálicos se extraen en la fase orgánica. La adición de un ácido inorgánico a la fase acuosa provoca la migración de los iones metálicos de vuelta a la fase acuosa. La capacidad de los iones metálicos para migrar a la fase orgánica o de vuelta a la fase acuosa es diferente para los diversos elementos presentes en el extracto de luminóforos, lo que permite la separación eficaz de los elementos. La distribución de los iones metálicos (III) entre la fase orgánica y la acuosa depende del cubo (tercera potencia) de la concentración de los iones de hidrógeno en la fase acuosa y es por tanto muy marcada (J. Phys. Chem. 1981, 85(24), págs. 3646-3651).

La concentración de equilibrio del ácido libre en la fase acuosa, adecuada para la extracción de los iones itrio (III) y europio (III) depende del disolvente usado. En general, en el caso del ion europio (III) la razón de distribución entre la fase orgánica y la acuosa equivale a una razón a una concentración del ácido libre en la fase acuosa de aproximadamente 0,7 mol/l cuando se usan disolventes alifáticos y de aproximadamente 0,4 mol/l cuando se usan disolventes aromáticos. También dentro de estos grupos generales de disolventes hay diferencias, dependiendo de la longitud y estructura de la cadena. La concentración adecuada del ácido libre en la fase acuosa para la extracción de los iones europio (III) está en el intervalo de desde 0,1 hasta 1,5 mol/l. El itrio (III) alcanza la razón de distribución igual a una razón a una concentración del ácido libre en la fase acuosa de aproximadamente 1,8 mol/l. La concentración adecuada del ácido libre en la fase acuosa para la extracción de iones itrio (III) en la fase orgánica es de 0,5 a 3,0 mol/l, para una extracción completamente selectiva oscila desde 0,8 hasta 1,8 mol/l.

Los componentes principales de las disoluciones de luminóforo son zinc, dado el caso cadmio, que tienen una baja capacidad para extraer en el sistema de extracción de la presente invención. Un mayor grado de extracción de estos elementos puede alcanzarse sólo a una acidez de la fase acuosa inferior a 0,1-0,2 mol/l, por tanto estos valores de acidez deben evitarse cuando se retiran impurezas de itrio y europio.

ES 2 323 321 T3

La presente invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos, que no deben interpretarse como limitativos adicionalmente.

Ejemplos para llevar a cabo la invención

En los siguientes ejemplos las concentraciones de iones metálicos se determinaron mediante espectroscopía de absorción atómica (EAA), y las concentraciones del ácido libre (H^+) se determinaron mediante valoración con electrodo de pH.

Ejemplo 1

Se agitaron 1000 ml de una disolución 1 M de ácido bis(2-etilhexil)fosfórico (HDEHP) en decano durante 10 minutos con 1000 ml de la disolución formada disolviendo 200 g del concentrado de luminóforo en HCl al 25% (p/p). Se separaron la fase acuosa y la orgánica. La composición inicial de la disolución acuosa y las concentraciones de equilibrio resultantes de los componentes en la fase acuosa y la orgánica se enumeran en la tabla 1, que muestra que la fase orgánica contiene iones itrio y sólo cantidades traza de zinc e iones europio.

TABLA 1

Ion	Concentración inicial en la disolución acuosa [mol/l]	Concentración de equilibrio [mol/l]	
		Fase acuosa	Fase orgánica
Zn^{2+}	1,13	1,12	0,004
Y^{3+}	0,202	0,045	0,160
Eu^{3+}	0,042	0,040	0,002
H^+	1,81	2,27	-

Ejemplo 2

La fase acuosa resultante formada en el ejemplo 1 se neutralizó parcialmente mediante la adición de 160 ml de una disolución de amoníaco 10 M y se ajustó el volumen a 1000 ml. Se agitó esta disolución inicial con 1000 ml de una disolución 1 M de ácido bis(2-etilhexil)fosfórico en decano (el mismo procedimiento que en el ejemplo 1). Se separaron las fases orgánica y acuosa resultantes.

La composición inicial de la disolución acuosa y las concentraciones de equilibrio resultantes de los componentes en la fase acuosa y la orgánica se enumeran en la tabla 2, que muestra que la fase orgánica contiene iones itrio y europio.

TABLA 2

Ion	Concentración inicial en la disolución acuosa [mol/l]	Concentración de equilibrio [mol/l]	
		Fase acuosa	Fase orgánica
Zn^{2+}	1,02	1,00	0,03
Y^{3+}	0,038	0,001	0,036
Eu^{3+}	0,035	0,004	0,030
H^+	0,21	0,45	-

ES 2 323 321 T3

Ejemplo 3

Se puso en contacto una disolución 1 M del ácido bis(2-etilhexil)fosfórico (HDEHP) en decano en una batería de mezcladoras - recipientes de separación de seis etapas de manera continua con la disolución acuosa inicial del extracto de luminóforo, cuya composición se muestra en la tabla 3. La razón en volumen de la fase orgánica con respecto a la fase acuosa era de 3:1.

Posteriormente se lavó el extracto orgánico resultante en tres etapas, en primer lugar con una disolución de HCl 0,8 M (extracto A) y después con una disolución de HCl 8 M (extracto B). La razón en volumen de la fase orgánica con respecto a la fase acuosa era de 3:1. La composición de los extractos se muestra en la tabla 3: el extracto A contiene iones europio y el extracto B iones itrio.

En este procedimiento, la concentración del ácido libre en la fase acuosa del sistema de extracción en el transcurso de la reacción de extracción es de aproximadamente 0,7 mol/l.

TABLA 3

Ion	Concentración inicial en la disolución acuosa [mol/l]	Extracto A [mol/l]	Extracto B [mol/l]
Zn ²⁺	1,01	0,001	0,001
Y ³⁺	0,176	0,002	0,170
Eu ³⁺	0,034	0,029	0,004
H ⁺	0,05	0,70	7,3

Ejemplo 4

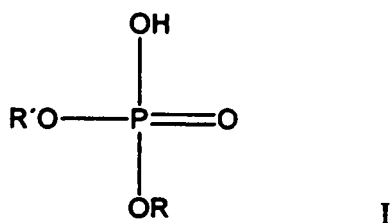
Se agitaron 1000 ml de una disolución 1 M de ácido bis(2-etilhexil)fosfórico (HDEHP) en xileno durante 10 minutos con 1000 ml de la disolución formada como en el ejemplo 1. La composición inicial de la disolución acuosa y las concentraciones de equilibrio resultantes de los elementos en la fase acuosa y la orgánica se muestran en la tabla 4, que muestra que la fase orgánica contiene iones itrio y sólo cantidades traza de iones zinc.

TABLA 4

Ion	Concentración inicial en la disolución acuosa [mol/l]	Concentración de equilibrio [mol/l]	
		Fase acuosa	Fase orgánica
Zn ²⁺	1,13	1,13	0,001
Y ³⁺	0,202	0,166	0,035
Eu ³⁺	0,042	0,042	mín.
H ⁺	1,81	1,90	-

REIVINDICACIONES

1. Método de extracción de iones itrio (III) e iones europio (III) a partir de un concentrado de lodo o polvo de luminóforo, cuyo componente principal son óxidos y sulfuros de zinc, cadmio, itrio y europio, en el que se prepara una disolución acuosa a partir del concentrado de lodo o polvo de luminóforo, **caracterizado** porque dicha disolución acuosa se pone en contacto posteriormente con un agente de extracción de fórmula general I,



en la que

R es un grupo alquilo lineal o ramificado que contiene de 4 a 12 átomos de carbono, y

R' es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado que contiene de 4 a 12 átomos de carbono;

en el que el agente de extracción es puro o está diluido con un disolvente orgánico;

y tras separar la fase acuosa y la orgánica tras la extracción, se recuperan iones europio (III) o itrio (III) a partir de la fase orgánica,

y porque en primer lugar se extraen iones itrio (III) a la concentración de equilibrio del ácido libre en la fase acuosa del sistema de extracción que oscila desde 0,8 hasta 1,8 mol/l y posteriormente se extraen iones europio (III) a la concentración de equilibrio del ácido libre en la fase acuosa del sistema de extracción que oscila desde 0,2 hasta 0,7 mol/l.

2. Método de extracción de iones itrio (III) y posterior extracción de iones europio (III) según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el agente de extracción es ácido bis(2-etilhexil)fosfórico.

3. Método de extracción de iones itrio (III) y posterior extracción de iones europio (III) según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, **caracterizado** porque el disolvente orgánico, en el que se disuelve el agente de extracción, es un hidrocarburo alifático o aromático o su mezcla.

4. Método de extracción de iones itrio (III) y posterior extracción de iones europio (III) según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, **caracterizado** porque el disolvente orgánico en el que se disuelve el agente de extracción, es octano, decano o xileno.

5. Método de extracción de iones itrio (III) y posterior extracción de iones europio (III) según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque se realiza en una disposición multietapa a contracorriente del procedimiento de extracción.