



**UNIVERSIDAD DE CHILE**  
**FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS**  
**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y BIOTECNOLOGÍA**

# **EVALUACIÓN DE FACTIBILIDAD TÉCNICO-AMBIENTAL DE UNA PLANTA DE EXTRACCIÓN DE TIERRAS RARAS EN CHILE**

**MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL QUÍMICO**

**PATRICIO JAVIER AVENDAÑO CORVALÁN**

**PROFESORA GUÍA:  
MELANIE COLET LAGRILLE**

**MIEMBROS DE LA COMISIÓN:  
FELIPE DIAZ ALVARADO  
TOMÁS VARGAS VALERO**

**SANTIAGO DE CHILE  
2017**

# RESUMEN

RESUMEN DE LA MEMORIA  
PARA OPTAR AL TÍTULO DE  
INGENIERO CIVIL QUÍMICO  
POR: PATRICIO AVENDAÑO  
FECHA: 06/11/2017  
PROF. GUÍA: MELANIE COLET

## **EVALUACIÓN DE FACTIBILIDAD TÉCNICO-AMBIENTAL DE UNA PLANTA DE EXTRACCIÓN DE TIERRAS RARAS EN CHILE**

El presente trabajo de título tuvo como objetivo realizar una evaluación técnica y ambiental, a nivel de prefactibilidad, de una planta de extracción de tierras raras en Chile.

Para ello se llevó a cabo una revisión del estado del arte de las tecnologías utilizadas en el procesamiento de los distintos minerales de tierras raras, escogiendo el mineral de tipo arcilloso como fuente de los elementos, debido a la presencia de estos yacimientos en Chile y su alto contenido de tierras raras de tipo pesadas. El proceso analizado se encuentra basado en lixiviación en reactores y extracción por solvente para purificación y separación de los elementos de interés.

Se fijó una producción anual de 2.500 toneladas de óxidos de tierras raras, en una operación continua de 96 horas semanales, obteniendo 3 productos comercializables de mezclas de óxidos de tierras raras: uno de tipo ligero con contenido importante de lantano y neodimio, otro con alto contenido de itrio y el último del tipo pesado con alto contenido de disprosio e iterbio. Para alcanzar la producción fijada, se requieren procesar 220 [t h<sup>-1</sup>] de mineral arcilloso con 0,3% en peso de elementos de tierras raras.

Se dimensionaron los equipos requeridos según el proceso planteado, el cual incluye dos reactores de lixiviación de 280 m<sup>3</sup>, 24 mezcladores-decantadores para 2 etapas de extracción por solventes junto a sus etapas de reextracción (con volúmenes de 8 a 46 m<sup>3</sup> para los mezcladores y 4,5 a 9,5 m<sup>3</sup> para los decantadores), 5 reactores de precipitación (con volúmenes de 20 a 50 m<sup>3</sup>), 5 hornos de calcinación (con largos de 28 a 54 m y diámetros internos de 0,85 a 1,6 m), 5 filtros de tipo rotatorio (con diámetros entre 4 y 9,5 m y áreas de filtrado de 10 a 70 m<sup>2</sup>), y las bombas necesarias para realizar el transporte de líquidos en el proceso.

De los resultados de diseño obtenidos se observó que en etapas posteriores de ingeniería se debe optimizar el uso de recursos hídricos en el proceso, el cual presenta según las tecnologías escogidas una demanda aproximada de 600 t h<sup>-1</sup> de agua, además de un estudio de la integración energética del proceso para disminuir el consumo actual de 50,2 GJ para la producción de una tonelada de óxidos de tierras raras.

Considerando el inherente impacto ambiental reportado para este tipo de minería, se realizó una inspección de la normativa ambiental asociada a esta, concluyendo la pertinencia de un estudio de impacto ambiental junto a la selección de variables y parámetros relevantes en las etapas de construcción y operación del proyecto, como por ejemplo composición de los residuos, su temperatura y pH.

Con respecto a lo anterior, se determinó que los residuos líquidos de la planta requieren un pretratamiento antes de su descarga para asegurar que se cumplan las normas establecidas referentes a contaminantes, pH y temperatura. Además, las emisiones gaseosas requieren ser tratadas en un reactor catalítico que aseguren una baja emisión de monóxido de carbono, para cumplir la norma chilena y prevenir impactos en la salud de personas vinculadas a la planta.

# AGRADECIMIENTOS

Primero que nada, quiero agradecer a Dios, por permitirme estar donde me encuentro hoy y conocer la gente maravillosa con la que he compartido.

A mi familia, mi padre Patricio, a mi madre María Eugenia a mis hermanos, Lorena, Guillermo, Francisco, Eugenia y Luzmaría por apoyarme siempre e incondicionalmente en todas las decisiones que he tomado y por ayudarme a ser la persona que soy hoy.

A la Sofí y a la Dani, mis amigas de la vida, por haber siempre estado en los momentos de mayor necesidad y por compartir su alegría y amistad.

A Nicolás, mi compañero de aventuras, por ser mi roca en momentos difíciles y por siempre estar ahí para mí.

A mis amigos y compañeros de Universidad, especialmente Cecilia, Fernando, Natalia, Mariana, Marcelo, Mauricio, Galia, Stefan y Jorge por compartir no solo en lo académico sino que en el día a día durante nuestro paso por la Universidad.

A todas las personas que contribuyeron con su granito de arena a mi paso por la Universidad y durante el desarrollo de este trabajo, compañeros, profesores, amigos.

# TABLA DE CONTENIDO

1	Introducción .....	1
1.1	Motivación.....	1
1.2	Antecedentes.....	2
1.2.1	Tierras Raras en el Mundo.....	2
1.2.2	Tierras Raras en Chile .....	10
2	Revisión Bibliográfica.....	12
2.1	Procesos de Extracción.....	12
2.1.1	Enriquecimiento físico.....	13
2.1.2	Enriquecimiento químico .....	16
2.1.3	Separación y purificación .....	20
2.2	Impacto Ambiental de la Minería de Tierras Raras.....	24
2.2.1	Impacto ambiental de procesos mineros.....	24
2.2.2	Impacto ambiental de procesos de producción de tierras raras desde mineral arcilloso 26	
2.3	Objetivos.....	27
2.3.1	Objetivo General.....	27
2.3.2	Objetivos Específicos .....	28
3	Ingeniería conceptual y dimensionamiento de equipos.....	29
3.1	Caso Base de minerales a tratar y su composición.....	29
3.2	Identificación de un límite de batería .....	32
3.3	Descripción y selección de equipos.....	36
3.3.1	Etapa de Lixiviación.....	36
3.3.2	Etapa de Precipitación .....	37
3.3.3	Etapa de Filtración.....	37
3.3.4	Proceso de Calcinación.....	38
3.3.5	Proceso de Disolución .....	40
3.3.6	Etapa de Extracción por Solventes .....	40
3.4	Balances de masa y energía del proceso.....	41
3.4.1	Etapa de lixiviación .....	41
3.4.2	Etapas de precipitación.....	46
3.4.3	Etapas de filtración .....	50
3.4.4	Etapas de calcinación.....	51
3.4.5	Etapa de disolución 1.....	55

3.4.6	Etapa de extracción por solventes 1 .....	57
3.4.7	Etapa de re-extracción 1 .....	63
3.4.8	Etapa de extracción por solventes 2 .....	67
3.4.9	Etapa de re-extracción 2 .....	71
3.4.10	Esquema general de entradas y salidas .....	74
3.5	Dimensionamiento de equipos .....	79
3.5.1	Equipos principales .....	79
3.5.2	Equipos secundarios .....	90
4	Variables y parámetros de la planta requeridos para realizar un EIA .....	94
4.1	Identificación de fuentes de contaminación en la construcción y operación de la planta 94	
4.1.1	Fuentes de contaminación en la etapa de construcción .....	94
4.1.2	Fuentes de contaminación durante la operación de la planta .....	95
4.2	Normativa medioambiental vigente.....	96
4.3	Parámetros y variables de emisión relevantes .....	101
5	Conclusiones .....	103
6	Bibliografía.....	104
7	Anexos.....	111
7.1	Imágenes.....	111
7.2	Datos y Reacciones.....	112
7.2.1	Datos Termodinámicos.....	112
7.2.2	Reacciones .....	113
7.3	Flowsheet.....	117
7.4	Ingeniería Conceptual.....	118
7.4.1	Balances de Masa y Energía.....	118

# ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Abundancia de tierras raras y metales comunes en la corteza terrestre. ....	3
Tabla 2: Producción mundial y reservas de tierras raras en el año 2010.....	7
Tabla 3: Principales usos de los elementos de tierras raras.....	9
Tabla 4: proyectos mineros de tierras raras fuera de China .....	29
Tabla 5: composición en porcentaje peso de tierras raras en minerales arcillosos por continente .....	30
Tabla 6: datos de lixiviación para calculo de caso base. ....	31
Tabla 7: Porcentajes de extracción por elemento de tierra rara via lixiviación con sulfato de amonio 0,5 M.....	43
Tabla 8: composición líquido lixivante. ....	44
Tabla 9: concentración de principales impurezas.....	44
Tabla 10: composiciones flujos salida lixiviación (F3 y F4) .....	45
Tabla 11: composiciones de salida de etapa de precipitación 1. ....	49
Tabla 12: composiciones flujos de salida filtración 1. ....	51
Tabla 13: composiciones flujos de salida calcinación 1.....	53
Tabla 14: composiciones molares de cada etapa de extracción por solventes. ....	60
Tabla 15: composiciones refinado y extracto etapa de extracción por solventes 1.....	62
Tabla 16: composiciones molares de cada etapa de re-extracción. ....	65
Tabla 17: composiciones corrientes de salida etapa de re-extracción 1. ....	66
Tabla 18: datos para extracción por solventes 2.....	68
Tabla 19: composiciones refinado y extracto etapa de extracción por solventes 2.....	70
Tabla 20: composiciones corrientes de salida etapa de re-extracción 2. ....	73
Tabla 21: Resumen de corrientes de entradas del proceso. ....	75
Tabla 22: Resumen de corrientes de salidas del proceso.....	75
Tabla 23: consumo energético de las principales etapas del proceso.....	76
Tabla 24: flujos de entrada a etapa de lixiviación. ....	79
Tabla 25: dimensiones mezcladores etapas de extracción por solventes. ....	81
Tabla 26: datos agua y queroseno para cálculo de velocidad de sedimentación.....	82
Tabla 27: dimensiones decantadores. ....	83
Tabla 28: dimensionamiento reactores de precipitación. ....	86
Tabla 29: dimensiones hornos de calcinación. ....	89
Tabla 30: datos solución de ácido clorhídrico para etapa de extracción. ....	90

Tabla 31: dimensiones calculadas para las etapas de filtración.....	91
Tabla 32: propiedades del fluido. ....	92
Tabla 33: cálculo de energía de entrada y salida. ....	93
Tabla 34: potencia de equipos. ....	93
Tabla 35: valores límites de emisión para incineración, co-incineración y co-procesamiento .....	98
Tabla 36: valor límite de evaluación en la Unión Europea para material particulado (PM <sub>2,5</sub> y PM <sub>10</sub> ) .....	98
Tabla 37: valor límite de evaluación en la Unión Europea para monóxido de carbono.....	99
Tabla 38: valores límite de emisión para la regulación de contaminantes asociados a las descargas de residuos líquidos a aguas marinas y continentales superficiales.....	100
Tabla 39: máximos niveles sonoros permitidos según normativa. ....	101
Tabla 40: concentración de monóxido de carbono en las emisiones gaseosas del proceso. .....	101
Tabla 41: contaminantes en efluentes líquidos del proceso. ....	102
Tabla 42: pesos moleculares. ....	112
Tabla 43: calores específicos utilizados. ....	113
Tabla 44: entalpías de formación utilizadas. ....	113
Tabla 45: entalpías de hidratación de iones de tierras raras .....	114
Tabla 46: entalpías de reacción para extracción por solventes de tierras raras utilizando DEHPA en queroseno.....	116
Tabla 47: composiciones de salida de etapa de precipitación 2. ....	119
Tabla 48: composiciones flujos de salida filtración 2. ....	121
Tabla 49: composiciones flujos de salida calcinación 2.....	123
Tabla 50: composiciones de salida de etapa de precipitación 3. ....	126
Tabla 51: composiciones flujos de salida filtración 3. ....	128
Tabla 52: composiciones flujos de salida calcinación 3.....	129
Tabla 53: composiciones de salida de etapa de precipitación 4. ....	134
Tabla 54: composiciones flujos de salida filtración 4. ....	136
Tabla 55: composiciones flujos de salida calcinación 4.....	137
Tabla 56: composiciones de salida de etapa de precipitación 5. ....	140
Tabla 57: composiciones flujos de salida filtración 5. ....	142
Tabla 58: composiciones flujos de salida calcinación 5.....	143
Tabla 59: propiedades del fluido. ....	145

Tabla 60: cálculo de energía de entrada y salida. ....	145
Tabla 61: propiedades del fluido. ....	146
Tabla 62: cálculo de energía de entrada y salida. ....	146
Tabla 63: propiedades del fluido. ....	147
Tabla 64: cálculo de energía de entrada y salida. ....	147
Tabla 65: propiedades del fluido. ....	148
Tabla 66: cálculo de energía de entrada y salida. ....	148
Tabla 67: propiedades del fluido. ....	149
Tabla 68: cálculo de energía de entrada y salida. ....	149
Tabla 69: flujos másicos y temperaturas del proceso. ....	150



# ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: clasificación de los elementos de tierras raras. ....	2
Figura 2: distribución de tierras raras en mineral de bastnacita. ....	4
Figura 3: distribución de tierras raras en mineral de monacita ....	4
Figura 4: distribución de tierras raras en mineral de xenotima ....	5
Figura 5: distribución de tierras raras en mineral arcilloso ....	6
Figura 6: demanda y oferta pronosticada de óxidos de tierras raras al año 2020. ....	6
Figura 7: producción minera de tierras raras en China y el mundo. ....	7
Figura 8: diagrama de procesamiento general de tierras raras. ....	12
Figura 9: diagrama de procesos de enriquecimiento físico para monacita. ....	14
Figura 10: diagrama de procesos de enriquecimiento físico para bastnacita. ....	15
Figura 11: diagrama de procesos de enriquecimiento químico para monacita. ....	17
Figura 12: diagrama de procesos de enriquecimiento químico para bastnacita. ....	18
Figura 13: diagrama de procesos de enriquecimiento químico para xenotima. ....	18
Figura 14: proceso de lixiviación de tierras raras desde mineral arcilloso. ....	19
Figura 15: diagrama de procesos de enriquecimiento químico para minerales arcillosos. ..	20
Figura 16: imágenes satelitales de la provincia de Ganzhou, China (izq. 2009 - der. 2012)	27
Figura 17: diagrama de límite de batería 1ª parte. ....	33
Figura 18: gráficos de porcentajes en peso de óxidos de tierras raras. a) óxidos de tierras raras ligeras separadas (izquierda). b) óxidos de tierras raras pesadas separadas (derecha). ....	34
Figura 19: diagrama de límite de batería 2ª parte. ....	35
Figura 20: gráficos de porcentajes en peso de óxidos de tierras raras. a) óxidos de itrio separado (izquierda). b) óxidos de tierras raras pesadas separadas (derecha). ....	35
Figura 21: esquema de un proceso de lixiviación in situ de elementos de tierras raras desde minerales arcillosos . ....	36
Figura 22: filtro de vacío continuo de tipo rotatorio ....	38
Figura 23: Horno rotativo ....	39
Figura 24: Alto horno ....	39
Figura 25: esquema del funcionamiento de un mezclador-decantador (mixer-settler) .....	41
Figura 26: porcentaje de extracción por lixiviación de elementos de tierras raras con distintos reactivos ....	42
Figura 27: esquema descriptivo del proceso de lixiviación. ....	43
Figura 28: recuperación y pureza de precipitados como función del pH ....	47

Figura 29: esquema descriptivo del proceso de precipitación 1.....	47
Figura 30: esquema descriptivo del proceso de filtración 1.....	50
Figura 31: esquema descriptivo del proceso de calcinación 1.....	52
Figura 32: esquema descriptivo del proceso de disolución 1.....	56
Figura 33: esquema descriptivo del proceso de extracción por solventes 1.....	57
Figura 34: Esquema de un diagrama McCabe-Thiele para extracción por solventes a contracorriente .....	58
Figura 35: porcentaje de extracción de elementos de tierras raras para un sistema de 4 etapas de extracción por solventes.....	61
Figura 36: esquema descriptivo del proceso de re-extracción 1.....	63
Figura 37: esquema descriptivo del proceso de extracción por solventes 2.....	67
Figura 38: gráfico de pureza vs recuperación de itrio al agregar etapas al proceso. ....	69
Figura 39: gráfico de % de extracción de distintos reactivos. ....	71
Figura 40: esquema descriptivo del proceso de re-extracción 2.....	72
Figura 41: esquema general del proceso. ....	74
Figura 42: porcentaje de consumo energético por sección del proceso. ....	77
Figura 43: cinética de extracción para proceso de lixiviación de mineral arcilloso.....	80
Figura 44: recuperación y pureza de precipitados de tierras raras vs. pH (YX, YA y NH corresponden a 3 muestras de distinta composición de TR) .....	84
Figura 45: cinética de reacción de precipitación de oxalatos de tierras raras (YX, YA y NH corresponden a 3 muestras de distinta composición de TR) .....	85
Figura 46: variables de dimensionamiento de un horno rotativo. ....	87
Figura 47: perfil de temperaturas de un horno rotativo .....	88
Figura 48: Mapa geoquímico del Sernageomin para elemento Cerio .....	111
Figura 49: flowsheet de la planta de tratamiento de tierras raras. ....	117
Figura 50: esquema descriptivo del proceso de precipitación 2.....	118
Figura 51: esquema descriptivo del proceso de filtración 2.....	120
Figura 52: esquema descriptivo del proceso de calcinación 2.....	122
Figura 53: porcentajes máxicos de producto “mezcla de óxidos de tierras raras ligeras” ..	124
Figura 54: esquema descriptivo del proceso de precipitación 3.....	125
Figura 55: esquema descriptivo del proceso de filtración 3.....	127
Figura 56: esquema descriptivo del proceso de calcinación 3.....	128
Figura 57: composición mezcla de óxidos de tierras raras calcinación 3.....	130
Figura 58: esquema descriptivo del proceso de disolución 2.....	132

Figura 59: esquema descriptivo del proceso de precipitación 4.....	133
Figura 60: esquema descriptivo del proceso de filtración 4. ....	135
Figura 61: esquema descriptivo del proceso de calcinación 4.....	136
Figura 62: composición de mezcla de óxidos de tierras raras, calcinación 4.....	138
Figura 63: esquema descriptivo del proceso de precipitación 5.....	139
Figura 64: esquema descriptivo del proceso de filtración 5. ....	141
Figura 65: esquema descriptivo del proceso de calcinación 5.....	142
Figura 66: composición porcentual de óxidos de tierras raras. ....	144

# 1 INTRODUCCIÓN

---

## 1.1 MOTIVACIÓN

La minería ha sido parte importante del desarrollo de Chile a través de los siglos, remontándose a tiempos de la conquista y colonización del país. Comenzó con el interés español por el oro, además de la plata y el cobre en el siglo XVI. A comienzos del siglo XX fue la industria salitrera la que controló la economía del país, terminando en la crisis económica del año 1930 [1].

Luego de la crisis salitrera, el país potenció su producción cuprífera, la cual se ha transformado en parte de la identidad de la nación, con el 30% de la producción mundial de este metal producido en Chile. Si bien el precio de venta del cobre es variable, en Chile ha contribuido importantemente con el PIB en los últimos años (9% promedio), siendo la exportación de mayor relevancia del país [2].

Sin embargo, junto al encarecimiento de la producción energética y el agotamiento de las leyes de los minerales, surgen dudas con respecto al futuro minero de Chile.

En los últimos años se ha comenzado a buscar alternativas mineras al cobre, debido a la inestabilidad económica que este metal ha presentado, tomando mayor peso otras opciones como el litio [3] y últimamente la producción de tierras raras, debido al importante aumento de demanda de estas a nivel mundial [4].

Las tierras raras corresponden a un grupo de 17 elementos (15 lantánidos más el escandio y el itrio), los cuales tienen gran relevancia en aplicaciones tecnológicas, asociados fuertemente a la producción de energía limpia por su uso en imanes permanentes utilizados en turbinas eólicas y motores de automóviles híbridos. Además de esto, algunos elementos de tierras raras (principalmente samario, neodimio, europio y gadolinio) han alcanzado el rango de material crítico<sup>1</sup> para países de la Unión Europea [6] y para los Estados Unidos (este último debido principalmente a su uso en aplicaciones militares [7]).

Tomando en cuenta esto último, en este trabajo se realizó un estudio bibliográfico de los métodos de extracción de tierras raras a nivel mundial, para seleccionar la mejor alternativa aplicable a Chile. Además, se completó el diseño conceptual de la planta de producción asociada a la explotación de estos minerales en Chile, incluyendo balances de masa y energía para el dimensionamiento de los equipos necesarios. Finalmente, se determinó cuáles son los parámetros y variables de mayor relevancia en la operación y que deben ser considerados para una Evaluación de Impacto Ambiental.

---

<sup>1</sup> Sustancia utilizada en tecnología, la cual tiene riesgo de oferta y para la cual no existen sustitutos eficientes [5].

## 1.2 ANTECEDENTES

### 1.2.1 Tierras Raras en el Mundo

Las tierras raras corresponden a 17 elementos químicos, entre los cuales se encuentran los 15 lantánidos (<sup>57</sup>lantano, <sup>58</sup>cerio, <sup>59</sup>praseodimio, <sup>60</sup>neodimio, <sup>61</sup>prometio, <sup>62</sup>samario, <sup>63</sup>europio, <sup>64</sup>gadolinio, <sup>65</sup>terbio, <sup>66</sup>disprosio, <sup>67</sup>holmio, <sup>68</sup>erbio, <sup>69</sup>tulio, <sup>70</sup>iterbio y <sup>71</sup>lutecio) además de <sup>21</sup>escandio e <sup>39</sup>itrio, los cuales se agregan debido a sus similitudes fisicoquímicas con los lantánidos (principalmente su configuración electrónica, potenciales de ionización, carácter altamente elctropositivo y similitud en su radio iónico (+3)), lo cual hace que los elementos de tierras raras sean altamente intercambiables entre ellos en una gran cantidad de minerales (por medio de una reacción de desplazamiento de metal) [8].

Las tierras raras se clasifican en dos grupos: tierras raras ligeras (LREEs: *light rare earth elements* en inglés) y tierras raras pesadas (HREEs: *heavy rare earth elements* en inglés)[5]. En la figura 1 se presenta su clasificación, así como un subgrupo llamado tierras raras medianas (MREEs: *middle rare earth elements* en inglés) el cual abarca desde el elemento samario hasta el gadolinio.

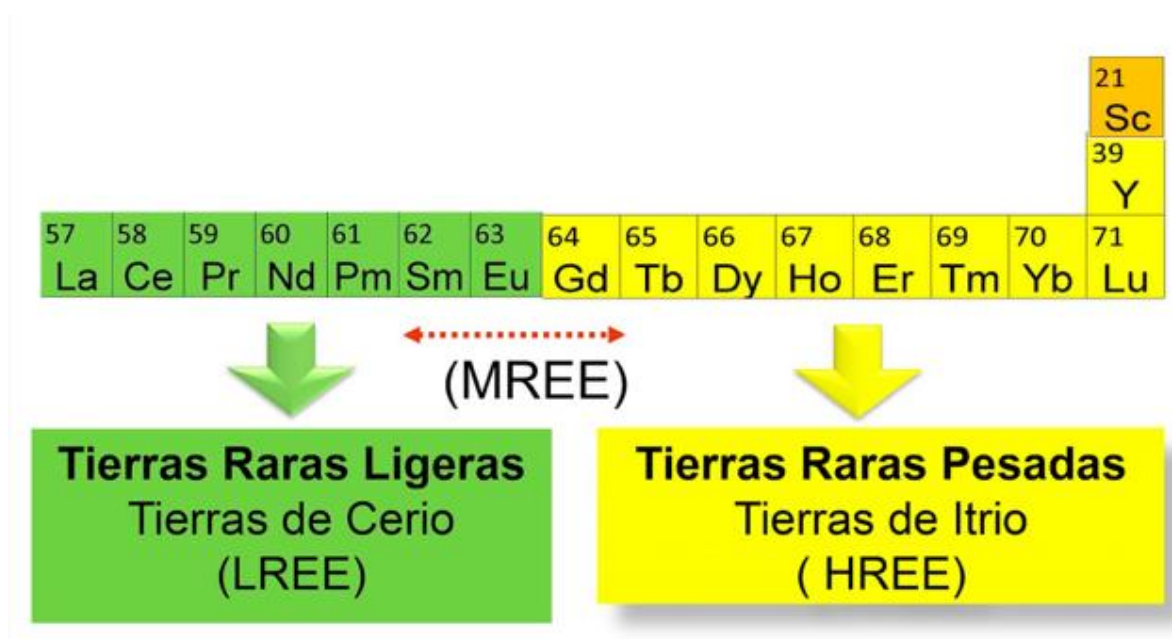


Figura 1: clasificación de los elementos de tierras raras.

#### 1.2.1.1 Abundancia de tierras raras en el mundo y principales tipos de yacimientos

El término “tierra rara” no hace referencia a poca abundancia de estos elementos, sino a la dificultad de extracción de estos para fines comerciales. En la tabla 1 se muestra la abundancia de los elementos de tierras raras junto a metales comunes en la corteza terrestre [5].

Tabla 1: Abundancia de tierras raras y metales comunes en la corteza terrestre.

<b>Elemento</b>	<b>Concentración /ppm</b>	<b>Clasificación</b>
<i>Cobre</i>	68	
<i>Cerio</i>	60	LREE
<i>Lantano</i>	30	LREE
<i>Neodimio</i>	27	LREE
<i>Itrio</i>	24	HREE
<i>Escandio</i>	16	LREE
<i>Plomo</i>	10	
<i>Praseodimio</i>	7	LREE
<i>Samario</i>	5	LREE
<i>Gadolinio</i>	4	HREE
<i>Disprosio</i>	4	HREE
<i>Uranio</i>	2,5	Radiactivo
<i>Erbio, Iterbio, Europio, Holmio, Terbio, Lutecio</i>	0,5-2	
<i>Plata</i>	0,1	
<i>Oro</i>	0,003	

Se puede observar en la tabla 1 la abundancia existente de tierras raras en la corteza terrestre en comparación a otros metales de interés como cobre, plata y oro, donde por ejemplo el cerio (elemento de tierra rara más abundante) presenta una abundancia similar a la del cobre, 600 veces mayor a la de la plata y sobre 20.000 veces mayor a la del oro. Sin embargo, yacimientos de estos elementos con una ley que permita su extracción comercial (en un rango de 10 a unos pocos cientos de ppm en peso) no son tan comunes [9].

Existen distintos tipos de yacimientos de tierras raras asociados normalmente a variedades poco comunes de rocas ígneas, tales como rocas alcalinas y carbonatitas[10], los cuales se clasifican según el mineral de abundancia existente en la mena. Los minerales más comunes son:

- Bastnasita: es un mineral de fluorocarbonato de fórmula  $[(Ce, La)CO_3(F, OH)]$  cuyos depósitos, existentes en China y los Estados Unidos, corresponden a las mayores reservas de tierras raras ligeras (principalmente lantano, cerio y neodimio) en el mundo [11]. Contienen muy baja concentración de torio y su contenido de elementos de tierras raras es aproximadamente un 70% con una distribución como se muestra en la figura 2.

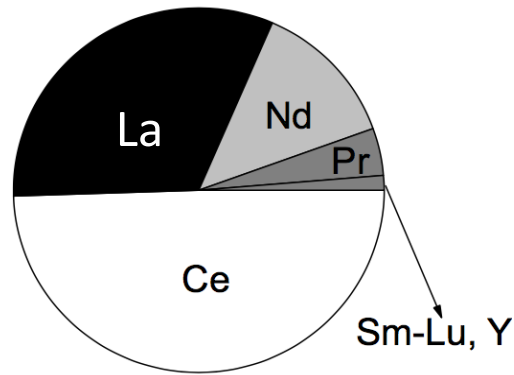


Figura 2: distribución de tierras raras en mineral de bastnacita [8].

- Monacita: mineral de fosfato de fórmula  $[(Ce, La, Nd, Th)PO_4]$  que corresponde a la segunda mena más importante de LREEs con reservas en Australia, Brasil, China, India, Sri Lanka y los Estados Unidos [11]. Los yacimientos que contienen monacita suelen contener torio, elemento radiactivo, por lo cual muchos países lo descartan como fuente de tierras raras debido a los daños que pueda producir al medio ambiente[12]. Las concentraciones de elementos de tierras raras y torio en el mineral de monacita varían dependiendo del yacimiento, con un promedio de 70% de tierras raras (principalmente cerio, neodimio y lantano como se puede observar en la figura 3) y 4-12% de torio (también se pueden encontrar porcentajes de uranio, que al igual que el torio, es un elemento radiactivo).

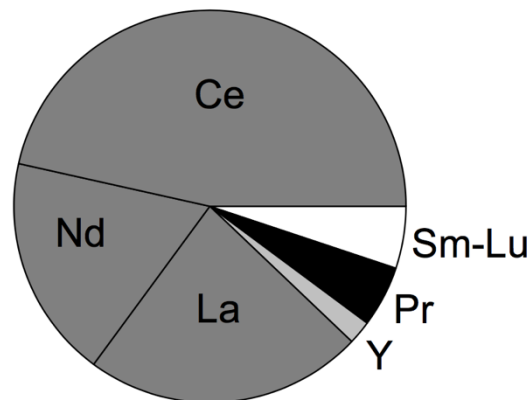


Figura 3: distribución de tierras raras en mineral de monacita [8].

- Xenotima: mineral de fosfato de fórmula  $[(Y, Yb)PO_4]$ . Es el principal mineral de HREEs en el mundo, específicamente de itrio [9] como se puede observar en la figura 4. Contiene un promedio de 67% de elementos de tierras raras y los principales yacimientos tienen una ley de xenotima de 0,5-5%. Existen yacimientos de este mineral en California (EE.UU.), Malasia e Indonesia.

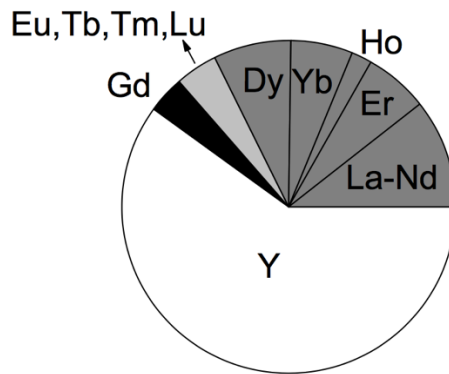


Figura 4: distribución de tierras raras en mineral de xenotima [8].

- Euxenita: mineral de fórmula  $[(Y, Ca, Ce, U, Th)(Nb, Ta, Ti)_2O_6]$ . Se encuentra normalmente como tantalonibates (minerales donde Ta y Nb forman el compuesto) de titanio, tierras raras, torio y uranio. Existen depósitos en Idaho (EEUU), Noruega y Madagascar [13].
- Allanita: mineral de fórmula química  $[Ca(Ce, La, Y)(Al_2Fe^{2+})(O/OH/SiO_4) \cdot Si_2O_7]$ . Es un mineral del grupo epidota (mineral del tipo silicato de fórmula general  $A_2B_3(SiO_4)_3(OH, F)$ , donde A y B pueden ser reemplazados por distintos elementos), esta presente en 3 formas las cuales contienen cerio, lantano e itrio. Se encuentra en ambientes ígneos, metamórficos e hidrotermales [13]. El porcentaje de elementos radiactivos (torio y uranio) puede variar entre trazas del elemento hasta un 3%, mientras que su concentración de elementos de tierras raras es en promedio un 5%. Debido a la presencia de elementos radiactivos y su baja concentración de elementos de tierras raras, no es extraído como mineral principal en faenas mineras.

Existen además dos tipos de yacimientos que no presentan los minerales mencionados anteriormente:

- Arcillas: la exposición a la interperie de roca ígnea común con presencia de tierras raras puede provocar lixiviación de estas y una posterior absorción en la superficie de minerales aluminosilicatos de carácter arcillosos (caolinita, illita y esmectita), enriqueciendo estos de tierras raras y haciéndolos viables para su extracción económica. Si bien las concentraciones de elementos de tierras raras suelen ser bajas (0,3% promedio con una distribución de tierras raras según la mostrada en la figura 5) en comparación a los minerales descritos anteriormente, el procesamiento de este tipo de yacimiento es de menor complejidad (se detalla este punto más adelante en la Sección 2.1), lo que lo hace competitivo económicamente [14]. Este tipo de depósitos existen en el sur de China y Kazajstán [10]. Si bien las reservas arcillosas constituyen solamente el 2,9% de las reservas en China, representan el 35% de sus exportaciones de tierras raras [9].



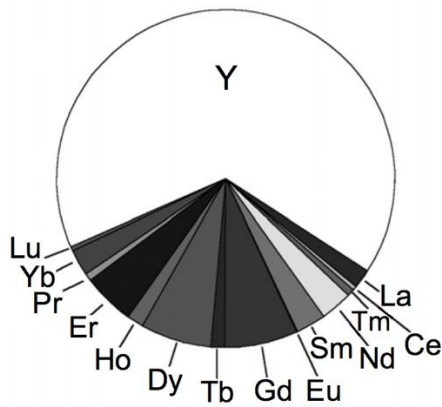


Figura 5: distribución de tierras raras en mineral arcilloso [8].

- Carbón y sub-productos de carbón: presente en rocas sedimentarias, sin embargo se encuentran a una concentración muy baja. Debido a esto, su recuperación es económicamente poco viable [9].h

### 1.2.1.2 Demanda global de tierras raras y usos

Debido a la gran cantidad de usos existentes para los elementos de tierras raras, la demanda global es alta y se espera un incremento anual de un 5% hasta el año 2020, como se puede apreciar en la figura 6 [9]. Los países que importan la mayor cantidad de OTR (óxidos de tierras raras, que corresponde a su principal forma de comercialización) corresponden a los productores de artefactos tecnológicos que utilizan estos elementos, destacando a los Estados Unidos, Malasia, Japón y los países de la Unión Europea [15].

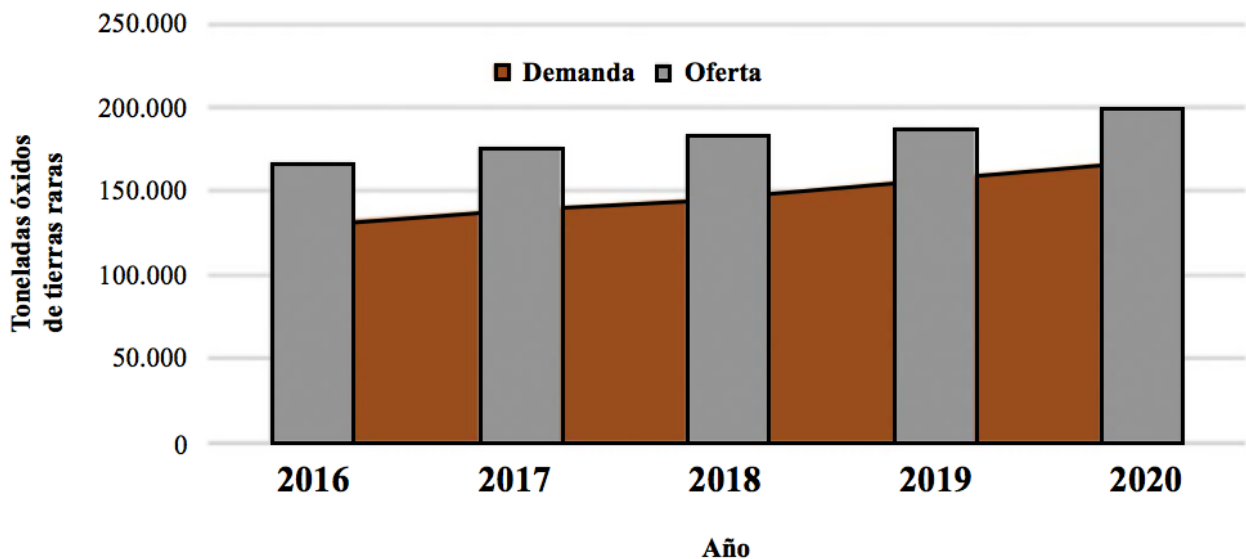


Figura 6: demanda y oferta pronosticada de óxidos de tierras raras al año 2020.

El mayor exportador de tierras raras es China, con una cuota de 31.000 toneladas anuales en 2014 (27.383 toneladas de LREEs y 3.617 de HREEs)[11], lo cual representa un 85% de la producción total de tierras raras en el mundo ese año. En la figura 7 se puede observar la comparación entre

la producción global y la producción de China entre los años 2000-2015 [9], donde se nota claramente la influencia de China en la oferta global de estos elementos.

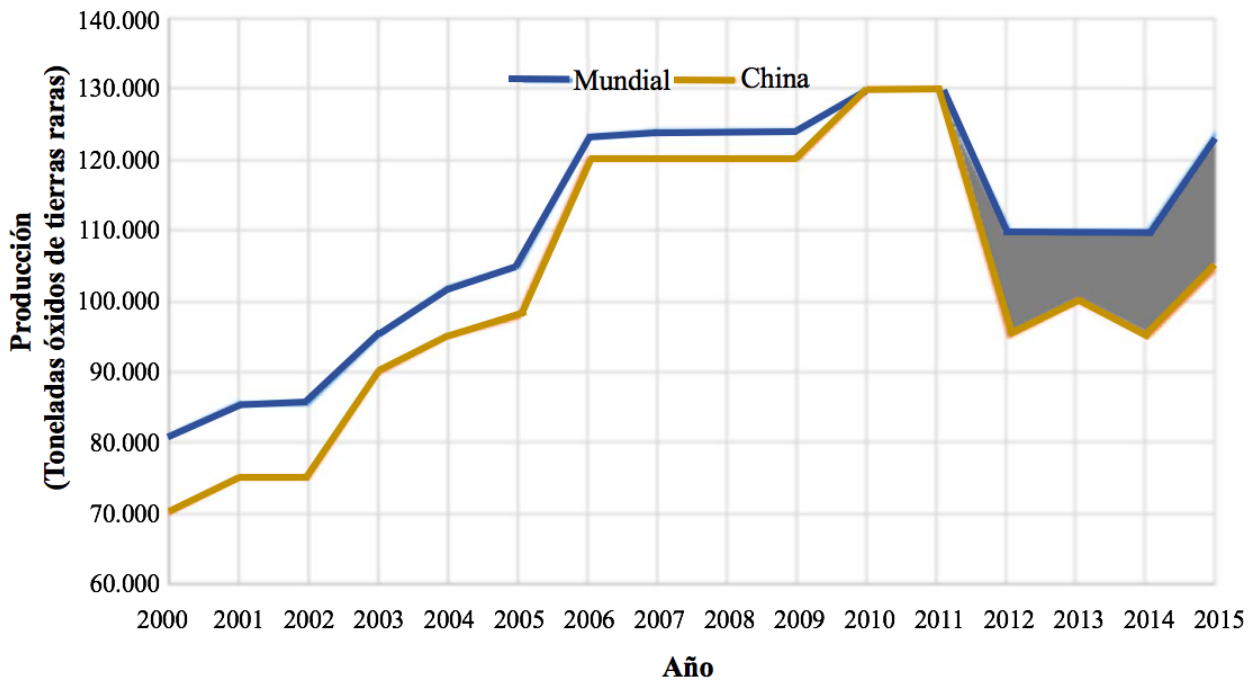


Figura 7: producción minera de tierras raras en China y el mundo.

Si bien China no tuvo mayor participación en el mercado de las tierras raras previo al año 1990, se convirtió en el máximo productor y exportador de estos elementos para el año 2000, comenzando con el monopolio instaurado hasta la fecha.

El país asiático apuesta por la exportación de productos terminados que posean un valor agregado (por ejemplo, imanes permanentes de neodimio y de samario-cobalto), por sobre la exportación de materias primas (óxidos de tierras raras y metales), por lo que ha impuesto cuotas de exportación de los elementos de tierras raras extraídos en el país [15].

La tabla 2 presenta la producción mundial de tierras raras y reservas existentes.

Tabla 2: Producción mundial y reservas de tierras raras en el año 2010 [16].

País	Producción /toneladas métricas	Porcentaje del total / %	Reservas / Millones de toneladas métricas	Porcentaje del total / %
Estados Unidos	-	-	13,0	13
China	130.000	97,3	55,0	50
Rusia	-	-	19,0	17
Australia	-	-	1,6	1,5
India	2.700	2	3,1	2,8
Brazil	550	0,42	Poco	
Malasia	350	0,27	Poco	
Otros	-	-	22,0	20
Total	133.600		110,0	

La tabla 2 muestra la abismal diferencia existente entre la producción China y la de los demás países productores (India, Brasil y Malasia). Esto se atribuye principalmente a la mano de obra barata de China, sus grandes reservas de tierras raras y la poca regulación ambiental existente en el país [17].

Debido a la alta oferta de tierras raras y la desaceleración económica, los precios de los elementos de tierras raras se han desplomado desde finales del año 2014 [18]. Sin embargo, el mercado de tierras raras ha mostrado signos de recuperación los primeros meses del año 2016, estabilizando los precios. Parte importante de esto se debe al cierre de gran parte de las minas ilegales de tierras raras existentes en China [10].

El momento mas crítico en el mercado de tierras raras fue en agosto de 2014, debido a una violación de acuerdos internacionales, donde China limitó la oferta de tierras raras, generando varias repercusiones sobre el precio de estas y problemas de producción de bienes que utilizan elementos de tierras raras como insumo. Si bien el país asiático reclama que se debe a un esfuerzo por cuidar el medio ambiente y la conservación de sus recursos, la Organización Mundial del Comercio (WTO en inglés) falló a favor de Estados Unidos, Japón y la Unión Europea, prohibiendo restricciones de exportaciones de los elementos de tierras raras a China y asegurando así la cadena de suministro. [11]

La concentración de la producción de tierras raras por parte de China y las restricciones en las exportaciones, ha generado preocupación en los países industrializados debido a lo crítico de estos elementos por su amplia gama de usos, generando mayor énfasis en la exploración y extracción de elementos de tierras raras fuera de China [15].

Los elementos de tierras raras basan su importancia en la gran cantidad de aplicaciones de las que forman parte. Los principales usos de los distintos elementos se presenta en la tabla 3.

Tabla 3: Principales usos de los elementos de tierras raras [9].

Ejemplos de aplicaciones	Elementos en Tierras Raras															
	Lantano	Cerio	Prasodmio	Neodimio	Samario	Europio	Gadolinio	Terbio	Disprobio	Holmio	Erbio	Tulio	Iterbio	Lutecio	Itrio	Escandio
Fibra Óptica																
Vehículos																
Turbinas Eólicas																
Lámparas Eficientes																
Teléfonos, Ipods, Tablets																
Discos Duros																
Pantallas de TV																
Instrumental Médico																
Superconductores Alta Temp.																
Superconductores Baja Temp.																
Aleaciones Motores Aviación																
Reactores Nucleares																
Láseres Uso Militar																
Lentes Visión Nocturna																
Imanes de Nueva Generación																
Refinado de Petróleo																

Los elementos de mayor relevancia corresponden a los asociados a tecnologías limpias y aplicaciones militares, como lo son el neodimio, europio, terbio, disprosio e itrio. En este trabajo se podrá énfasis en los elementos disprosio, neodimio e itrio, debido a su alta demanda a nivel global [9].

Si bien existen substitutos para la mayoría de las aplicaciones de tierras raras, estos no son tan efectivos en su función [11].

### **1.2.2 Tierras Raras en Chile**

En respuesta a la caída de las leyes de los minerales de cobre y los incrementos de costos asociados a esta minería, lo que ha dificultado la viabilidad de varios proyectos, surgen iniciativas que buscan la exploración y explotación de nuevos recursos que puedan ofrecer mayores beneficios económicos [19].

El Sernageomin (Servicio Nacional de Geología y Minería) el año 2011 comenzó a realizar el primer mapa geoquímico con el objetivo de generar información química de calidad a nivel nacional, para promover la exploración minera y un desarrollo sustentable de ésta [20]. Los resultados que se tienen hasta el momento corresponden a información de zonas de regiones del norte del país: Arica, Pisagua e Iquique. En fase de muestreo se encuentran las zonas de El Salvador, Copiapó, La Serena y Vallenar [21]. En la Sección 7.1 de anexos, figura 48 se pueden observar los resultados obtenidos hasta el momento para el elemento cerio.

Dentro de los descubrimientos del estudio, se destaca la presencia de zonas anómalas con concentraciones relativamente altas de elementos de tierras raras en la cuenca del río Lauca y en el distrito Cerro Colorado. Sin embargo, las concentraciones exactas de estos elementos y su factibilidad de extracción no han sido estudiadas.

A su vez, un proyecto Corfo realizado por la Cámara Chileno Alemana de Comercio, enfocado en la identificación de elementos valiosos en residuos mineros y su recuperación como productos comerciales, identificó presencia de tierras raras en relaves de la Región de Atacama, siendo el cerio, lantano y neodimio los elementos en mayor abundancia con cantidades totales de tierras raras entre los 100 y 250 ppm [22].

Por otro lado, el año 2011 el conglomerado Minería Activa levanta un Fondo de Inversión Privada (FIP) de lantánidos, que busca desarrollar la minería de tierras raras en Chile desde la exploración hasta la explotación [23]. Según descripción de un experto japonés sobre las condiciones climáticas y de suelo para la formación geológica de tierras raras, la exploración por estos elementos se realizó en la región del Bío-Bío [24]. Finalmente, se descubrieron yacimientos de tierras raras de carácter arcilloso bajo los cerros de Penco (octava región). Esta región fue minera en tiempos de la explotación del carbón en la bahía de Concepción en tiempos de la conquista, por lo que el sector no es ajeno a este tipo de industria [25].

La empresa BioLantánidos, perteneciente al conglomerado Minería Activa, pretende instalar una primera planta piloto diseñada para producir 500 toneladas de concentrado de óxidos de tierras raras anuales comenzando actividades el año 2017, para luego llegar a un total de cinco o seis plantas de similar capacidad a la piloto. La inversión estimada asciende a US\$10-US\$12 millones

por planta. Por concepto de exploración, la empresa ha invertido a la fecha cerca de US\$12 millones [24].

## 2 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

La revisión bibliográfica realizada se basa principalmente en los procesos de extracción de tierras raras existentes y los impactos ambientales de este tipo de minería.

Debido a que los yacimientos encontrados en Chile son del tipo arcilloso, se pondrá énfasis en la revisión bibliográfica de los procesos de extracción de este tipo de mineral.

### 2.1 PROCESOS DE EXTRACCIÓN

Las tierras raras no existen de forma nativa, sino que como parte de un mineral. Por esta razón, su extracción se logra mediante complejos métodos de procesamiento para separar los elementos de tierras raras del mineral [13]. El proceso dependerá de las impurezas que se necesiten eliminar, el tipo de mineral a procesar y del nivel de pureza que se quiera del producto final [26][27]. El proceso general de producción de tierras raras se puede separar en tres secciones que se muestran en la figura 8: enriquecimiento físico, enriquecimiento químico y separación y purificación [28].

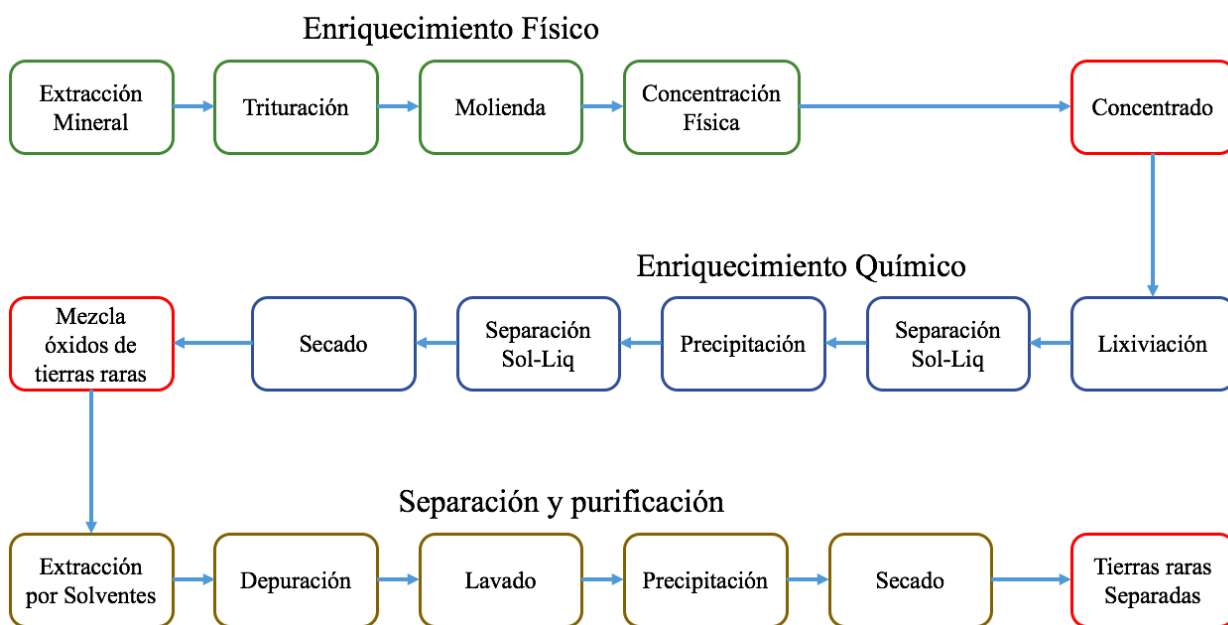


Figura 8: diagrama de procesamiento general de tierras raras.

- Enriquecimiento físico: comprende las etapas de extracción del mineral desde el yacimiento, procesos de conminución de estos (trituración y molienda) para luego pasar a una concentración física, la cual puede incluir operaciones gravitacionales, magnéticas, electrostáticas, e incluso flotación de minerales. El objetivo de estas operaciones es entregar un concentrado del mineral de tierras raras.
- Enriquecimiento químico: puede utilizar vías hidrometalúrgicas o pirometalúrgicas. El procesamiento más común utiliza la vía hidrometalúrgica, comenzando con una lixiviación del concentrado de mineral, para recuperar los elementos de tierras raras en una disolución que puede ser ácida o básica según el mineral a tratar. Luego, a la

solución enriquecida con tierras raras se le realiza una precipitación de los compuestos deseados, finalizando con un proceso de secado o calcinación para obtener un concentrado de óxidos de tierras raras.

- Separación y purificación: es la etapa más compleja en el proceso y busca separar los óxidos de tierras raras de forma individual, utilizando un sistema de varias etapas de extracción por solvente, precipitaciones y secados. El número de etapas que requiera esta sección se define por la pureza que se requiere de los productos a comercializar.

Dependiendo del mineral a procesar, el esquema mostrado anteriormente puede tener algunas modificaciones. La extracción de minerales puede realizarse tanto en mina a rajo abierto como en mina del tipo subterráneo, utilizando las operaciones convencionales de perforación, explosión, carga y traslado a molinera.

### **2.1.1 Enriquecimiento físico**

Se muestra a continuación el detalle de los procesos de enriquecimiento físico para los minerales de monacita, bastnacita y xenotima [8]. Se incluye también el procesamiento de arcillas [14].

#### **2.1.1.1 Monacita**

Se extrae principalmente de bancos de arena utilizando una draga (equipo para excavar material bajo el nivel del mar), donde el mineral es un constituyente menor de su composición, la cual varía dependiendo de la ubicación del yacimiento (4-7% de monacita en los depósitos de Manavalakurichi y 0,7-1% en los depósitos de Chavara, ambos en India). Esto hace que el diagrama de su proceso de enriquecimiento varíe en relación al porcentaje de este mineral en la mena y de las impurezas que existan (principalmente ilmenita, sillimanita, cuarzo, rutilo y circonita). Sin embargo, todos comparten una serie de operaciones unitarias en común, las cuales se resumen en el diagrama de la figura 9.



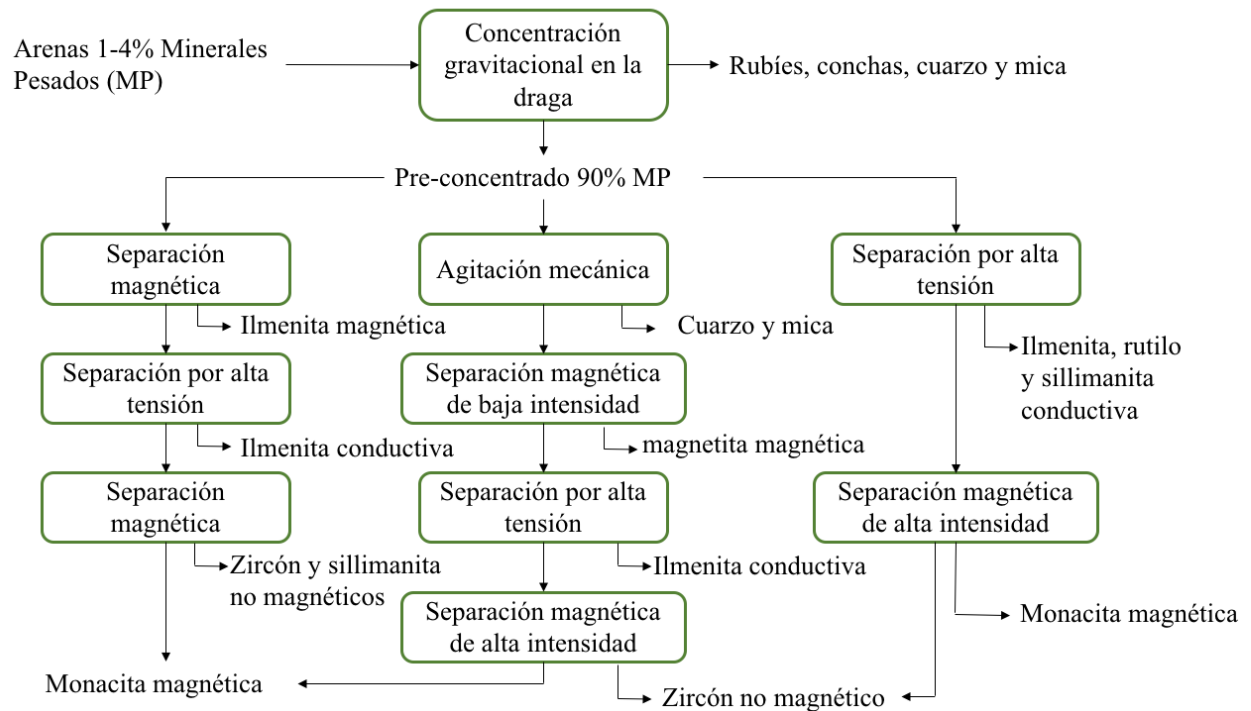


Figura 9: diagrama de procesos de enriquecimiento físico para monacita.

Se realiza una concentración gravitacional en la misma draga donde se extraen los minerales desde el banco de arena, con el objetivo de concentrar los minerales pesados, eliminando impurezas que puedan encontrarse en las arenas, tales como rubíes, conchas, cuarzo y mica. Luego, se pueden seguir 3 vías dependiendo de la concentración de las impurezas a separar, la cual se logra explotando las pequeñas diferencias en las propiedades gravimétricas, magnéticas y potencial de ionización de los minerales.

Entre los minerales que se extraen desde bancos de arena, la monacita presenta el mayor peso específico, mientras que la monacita y la ilmenita presentan características magnéticas, siendo la segunda la más magnéticas. Los minerales de ilmenita y rutilo se comportan como conductores en una separación electroestática.

Si existe leucoxeno entre los minerales extraídos, se debe agregar una etapa de calcinación a 600 °C para evitar problemas en la separación magnética entre ilmenita y monacita. Si existe oro, se extrae mediante amalgación de este, previo a la separación de los minerales pesados. Si existe casiterita (mineral de estaño de fórmula  $SnO_2$ ), se debe extraer previo a la separación de minerales pesados, utilizando una serie de jigs<sup>2</sup> para su concentración y posterior procesamiento para extracción de estaño.

Si los minerales de monacita se encuentran en un rango muy fino de tamaño (entre 15 y 100 micrones), los procesos basados en propiedades gravimétricas no son muy eficientes y debe utilizarse procesos de flotación para evitar pérdidas del mineral.

<sup>2</sup> Equipos de preconcentración o concentración gravimétrica muy utilizado en la minería de minerales pesados

### 2.1.1.2 Bastnacita

La roca extraída de la mina que contiene el mineral de bastnacita (7% óxidos de tierras raras, OTR, en promedio), pasa a un proceso de trituración y molienda húmeda hasta un tamaño de 80% menor a 150  $\mu\text{m}$ . Luego es acondicionado en varias etapas (normalmente 6) con vapor de agua y reactivos (colectores, depresores, activadores y modificadores), para pasar a una serie de etapas de flotación con las cuales se logra concentrar el mineral hasta un 60% de óxidos de tierras raras como se muestra en la figura 10.

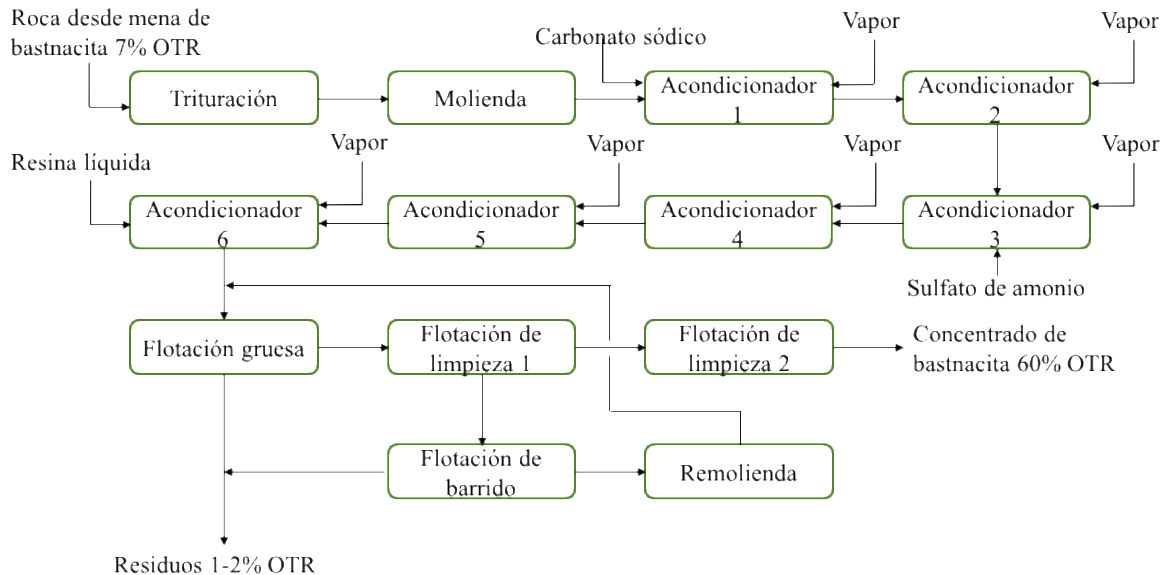


Figura 10: diagrama de procesos de enriquecimiento físico para bastnacita.

Las principales minerales que se encuentran en los yacimientos de bastnacita son la baritina (sulfato de bario  $\text{BaSO}_4$ ), calcita (carbonato de calcio  $\text{CaCO}_3$ ), estroncianita (carbonato de estroncio  $\text{SrCO}_3$ ) y cuarzo (óxido de silicio  $\text{SiO}_2$ ), los cuales son removidos como ganga (residuos de la flotación gruesa, principalmente).

### 2.1.1.3 Xenotima

Este mineral suele aparecer en rocas ígneas alcalinas y pegmatitas de granito, normalmente asociado a minerales como circonia, anatasa, rutilo, sillimanita, monacita y ilmenita.

El enriquecimiento físico de la xenotima es similar al descrito en la Sección 2.1.1.1 para la monacita, sin embargo, al ser un mineral de mayor magnetismo que la monacita, en la etapa de separación magnética se concentra con el mineral de ilmenita. Luego es separado del mineral de ilmenita en una separación de alta tensión, ya que la xenotima no es conductor de electricidad.

### 2.1.1.4 Arcillas

Las arcillas que contienen elementos de tierras raras adsorbidos en su superficie no requieren un enriquecimiento físico, por lo que pasan directo a la etapa de enriquecimiento químico.

## 2.1.2 Enriquecimiento químico

Se describen a continuación en detalle los procesos de enriquecimiento químico para los minerales de monacita, bastnacita y xenotima [8][29][30][31]. Se incluye también el procesamiento de arcillas [14][30][32][33][34].

### 2.1.2.1 Monacita

El concentrado de monacita es atacado químicamente con ácido sulfúrico o hidróxido de sodio a una temperatura de 200-220 °C, para disolver los elementos de tierras raras desde el concentrado. Además, se disuelven impurezas no deseadas como torio, uranio y algunos sulfatos y fosfatos presentes en el concentrado. Luego, puede ser procesado de varias formas dependiendo el objetivo que se tenga para los elementos radiactivos (torio y uranio) como se muestra en la figura 11 y se detalla a continuación:

- Recuperación de tierras raras y torio desde la solución de ácido sulfúrico: la solución se basifica con hidróxido de amonio hasta un pH 1,05 para precipitar el torio en solución en forma de sulfato no soluble junto a una cantidad menor de elementos de tierras raras. Luego, pasa a una segunda basificación con hidróxido de amonio hasta un pH 2,3, donde precipita la mayor parte de los elementos de tierras raras. Finalmente, se pasa a una tercera etapa de basificación con hidróxido de amonio hasta un pH 6 para precipitar el uranio. Los precipitados de los procesos de basificación 1 y 3, pasan a una etapa de extracción por solvente con TBP (fosfato de tributil) para separar los elementos de tierras raras de los elementos radiactivos.
- Recuperación de tierras raras y eliminación de torio: se realiza una precipitación con sulfato de sodio de las tierras raras ligeras en la forma  $REE_2(SO_4)_3 \cdot Na_2SO_4 \cdot nH_2O$ , mientras que itrio, tierras raras pesadas y elementos radiactivos se mantienen en solución. El precipitado es fácilmente removido y se hace reaccionar con soda cáustica ( $NaOH$ ) para formar hidróxidos de tierras raras, luego se seca en aire a 120 °C, se disuelve en ácido nítrico y se precipita el torio que pueda tener junto con el cerio en su forma tetravalente agregando hidróxido de amonio ( $NH_4OH$ ) a un pH 2,8. Finalmente, se precipitan los elementos de tierras raras ligeros en forma de hidróxidos agregando hidróxido de amonio. Los elementos de tierras raras pesadas en solución pueden ser recuperadas en una extracción por solvente con TBP para separarlos de los elementos radiactivos.
- Recuperación de tierras raras y de nitrato de torio: se precipita el torio y los elementos de tierras raras utilizando oxalato de sodio a pH 1,5, dejando el uranio en solución. Luego, se hace reaccionar con soda cáustica para recuperar el oxalato de sodio y el producto se calcina y disuelve en ácido nítrico para ingresar a extracción por solvente con TBP, obteniendo un refinado con elementos de tierras raras en solución y un extracto que contiene el torio y cerio. El extracto pasa a una etapa de depuración con 0,1 M de nitrito de sodio para obtener nitrato de cerio en la fase acuosa y nitrato de torio en la fase orgánica.

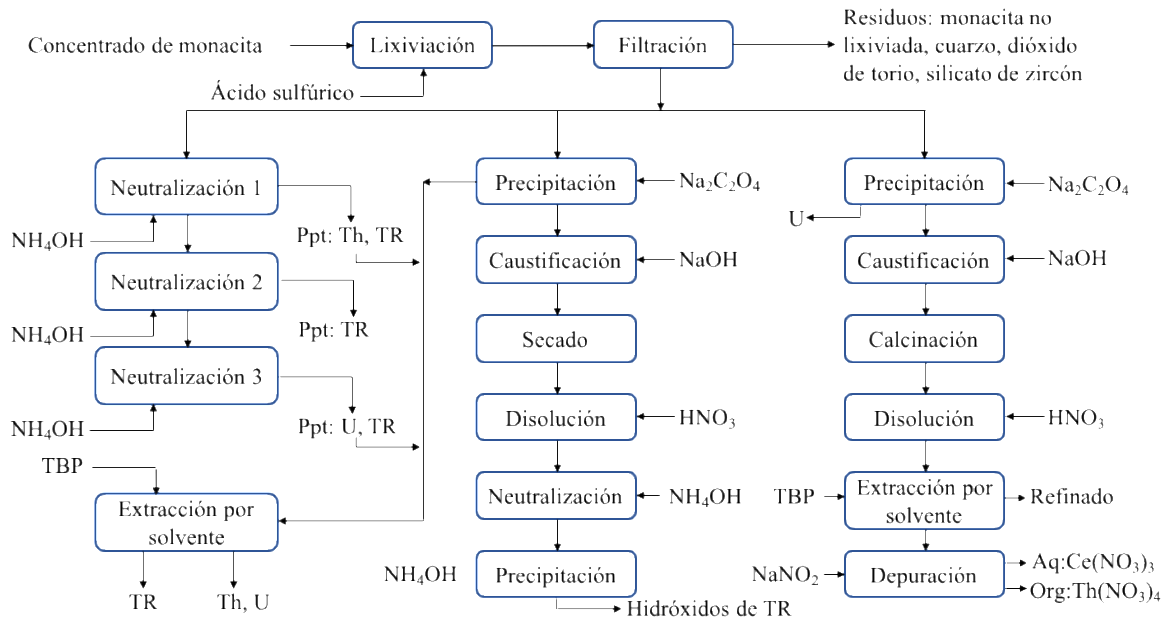


Figura 11: diagrama de procesos de enriquecimiento químico para monacita.

### 2.1.2.2 Bastnacita

Al igual que en el caso del concentrado de monacita, para procesar el concentrado de bastnacita se han estudiado varios procesos que se muestran en la figura 12 y se detallan a continuación:

- Recuperación de tierras raras en forma de cloruros: se basa en un proceso hidrometalúrgico que incluye 2 etapas de lixiviación con ácido clorhídrico, la primera al 10% de ácido y la segunda al 30%. Luego se filtra, neutraliza y evapora para obtener los cloruros de tierras raras.
- Recuperación de hidróxidos de tierras raras: el concentrado de bastnacita es disuelto en ácido sulfúrico (al 98%) a una temperatura de 500 °C en un horno giratorio formando sulfatos. Luego, pasa a un proceso de calcinación a 650-700 °C liberando dióxido de carbono y ácido fluorhídrico para pasar a una lixiviación con agua fría con la cual se recuperan los elementos de tierras raras en la solución y se elimina la ganga. Finalmente, se precipitan los elementos de tierras raras en forma de hidróxidos al agregar soda cáustica a la solución. Este proceso es el utilizado en los procesos de enriquecimiento químico en China.
- Recuperación de hidróxidos de tierras raras, proceso de Molycorp (mina de Mountain Pass en California): el concentrado de bastnacita pasa directamente a una calcinación en aire a 620 °C liberando dióxido de carbono y ácido fluorhídrico. Luego, se disuelve en ácido clorhídrico al 30% para pasar a una etapa de extracción por solvente utilizando HDEHP (compuesto organofosforado de fórmula  $(C_8H_{17}O)_2PO_2H$ ) para separar el europio de los demás elementos de tierras raras (esto debido a la alta demanda en Estados Unidos por el óxido de europio, el cual es ampliamente utilizado como sustancia fluorescente en televisores, lámparas fluorescentes y cristales). Los elementos de tierras raras restantes son precipitados en forma de hidróxidos al agregar soda cáustica a la solución.

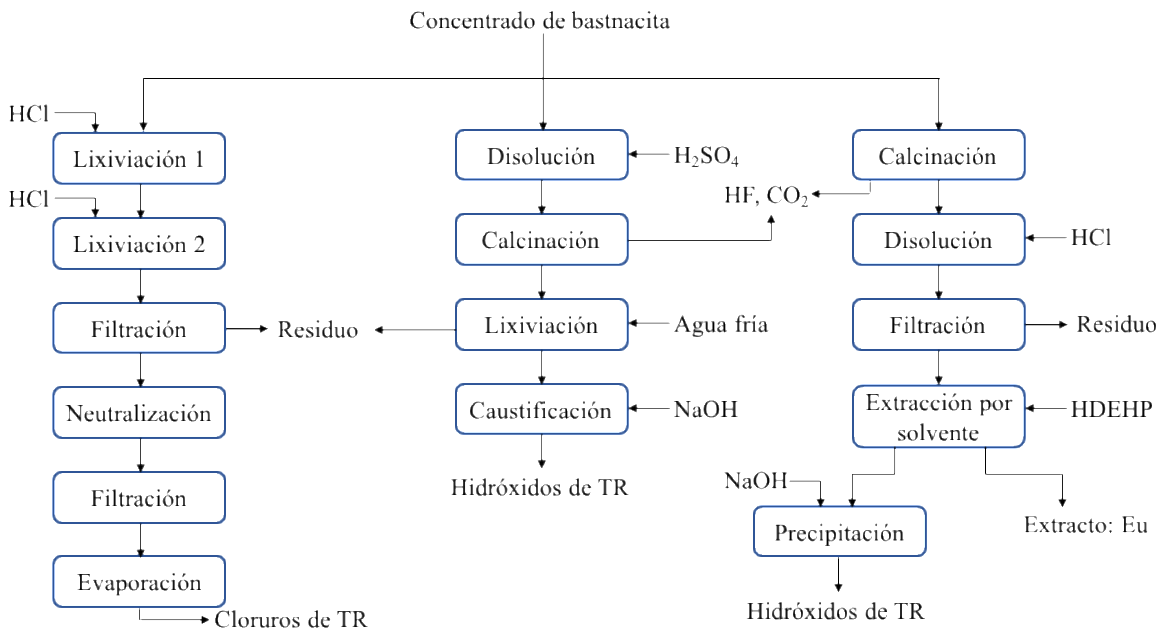


Figura 12: diagrama de procesos de enriquecimiento químico para bastnacita.

### 2.1.2.3 Xenotima

Se presentan 3 alternativas a procesos de enriquecimiento químico del concentrado de xenotima, que se muestran en la figura 13, basado en las plantas industriales que utilizan este mineral de tierras raras.

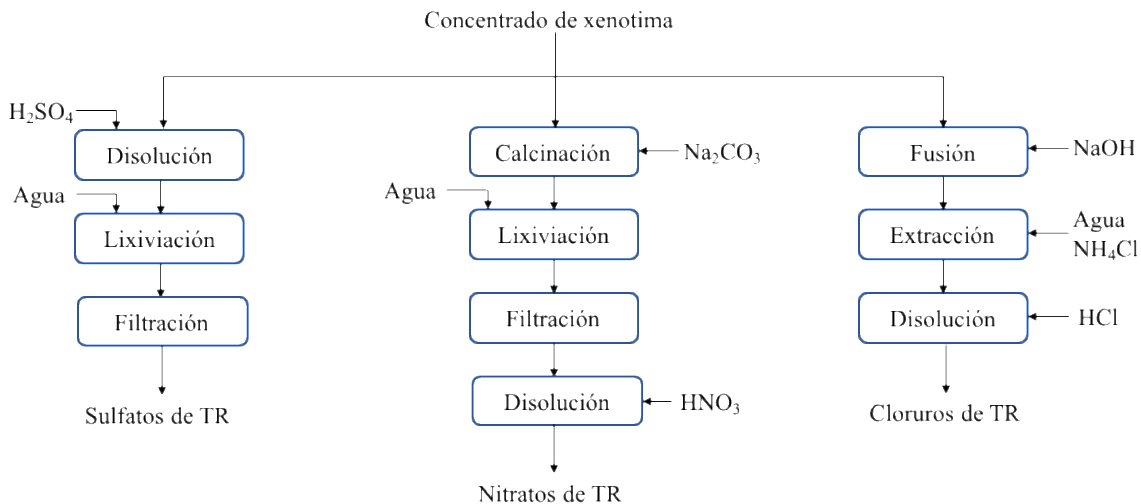


Figura 13: diagrama de procesos de enriquecimiento químico para xenotima.

- El concentrado de xenotima es atacado con ácido sulfúrico al 93% a una temperatura de 190-250 °C por un periodo de 1-2 horas, volviendo los fosfatos de tierras raras en sulfatos solubles en agua. Luego, se lixivian los sulfatos utilizando agua recuperando hasta un 90% en peso de los elementos de tierras raras. Debido a la alta solubilidad de los sulfatos, procesos de precipitación no son efectivos, por lo que la solución pasa directamente a la etapa de separación y purificación. Este proceso no es rentable para concentrados con menos de un 10% en peso del mineral de xenotima.

- Otra alternativa es calcinar el concentrado de xenotima con carbonato de sodio a una temperatura de 900 °C por varias horas, para luego lixiviar los fosfatos, mientras que los carbonatos de tierras raras se filtran y disuelven en ácido nítrico para formar nitratos de elementos de tierras raras.
- El concentrado fino de xenotima se funde con soda cáustica a 400 °C, luego se lixivia con agua y cloruro de amonio para extraer los fosfatos. Los hidróxidos de tierras raras luego son disueltos con ácido clorhídrico para formar cloruros de los elementos. Estos pueden pasar directamente al proceso final de separación y purificación, o ser precipitados como oxalatos con ácido oxálico.

#### 2.1.2.4 Arcillas

Recuperar los elementos de tierras raras absorbidas como iones desde suelos arcillosos, es mas simple que el procesamiento de minerales visto anteriormente. Esto se debe a que las arcillas contienen tierras raras en un estado catiónico fácilmente extraíble, el cual se logra mediante una lixiviación de las arcillas (en reactores o *in situ*).

La opción más utilizada de forma industrial corresponde a la lixiviación de las arcillas con una solución concentrada de sales inorgánicas de cationes monovalentes ( $M_2SO_4$  o  $MCl$ , donde  $M = Na^+, NH_4^+$ ). En el proceso de lixiviación, ocurre un intercambio iónico entre los iones de tierras raras fisisorbidos en las superficies de los minerales arcillosos y los cationes monovalentes ( $Na^+$  o  $NH_4^+$ ) como se observa en la figura 14, donde los elementos de tierras raras pasan a la solución como sulfatos o cloruros solubles según la reacción 1, donde TR representa a cualquier elemento de tierra rara, M al catión monovalente utilizado y X al anión de cloro o de sulfato.

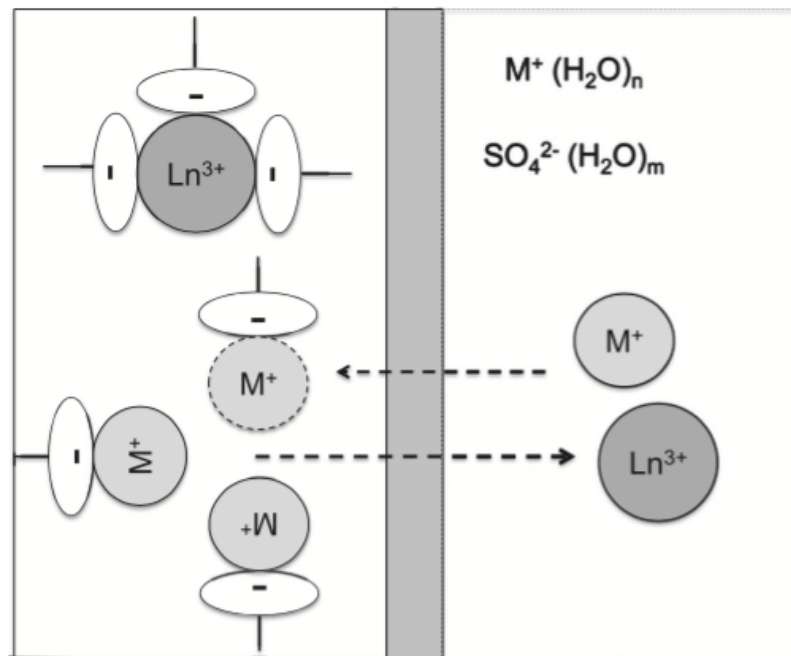
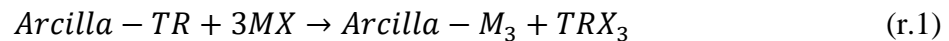
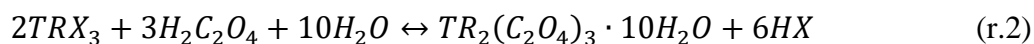
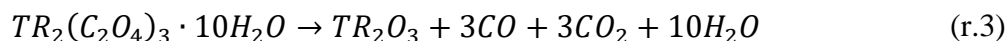


Figura 14: proceso de lixiviación de tierras raras desde mineral arcilloso.

La solución resultante del proceso de lixiviación es precipitada con ácido oxálico según la reacción 2, para formar oxalatos insolubles de los elementos de tierras raras.



Finalmente, se calcinan los oxalatos a 900 °C para formar un concentrado de óxidos de tierras raras según la reacción 3. Con este proceso se recupera entre un 80% y un 90% en peso de los elementos de tierras raras fisisorbidos en los minerales arcillosos.



Otra opción utilizada es la de lixiviar utilizando agua de mar, sin embargo es una lixiviación con una eficiencia de recuperación de hasta un 40% en peso, muy inferior a la descrita anteriormente. Es utilizada en Madagascar debido a lo económico del proceso. Ambas opciones descritas se muestran en la figura 15.

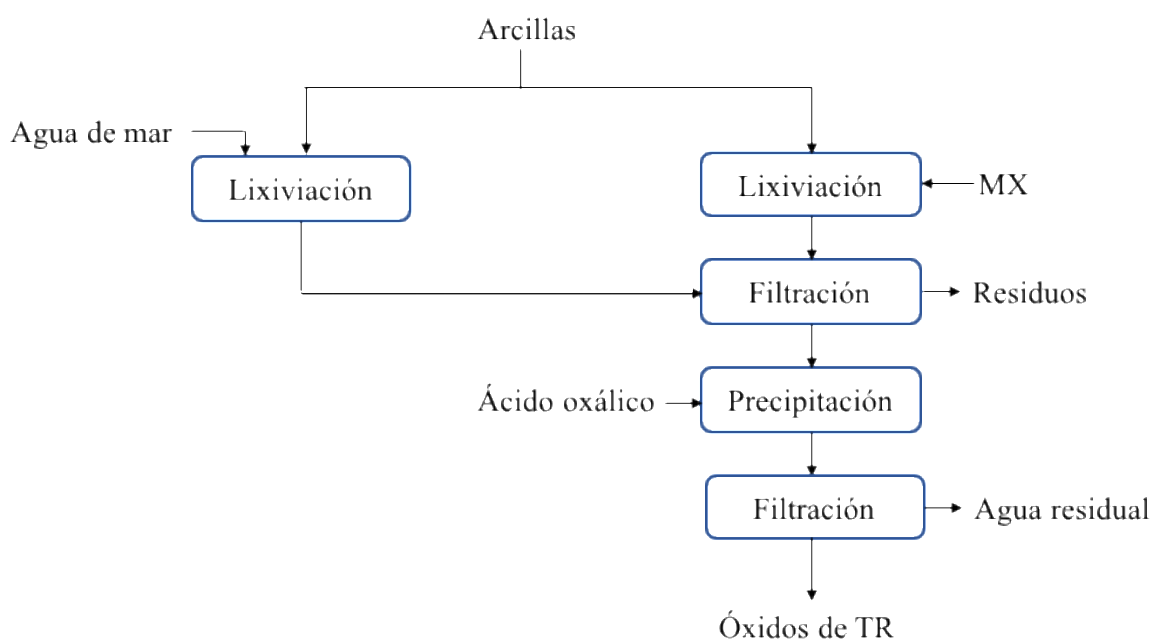


Figura 15: diagrama de procesos de enriquecimiento químico para minerales arcillosos.

### 2.1.3 Separación y purificación

Con respecto a la etapa de separación y purificación, los procesos que se utilizan son independientes del mineral de donde provienen los elementos de tierras raras, solo varían según la concentración de los elementos de tierras raras provenientes de la etapa de enriquecimiento químico y el producto que se quiera obtener (mezcla de óxidos de tierras raras, mezcla de algunos óxidos de tierras raras u óxidos de tierras raras de alta pureza).

Por esto, se describen los procesos más recurrentemente usados en las etapas de separación y purificación de los elementos de tierras raras, los cuales se basan en las pequeñas diferencias en la basicidad de los elementos debido a la disminución del radio iónico desde el elemento lantano hasta el elemento lutecio [8].

- Oxidación selectiva: algunos elementos de tierras raras (cerio, praseodmio y terbio) pueden ser oxidados a su estado tetravalente, exhibiendo un comportamiento químico

muy diferente a los otros elementos de tierras raras en estado trivalente, permitiendo su separación.

- El cerio es el elemento de tierras raras más abundante y, por ende, el de menor valor comercial. Se puede oxidar a su estado tetravalente al calentar la mezcla de óxidos a 650 °C en aire, o al secar hidróxidos de elementos de tierras raras en aire a 120-130 °C. En soluciones acuosas donde los elementos están disueltos como hidróxidos, se puede oxidar el cerio mediante cloración o electrólisis. También se puede oxidar el cerio en solución inyectando ozono como el agente oxidante.

Para recuperar el cerio oxidado (estado tetravalente), se puede disolver selectivamente la mezcla de elementos de tierras raras en ácido diluido donde el óxido de cerio(IV) tiene baja solubilidad.

- El praseodimio y el terbio no son estables en solución acuosa al oxidarlos a su estado tetravalente, por lo que es relativamente fácil precipitarlos desde una solución de hidróxidos de elementos de tierras raras (se forma al disolver la mezcla de óxidos con una solución de hidróxido de potasio), utilizando clorato de potasio ( $\text{KClO}_3$ ) como agente oxidante.
- Reducción selectiva: los elementos samario, europio e iterbio se pueden reducir a su estado bivalente para poder separarlos de forma más simple. Sin embargo, como son elementos de baja abundancia en los yacimientos de tierras raras, deben ser concentrados previamente para poder reducirlos.
  - La reducción de europio se puede realizar utilizando un cátodo de mercurio para electroquímicamente reducir  $\text{Eu(III)}$  a  $\text{Eu(II)}$ .
  - Se han realizado pruebas de extracción de samario mediante reducción de éste utilizando amalgamas de litio.
  - También se pueden separar de forma simultánea los elementos de samario, europio e iterbio desde una solución de hidróxidos de tierras raras utilizando amalgamas de sodio y acetato como búffer.
- Cristalización: en el proceso de cristalización, una parte de la sal en solución es precipitada por un cambio en la temperatura de la solución o por evaporación de la solución saturada. Si la solubilidad de varios componentes en la solución difiere, la composición del cristal formado será diferente a la composición inicial de la solución, ya que el cristal se enriquece de los componentes menos solubles, mientras que los más solubles quedan en la solución sin precipitar.

Este proceso es utilizado ampliamente en la industria de las tierras raras para producir elementos individuales de alta pureza. Para lograr esto, se agregan agentes complejantes (sales) que aseguran que el cristal formado tenga la composición deseada. Las sales más utilizadas son nitratos de amonio para remover el lantano y separación de praseodimio y neodimio, nitratos de magnesio para obtener concentrados de samario, europio y gadolinio, bromatos y sulfatos de etil se consideran útiles para la separación de itrio.

Los elementos más cercanos al lantano en la serie de los elementos de tierras raras son los mejores para este tipo de proceso de separación debido a las mayores diferencias entre sus radio catiónicos. El lantano forma el nitrato menos soluble, lo cual lo hace



muy fácil de extraer desde una solución de elementos de tierras raras libres de cerio con hasta un 90% de pureza.

Para los elementos de tierras raras del tipo pesado, el proceso es lento y tedioso debido a que las diferencias en su basicidad (en la cual se basa el proceso de cristalización) disminuye a medida que el número atómico aumenta.

- Precipitación fraccionaria: este proceso consta de la adición de un agente reactivo a la solución para formar un nuevo compuesto menos soluble.

Al igual que en el caso de la cristalización, se han estudiado una gran cantidad de compuestos para la separación de elementos de tierras raras por precipitación. Los hidróxidos y sulfatos han sido utilizados ampliamente de forma comercial. Precipitación con cromato también ha sido estudiada para la separación selectiva de elementos de tierras raras, dejando el elemento de itrio en solución.

Para operaciones a gran escala se ha utilizado amoníaco para precipitar los elementos de tierras raras en forma de hidróxidos desde soluciones de nitrato o cloruros.

El reactivo más utilizado a nivel comercial para tierras raras extraídas desde yacimientos arcillosos es el ácido oxálico [35], el cual es capaz de precipitar selectivamente todos los elementos de tierras raras como oxalatos desde soluciones de cloruro, nitratos o sulfatos, dejando en solución impurezas que podrían haber sido lixiviadas (principalmente aluminio, hierro, magnesio y calcio [32]).

- Intercambio iónico: éste método puede considerarse como un proceso en el cual un ión en solución es atraído a una matriz inorgánica e insoluble donde se intercambia por un ión de la matriz si su carga es mayor o tiene mayor radio iónico. Si el ión que se pega a la matriz es negativo, el proceso se llama intercambio aniónico y si es positivo, intercambio catiónico.

Ésta técnica involucra una etapa de adsorción del ión de interés en la matriz, y luego una etapa de elución donde se recupera el ión desde la matriz.

Es una de las técnicas de separación de elementos de tierras raras más antigua, con datos desde el siglo 19, cuando se demostró que el itrio y el gadolinio podían ser purificados por adsorción en carbón activado. Medio siglo más tarde se demostró que este proceso no generaba purzas mayores que las alcanzadas por procesos como la cristalización o la precipitación, por lo que fue dejado de lado como opción de proceso de separación. Luego, a comienzos del siglo 20, se comenzó a estudiar el comportamiento de intercambiadores iónicos al agregar un agente complejante (EDTA o HEDTA son los más utilizados en procesos comerciales) para potenciar los factores de separación, haciendo el proceso más eficiente y obteniendo mejores resultados de separación.

El mayor problema que presenta esta técnica es su calidad de sistema batch, por lo que en las plantas productivas se prefiere utilizar etapas de extracción por solventes.

- Extracción por solvente [8][29][36]: es una técnica que basa su separación en la preferencia que tienen los iones de elementos de tierras raras por dos fluidos inmiscibles entre ellos, los cuales se ponen en contacto. Uno de los fluidos se denomina fase acuosa y el otro, fase orgánica.

Según la ley de distribución, bajo condiciones de equilibrio, cuando una sustancia se distribuye entre 2 fases, la razón entre la concentración de la sustancia en una fase A1 y una fase A2 es constante y se denomina coeficiente de distribución (ecuación 1).

$$D_A = \frac{C_{A1}}{C_{A2}} \quad (\text{e.1})$$

En el caso de existir más de una sustancia entre las dos fases (A y B), se pueden comparar los coeficientes de distribución de ambas sustancias con el factor de separación (ecuación 2). Este factor entrega información sobre cual de las dos sustancias se concentra preferentemente en alguna de las dos fases. Si su valor es cercano a uno, la separación de las sustancias no es posible.

$$\alpha_B^A = \frac{D_A}{D_B} \quad (\text{e.2})$$

Existen varias ventajas en usar esta tecnología en la separación y purificación de elementos de tierras raras. Una de ellas es la concentración de tierras raras en el solvente, la cual puede ser bastante alta (~180 g OTR/L), lo cual permite la utilización de equipos compactos.

En general, la fase orgánica utilizada en extracción por solventes consiste de 2 o más sustancias. El extractante que es responsable de recolectar los elementos de tierras raras desde la fase acuosa es usualmente muy viscoso para ser utilizado de forma directa en el proceso, por lo cual es disuelto en un solvente que garantice inmiscibilidad con la otra fase y un área de contacto adecuada. Normalmente se utiliza queroseno o compuestos aromáticos como solvente. Además, se pueden agregar modificadores para mejorar la hidrodinámica del sistema.

Usualmente la transferencia de los iones desde la fase acuosa a la organica no ocurre en un único contacto, por lo que se deben considerar varias etapas de contacto, lo cual también se cumple para la etapa de reextracción en la cual se recuperan los elementos de tierras raras desde el orgánico y este es recirculado a la etapa de extracción.

Con respecto a los extractantes utilizados, se mencionan a continuación los más comúnmente utilizados de forma industrial. Existe además una gran variedad de extractantes que se han utilizado de forma experimental, los cuales no se incluyen en esta lista.

- Tributyl fosfato (TBP): es utilizado para la separación total de cerio desde solución acuosa con ácido nítrico, llegando a una pureza de 99,9%. Para recuperar el cerio desde la fase orgánica se debe reducir Ce(IV) a Ce(III). También existen estudios donde se utiliza ácido clorhídrico, sin embargo, es más eficiente con ácido nítrico.
- HDEHP o DEHPA: compuesto organofosforoso que puede ser utilizado en sistemas con cloruros o con sulfatos tanto para obtener concentrados de elementos de tierras raras como para separar individualmente cada elemento con alta pureza (99,8% LaO<sub>3</sub> en un proceso de 14 etapas a contracorriente, 99% SmO<sub>3</sub> utilizando queroseno como diluyente, etc.).
- EHEHPA: junto a DEHPA son los extractantes más utilizados en la industria de las tierras raras, ya que presentan similares niveles de extracción. Incluso existen estudios que muestran mayor eficiencia del proceso al mezclar ambos extractantes para separación de disprosio, itrio y neodimio. La eficiencia de extracción de EHEHPA aumenta con el número atómico, por lo cual es utilizado para separación de elementos de tierras raras del tipo pesados.

- **Ácido versático:** ácido carboxílico, comúnmente diluido en xileno. Su nombre comercial es versático 10 y versático 911. Su orden de extracción es  $La < Ce < Nd < Gd < Y < Ho < Yb$ . Puede utilizarse tanto en soluciones con nitratos o cloruros y se prefiere su uso en extracción de elementos de tierras raras del tipo pesadas.
- **Aliquat 336:** nombre comercial de una sal cuaternaria de amonio, utilizada en la separación de elementos de tierras raras. Su sistema se basa en un intercambio iónico, donde un ión inorgánico del extractante es reemplazado por un ión metálico desde la solución. Los factores de separación del Aliquat 336 son comparables a los de HDEHP y EHEHPA. Se comporta de distinta forma en sistemas con nitratos o tiocianatos, donde en el primer caso la extracción de tierras raras aumenta con el número atómico y en el segundo caso, disminuye con el aumento del número atómico.

En general los procesos de extracción por solventes son los más utilizados en la industria de las tierras raras, y son bastante similares entre las distintas plantas de separación y purificación existentes. Sin embargo, los detalles técnicos utilizados en cada operación suelen ser confidenciales.

## **2.2 IMPACTO AMBIENTAL DE LA MINERÍA DE TIERRAS RARAS**

Los procesos de extracción de la minería de tierras raras involucran una masiva explotación de los recursos terrestres, desestabilizando y deteriorando ecosistemas tanto acuáticos como terrestres. Uno de los problemas ambientales más importantes en el procesamiento de minerales de bastnacita y monacita es la acumulación de material radioactivo como desecho (torio y uranio, principalmente) [9].

Además, se generan otros contaminantes como polvo y metales pesados, agua residual que contiene sulfato de amonio y metales pesados.

Los principales efectos negativos de este tipo de minería, se asocian a erosión de suelos, pérdida de biodiversidad, agotamiento de suelos, inundaciones y contaminación de aire, tierra y agua, lo que puede generar problemas de salud de poblaciones aledañas [9].

### **2.2.1 Impacto ambiental de procesos mineros**

En esta sección se presenta una breve revisión bibliográfica relacionada con el impacto ambiental de proyectos mineros en general y de la producción de tierras raras desde minerales arcillosos en particular, dado su potencial de explotación en Chile (ver sección 1.2.2).

En este contexto, cabe mencionar que los proyectos mineros generan distintos impactos ambientales según la etapa en que se encuentran [37]. A continuación, se resumen las principales etapas de un proceso minero y sus impactos ambientales asociados en caso de existir.

- **Exploración:** incluye cualquier actividad realizada para descubrir una potencial reserva y determinar la ubicación, tamaño, forma, posición y valor económico del depósito.

Entre las actividades se encuentran: prospección, estaqueado, muestreo, evaluación del potencial mineral y factibilidad económica, plan de desarrollo y permisos.

La metodología utilizada para la etapa de exploración depende de varios factores, como el terreno, naturaleza y tamaño del objetivo, profundidad esperada del yacimiento, requisitos y restricciones, información y tecnología disponible, etc. Según esto, se clasifica la metodología en métodos pasivos y perforación y excavación exploratoria.

Los métodos pasivos se relacionan principalmente con prospección (muestreo de sedimentos, agua, roca y tierra en pozos poco profundos), mapeo geológico e investigaciones de terreno en general. Este tipo de exploración no genera gran cantidad de desechos y tienen poco o nulo impacto ambiental. La única excepción es la exploración geofísica de terrenos que pueda requerir deforestación. Toda tierra y roca removida durante el proceso de exploración es almacenada en el mismo terreno.

Los métodos de perforación y excavación exploratoria permiten obtener información a través de actividades de prospección, estudios geoquímicos y geofísicos, y modelamiento geológico, usados para guiar la perforación extractiva para cuantificar los atributos del yacimiento, tanto su tamaño como forma y composición.

En algunos casos se requiere la instalación de pozos para estudio geofísico de la roca o zanjeado para recolectar grandes cantidades de muestras (del orden de toneladas) para realizar pruebas metalúrgicas y desarrollar métodos de extracción que serán incorporados en el diseño de la planta.

La perforación exploratoria puede mantenerse por largos periodos (semanas, meses o incluso años). La huella de una sola perforación puede ser de unos pocos cientos de metros cuadrados en tamaño, y puede haber numerosas locaciones de perforación.

Estas operaciones pueden potencialmente alterar varias hectáreas de tierra, para instalar los sitios de excavación, las áreas de almacenamiento de material, además de las instalaciones operacionales.

La excavación de pozos para estudiar yacimientos de tierras raras produce tanto residuos sólidos como líquidos. Esto debido a que se utiliza agua para acarrear la roca extraída desde el pozo a la superficie, creando un barro de excavación, el cual se utiliza además para enfriar el equipo de perforación.

- Desarrollo minero: es principalmente una etapa de planificación, incluyendo un análisis financiero y de factibilidad técnica de producción. Se busca determinar si el yacimiento debe ser explotado o abandonado. Se toma en cuenta el valor del producto a extraer, costo de producción, costos de abandono e impactos ambientales potenciales a largo plazo. Dentro de esto último, se deben estudiar los posibles impactos a propiedades adyacentes, tierras adyacentes y comunidades aledañas.

Se estudian además las áreas que serán utilizadas para almacenar los residuos sólidos del proceso, para poder prevenir o minimizar el impacto ambiental. Si el yacimiento posee elementos radiactivos, se debe tener en consideración para la correcta gestión de estos residuos. Esta etapa no genera impacto ambiental.

- Construcción: una vez que se obtienen los permisos requeridos, se puede comenzar con la construcción de la planta de procesamiento y áreas de gestión de residuos, seguido por el comienzo de la actividad minera.

La etapa de construcción podría incluir deforestación de superficies, desplazamiento de tierra, levantamiento de polvo por maquinaria pesada, entre otros.

- Explotación minera: las configuraciones convencionales de extracción de mineral son de mina subterránea o de cielo abierto. Ambos producen residuos comunes, sin embargo, el impacto ambiental de la configuración subterránea es considerado potencialmente menor debido a que minimiza el impacto del suelo, donde la extracción focalizada produce menos ganga. La minería subterránea tiene mayores costos operacionales, debido a una menor

producción versus una mina a cielo abierto y a una mayor inversión en seguridad en el caso subterráneo.

La minería a cielo abierto requiere perforaciones, equipos para mover tierra, explosivos para ingresar al subsuelo para extraer el mineral de interés. En la minería subterránea, si bien es más focalizada, igual utiliza perforaciones, equipos de excavación y explosivos para construir túneles para avanzar por el yacimiento y extraer material a la superficie.

Ambas configuraciones generan pilas de escombros, pilas de roca de desecho, acopios de mena y sedimentos. Los escombros se retiran para exponer el cuerpo del yacimiento y son almacenados generalmente separados de la roca de desecho, ya que no presentan presencia del metal de interés.

- Cierre de faena minera: hace referencia al término de la explotación minera en el sitio. Involucra la realización del plan de restauración de la tierra a las condiciones previas al proceso minero.

En algunos casos esto no es posible debido al deterioro de la tierra, por lo que requiere de medidas de contención a mediano y largo plazo. En algunos casos la mina no se declara cerrada definitivamente, ya que puede volver a utilizarse si las condiciones cambian (principalmente del tipo financiero). Aún si esto ocurre, las pilas de desecho y los relaves deben ser estabilizados y monitoreados durante el periodo que permanezca cerrada la mina.

En Chile se rige según la ley 20.551 la cual regula el cierre de faenas e instalaciones mineras [38]. En función del plan de acción propuesto para el cierre, se pueden generar impactos ambientales debido a traslados de tierra, desechos, relaves y levantamiento de polvo asociado a maquinaria pesada.

### **2.2.2 Impacto ambiental de procesos de producción de tierras raras desde mineral arcilloso**

En China, la extracción de tierras raras desde mineral arcilloso corresponde al 35% de su producción anual [39]. Este tipo de mineral se encuentra principalmente en pequeños cerros de regiones lluviosas, con una capa vegetal de 0,3-1 m, una capa de regolito (material alterado) de 5-30 m que corresponde a la capa donde se encuentra la mayor parte del mineral, una capa menor de regolito de 2-3 m y finalmente roca [39].

Las características de la región donde se forma este tipo de mineral, implican generalmente gran cantidad de vegetación superficial, la cual debe ser removida. En la provincia de Ganzhou, China, se deforestaron 153 [km<sup>2</sup>] entre los años 2009-2012 para la extracción de este mineral (ver figura 16) [39].



Figura 16: imágenes satelitales de la provincia de Ganzhou, China (izq. 2009 - der. 2012)

Su explotación se realiza tanto extrayendo el mineral desde los yacimientos para procesamiento en reactores como utilizando un sistema de lixiviación *in situ*. La primera opción genera altos costos asociados a extracción y transporte de grandes cantidades de tierra, mientras que la segunda implica realizar perforaciones con un diámetro de 0,8 m, una profundidad de 1,5-3 m, y una separación de 2-3 m. Para poder realizar lixiviación *in situ* se requiere de un amplio estudio geológico y geotécnico para maximizar la recuperación de tierras raras, sin generar contaminación de aguas subterráneas, derrumbes y desprendimientos de tierra [39].

El principal reactivo utilizado para la lixiviación es el sulfato de amonio, el que eleva el pH de aguas superficiales y subterráneas hasta un 11% en los sectores aledaños al proceso de lixiviación. La contaminación por este reactivo persiste incluso cuando la lixiviación ha terminado, contaminando ríos, aumentando la producción microbiana de ácido sulfhídrico y sustancias altamente tóxicas para organismos acuáticos y plantas.

En la región de Ganzhou se reportaron más de 100 desprendimientos de tierra atribuidos a procesamiento de tierras raras por el método de lixiviación *in situ*. Entre los años 2004 y 2010, el número de muertes a causa de desprendimientos de tierra superó las 30.000 personas [39].

Impactos negativos de tipo biológico, ambiental y a la salud humana debido a este tipo industria han sido ampliamente documentados, y siguen ocurriendo incluso luego del cierre de la mina [39][40].

El daño ambiental generado en la región China, ha sido estimado en RMB\$ 38 billones (US\$5,5 billones, aproximadamente), muy superior a los ingresos totales obtenidos por esta minería, los cuales llegan a los RMB\$ 32,9 billones (US\$ 4,8 billones, aproximadamente, con 51 empresas), mientras que la región solo percibe alrededor de RMB\$ 2 billones (US\$ 0,3 billones, aproximadamente). Sin embargo, la extracción de elementos de tierras raras continúan debido a que la empresa no se hace cargo del daño ambiental generado, haciendo de este un negocio rentable [39].

## 2.3 OBJETIVOS

### 2.3.1 Objetivo General

El objetivo general de este trabajo de memoria fue evaluar la factibilidad técnico-ambiental de una planta de extracción de tierras raras en Chile, poniendo énfasis en los elementos de tierras raras de mayor demanda a nivel global: disprosio, neodimio e itrio.

### **2.3.2 Objetivos Específicos**

Los objetivos específicos de este trabajo de memoria fueron:

- Sintetizar el estado del arte de la extracción de tierras raras a nivel mundial.
- Caracterizar los yacimientos de tierras raras en Chile.
- Desarrollar la ingeniería conceptual de una planta de extracción de tierras raras en Chile y el dimensionamiento de los equipos respectivos.
- Determinar los parámetros y variables más importantes en la operación de una planta de extracción de tierras raras para la generación de un EIA.

### 3 INGENIERÍA CONCEPTUAL Y DIMENSIONAMIENTO DE EQUIPOS

#### 3.1 CASO BASE DE MINERALES A TRATAR Y SU COMPOSICIÓN

Se consideró realizar el estudio de producir tierras raras a partir de minerales arcillosos, las cuales poseen una concentración de elementos de tierras raras baja (0,3% en peso, aproximadamente [14]). Esta selección se realizó debido a la ya conocida existencia de este tipo de yacimientos en Chile [20][23][24], los cuales son ricos en tierras raras pesadas con alto valor comercial [15]. Además, presentan un casi nulo porcentaje de elementos radiactivos y son de relativamente fácil extracción, al no requerir enriquecimiento físico en su procesamiento (ver Sección 2.1.1.4) [33].

La empresa BioLantánidos posee una planta piloto con una capacidad de producción de 500 toneladas anuales de óxidos de tierras raras, con intenciones de instalar hasta 6 de estas plantas [24].

En base a lo anterior, se propuso en este trabajo una capacidad de planta productiva de 2.500 toneladas anuales, debido a que es la capacidad productiva conocida de la zona [25]. Esta producción es igual que lo estimado a extraer en la planta Steenkampskraal, Sudáfrica, lo que posicionaría a Chile entre los países con una producción relevante a nivel mundial de óxidos de tierras raras fuera de China (ver tabla 4 para mayor detalle de proyectos mineros). Esta producción corresponde a un 1,5% de la oferta mundial estimada para el año 2017.

Tabla 4: proyectos mineros de tierras raras fuera de China [41].

<i>País</i>	<b>Nombre del proyecto</b>	<b>Producción</b>	
		<b>Fecha de inicio</b>	<b>Capacidad / t OTR año<sup>-1</sup></b>
<i>EEUU</i>	Mt.Pass	2012	18.000
<i>Canadá</i>	Hoidas Lake	2015	4.000
	Thor Lake	2015	10.000
<i>Australia</i>	Mt.Weld	2011	11.000
	Nolans	2013	22.000
	Dubbo	2011	20.000
<i>India</i>	Wako Bussan Co	2011	1.090
<i>Vietnam</i>	Dong Pao	2011	4.000
	Yen Phu	---	5.000
<i>Groenlandia</i>	Kvanefjeld	2015	43.700
<i>Kazakstán</i>	Ulba Tailings	2015	15.000
<i>Sudáfrica</i>	Steenkampskraal	---	2.500

La composición de elementos de tierras raras adsorbidas en los minerales arcillosos a tratar en el proceso se basa en concentraciones encontradas para menas arcillosas sudamericanas, como se muestra en la tabla 5, con una concentración total de 0,33% en peso aproximada, del cual un 37% corresponde a itrio, un 9% a neodimio y un 7% a disprosio.



Tabla 5: composición en porcentaje peso de tierras raras en minerales arcillosos por continente [14].

<b>Origen</b>			
<i>Elemento</i>	África	Asia	Sudamérica
<i>Y</i>	0,029	0,157	0,120
<i>La</i>	0,175	0,007	0,045
<i>Ce</i>	0,026	0,006	0,012
<i>Pr</i>	0,028	0,003	0,010
<i>Nd</i>	0,100	0,012	0,029
<i>Sm</i>	0,017	0,004	0,006
<i>Eu</i>	0,001	6,E-05	0,002
<i>Gd</i>	0,011	0,015	0,010
<i>Tb</i>	0,002	0,004	0,006
<i>Dy</i>	0,006	0,026	0,022
<i>Ho</i>	0,001	0,005	0,007
<i>Er</i>	0,002	0,038	0,021
<i>Tm</i>	2,E-04	0,004	0,005
<i>Yb</i>	0,002	0,016	0,026
<i>Lu</i>	3,E-04	0,002	0,005
<i>Total</i>	0,399	0,300	0,326

En general, las composiciones de menas de tierras raras del tipo arcilloso en sudamerica son similares a las menas asiáticas, con un porcentaje aproximado de 0,3% en peso de estos elementos.

Se busca extraer 2.500 toneladas por año de óxidos de tierras raras desde mineral arcilloso. Para esto se debe tomar en cuenta principalmente el proceso de lixiviación del mineral, donde se pierde una fracción no menor (31% en peso aproximado) de los elementos de tierras raras en las arcillas debido a que estos no logran ser lixiviados (esto asumiendo que se utilizará sulfato de amonio como reactivo lixivante en una concentración 0,5 M, debido a que presenta un buen nivel de extracción de los elementos de tierras raras los cuales se presentan en la tabla 6 [33]).

En base a los porcentajes de extracción de cada elemento de tierras raras en la etapa de lixiviación, y la composición de elementos de tierras raras en peso del insumo a tratar, se puede calcular la composición de óxidos de tierras raras de producto anual, tomando el supuesto de que las etapas posteriores a la lixiviación no presentan mayores pérdidas de elementos de tierras raras. Esto se logra utilizando la herramienta “*Solver*” del *software* Excel resolviendo el problema de optimización mostrado a continuación:

Sea  $x$  la sumatoria de los flujos de óxidos de tierras raras calculados según la ecuación 3:

$$x = \sum_i \frac{y \cdot x_{TR,i} \cdot PM_{OTR,i} \cdot \gamma_i}{2 \cdot PM_{TR,i}} \quad (e.3)$$

donde “ $y$ ” corresponde a las toneladas anuales a extraer de mineral arcilloso,  $x_{TR}$  es el porcentaje en peso de el elemento de tierra rara presente en el mineral,  $PM_{TR}$  y  $PM_{OTR}$  el peso molar del

elemento de tierra rara y su respectivo óxido y  $\gamma$  es el porcentaje extraído en el proceso de lixiviación [14]. Con esto se plantea el problema de optimización mostrado en la ecuación 4, con “y” como variable del problema.

$$x \min (2.500)^2 - x^2 \quad (e.4)$$

Resolviendo el problema, se obtiene un valor de 939.884 toneladas de mineral arcilloso a extraer por año. Los valores de óxidos producidos anualmente se presentan en la tabla 6.

Tabla 6: datos de lixiviación para calculo de caso base.

<i>Elemento</i>	<b>% peso Extracción [14]</b>	<b>Óxido</b>	<b>Total óxido /t año<sup>-1</sup></b>
<i>Itrio</i>	0,71	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.014
<i>Lantano</i>	0,83	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	411
<i>Cerio</i>	0,36	CeO <sub>2</sub>	49
<i>Prasodimio</i>	0,73	PrO <sub>2</sub>	84
<i>Neodimio</i>	0,83	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	265
<i>Samario</i>	0,77	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50
<i>Europio</i>	0,36	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8
<i>Gadolinio</i>	0,62	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	67
<i>Terbio</i>	0,36	Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23
<i>Disprosio</i>	0,62	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	146
<i>Holmio</i>	0,52	Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	39
<i>Erbio</i>	0,53	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	120
<i>Tulio</i>	0,47	Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25
<i>Iterbio</i>	0,62	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	172
<i>Lutecio</i>	0,52	Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28

Basandose en un estimado de 302 días hábiles calculados para el año 2017 [42] y faenas de extracción de 14 horas diarias en 2 turnos, se calcula que deben extraerse 222,3 [t h<sup>-1</sup>] de material arcilloso para lograr la cuota de 2.500 toneladas anuales.

### **3.2 IDENTIFICACIÓN DE UN LÍMITE DE BATERÍA**

Tomando las consideraciones explicitadas en la sección 3.1, se delimita un proceso que será trabajado en la etapa de diseño.

Este abarca desde el enriquecimiento químico de las tierras arcillosas que contienen los elementos de tierras raras (0,3% peso), hasta la separación de una mezcla de óxidos de tierras raras del tipo ligero con un alto contenido de neodimio, para venta directa, junto a la separación parcial de las tierras raras del tipo pesado, obteniendo como productos itrio con 96% de pureza (al ser el elemento de mayor concentración en los minerales arcillosos [14]) y una mezcla de óxidos de tierras raras del tipo pesado con un alto contenido de disprosio e iterbio. Se considera este límite de batería debido al mayor valor económico de las tierras raras pesadas en comparación a las ligeras [43], lo que no justificaría la implementación de un proceso de separación de las tierras raras ligeras.

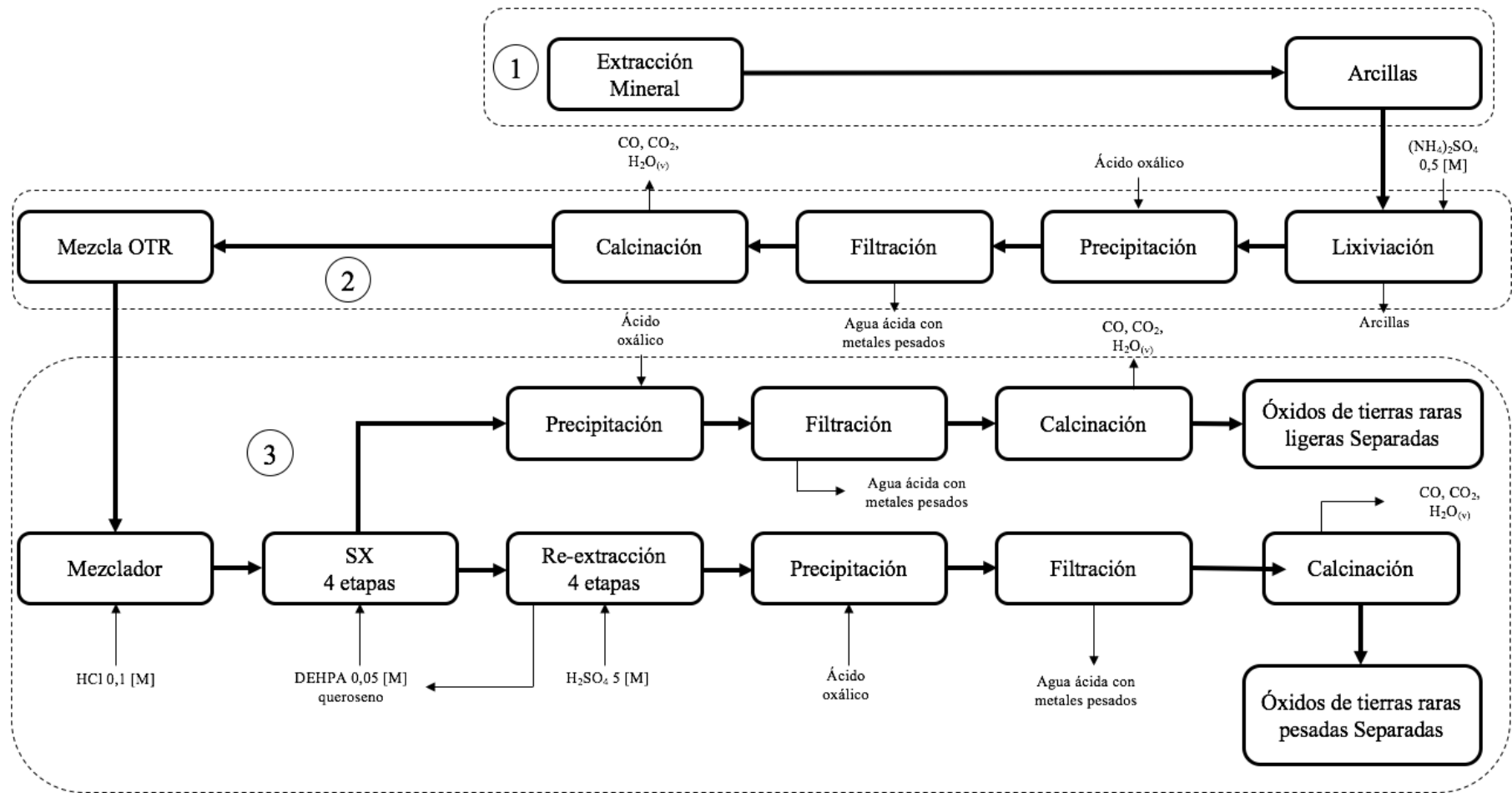


Figura 17: diagrama de límite de batería 1ª parte.

Se observa en la figura 17 que el proceso se puede separar en 3 etapas, donde las primeras 2 corresponden a etapas de enriquecimiento y la tercera es una etapa de separación y purificación de los elementos de tierras raras:

1. Extracción del mineral arcilloso desde la mena.
2. Enriquecimiento químico: es un proceso de concentración de óxidos de tierras raras, comenzando con un mineral arcilloso (caolinita) con 0,3% peso/peso de elementos de tierras raras, las cuales son sometidas a una etapa de lixiviación con sulfato de amonio 0,5 M, para luego precipitar compuestos de tierras raras, filtrarlos y calcinarlos para la formación de los óxidos.
3. Separación y purificación: es la etapa más compleja del proceso, debido a la dificultad que existe para separar individualmente los elementos de tierras raras. Se basa en procesos de extracción por solventes, comenzando con una separación de las tierras raras ligeras de las tierras raras pesadas utilizando 4 etapas de extracción con DEHPA 0,05 M en queroseno. En el refinado se obtienen principalmente elementos de tierras raras ligeras (La-Nd), los cuales son precipitados y calcinados para producir un concentrado de tierras raras ligeras.

La corriente orgánica de la etapa de extracción contiene principalmente elementos de tierras raras pesados. Estos son recuperados de la fase orgánica mediante una re-extracción de 5 etapas con ácido sulfúrico 5 M, precipitados y calcinados para la formación de óxidos de tierras raras, para luego pasar a nuevas etapas de extracción por solventes. Con esto se obtienen las mezclas de óxidos de tierras raras con las composiciones indicadas en la figura 18.

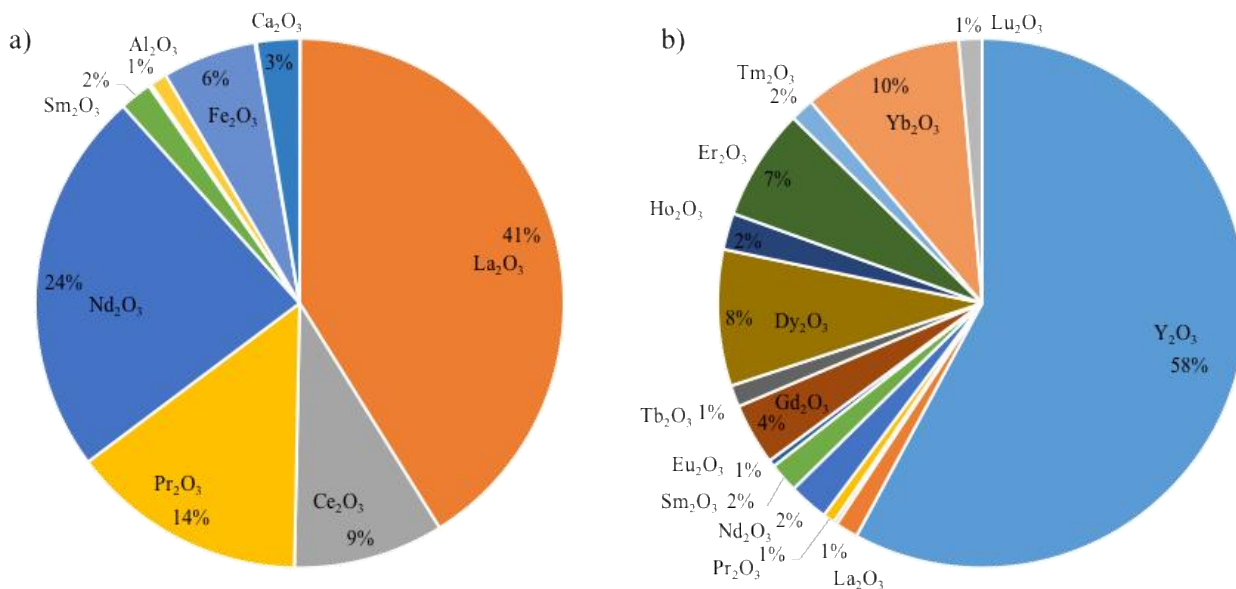


Figura 18: gráficos de porcentajes en peso de óxidos de tierras raras. a) óxidos de tierras raras ligeras separadas (izquierda). b) óxidos de tierras raras pesadas separadas (derecha).

Luego la mezcla de óxidos de tierras raras pesados (figura 18 b) pasa a una nueva etapa de separación y purificación (según se muestra en la figura 19), para separar el óxido de itrio de los otros óxidos, utilizando una extracción por solventes con [N1888][CA12] (ácido carboxílico) 0,3 M en queroseno. Con esto se obtiene un efluente acuoso con alta concentración de itrio (97% en

peso comparado con los otros elementos de tierras raras) el cual es precipitado y calcinado para producir un óxido de itrio de alta pureza (95% en peso, ver figura 20 a). El efluente orgánico de la etapa debe pasar a una etapa de re-extracción para recuperar los elementos de tierras raras restantes, precipitarlos y calcinarlos para generar un producto de concentrado de óxidos de tierras raras, principalmente de disprosio, iterbio y erbio (figura 20 b).

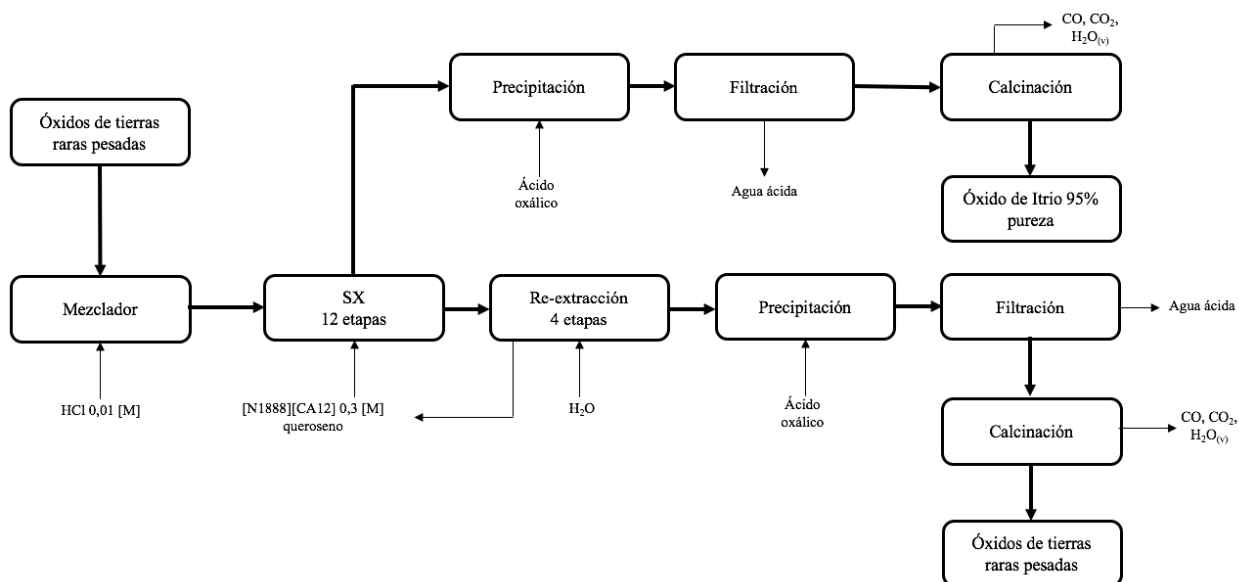


Figura 19: diagrama de límite de batería 2ª parte

Los productos obtenidos luego de esta nueva etapa de extracción, tienen las composiciones indicadas en los gráficos de la figura 20.

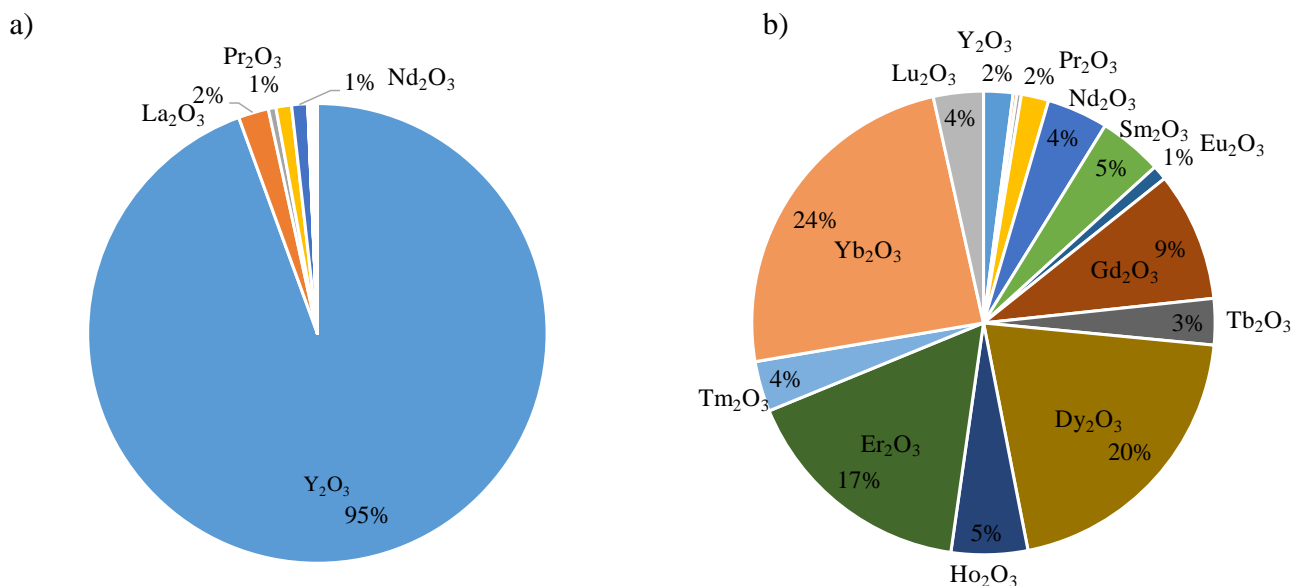


Figura 20: gráficos de porcentajes en peso de óxidos de tierras raras. a) óxidos de itrio separado (izquierda). b) óxidos de tierras raras pesadas separadas (derecha).

Los efluentes del proceso, principalmente los RILes, no serán incluidos en el límite de batería del

proceso. Sin embargo, los efectos nocivos que estos desechos pueden provocar serán abarcados en la sección 4.1.2 que trata el tema de evaluación ambiental del proceso.

### 3.3 DESCRIPCIÓN Y SELECCIÓN DE EQUIPOS

En esta sección se describen los equipos asociados a cada etapa de proceso considerada, justificando su selección por sobre otros.

#### 3.3.1 Etapa de Lixiviación

En esta etapa se busca recuperar los elementos de tierras raras desde el mineral arcilloso mediante la adición de un reactivo (normalmente una sal monovalente) en solución, donde el catión presente en la sal reemplaza al catión de tierra rara adsorbido en el mineral.

La lixiviación de arcillas con contenido de tierras raras puede llevarse a cabo tanto *in situ* como en reactores [44].

En la lixiviación *in situ* se realizan perforaciones en la tierra para inyectar el líquido lixivante. Luego este es recolectado en un túnel de recolección y llevado a un depósito (piscina) desde donde se extrae el líquido enriquecido con los elementos de tierras raras. En la figura 21 se puede observar un esquema típico de un proceso de lixiviación *in situ*.

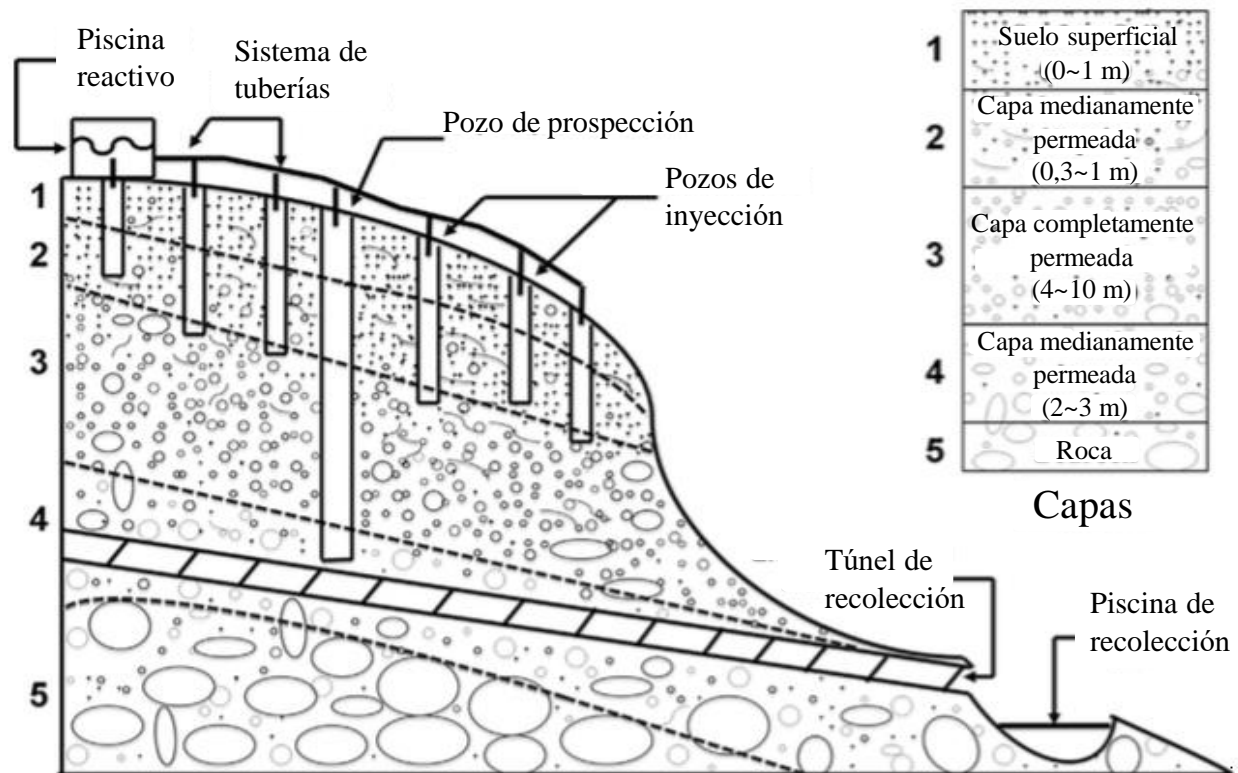


Figura 21: esquema de un proceso de lixiviación *in situ* de elementos de tierras raras desde minerales arcillosos [44].

Por otro lado, se pueden extraer los minerales arcillosos desde la tierra y depositar en reactores del tipo batch, donde se agregan los reactivos lixiviantes y se agita para obtener mayor área de contacto. Este proceso es más caro que el *in situ* debido a la necesidad de trasladar grandes cantidades de mineral hasta los reactores. Sin embargo, se tiene mayor control sobre los flujos de

RILes y RISEs generados, así como de las condiciones de operación (pH y temperatura, principalmente).

Debido al daño que provoca en la tierra el realizar la lixiviación *in situ*, por el riesgo de que se generen filtraciones hacia el subsuelo lo cual puede contaminar aguas subterráneas [40], se decidió utilizar reactores tipo batch con agitación, para asegurar la correcta deposición de los desechos generados.

### **3.3.2 Etapa de Precipitación**

En esta etapa se busca recuperar los elementos de tierras raras desde la solución enriquecida, agregando un reactante que forme compuestos poco solubles de tierras raras (oxalatos), los cuales pueden ser retenidos posteriormente en una etapa de filtración.

Este proceso se puede realizar en reactores del tipo continuo (perfectamente agitados), donde se agrega el ácido oxálico y se hace reaccionar con los iones de tierras raras para precipitarlos y luego filtrarlos [45]. También se puede realizar en decantadores, donde se obtendría en la misma etapa el producto separado deseado. Sin embargo las dimensiones de este equipo serían de mayor tamaño y por ende también la inversión requerida. Por esto se decidió utilizar reactores continuos.

### **3.3.3 Etapa de Filtración**

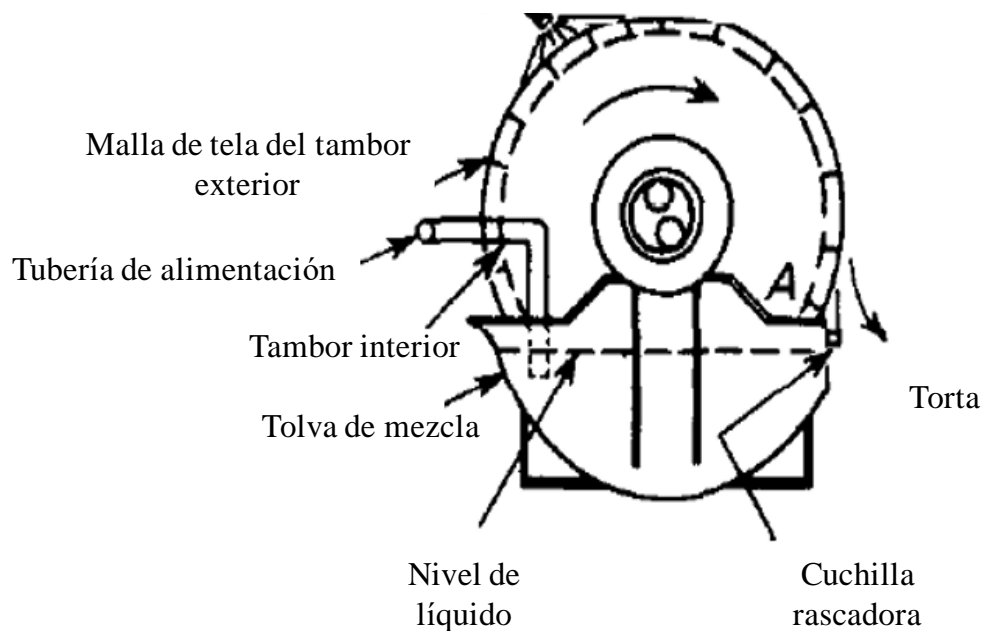
Corresponde a un proceso de separación sólido-líquido donde una mezcla heterogénea de un fluido y de las partículas de un sólido se separa en sus componentes, gracias al uso de un medio filtrante que permite el paso del fluido pero retiene los componentes sólidos [46].

Se utiliza en este caso para recuperar los complejos de elementos de tierras raras poco solubles generados en la etapa de precipitación y eliminar el exceso de agua.

Los tipos de filtro a utilizar pueden ser: filtro por gravedad, filtro de placas y marcos (filtro prensa) o filtros de vacíos continuos de tipo rotatorios [46].

- El filtro por gravedad corresponde al tipo de filtro más antiguo y sencillo. Se utiliza principalmente en el tratamiento de grandes flujos con una baja concentración de sólidos suspendidos en el fluido, como en la purificación de aguas. El material utilizado para la construcción de este tipo de filtro depende del fluido a filtrar. Para el caso de purificación de aguas, se utiliza cemento.
- El filtro prensa presenta varios tipos dependiendo del diseño y materiales de las placas y marcos que utilizan. El más sencillo posee un conducto único para la introducción de la suspensión y del líquido lavado y un orificio en cada placa para el desague del líquido filtrado. Se debe ejercer una presión sobre el flujo para obligar su filtrado a través de las telas a cada lado de las placas. Las materias sólidas en suspensión se van acumulando en estas telas. Luego de que la materia sólida utiliza todo el espacio disponible entre las placas, la torta se desprende y cae en un depósito situado bajo el filtro.
- Finalmente el filtro de vacío continuo de tipo rotatorio se utiliza cuando es conveniente practicar una operación continua, especialmente en trabajos a gran escala. Corresponde a un medio filtrante de forma circular el cual deja pasar el agua a su interior reteniendo las partículas sólidas en su superficie, la cual va rotando y enviando la torta a un despacho de forma continua, como se muestra en la figura 22.





*Figura 22: filtro de vacío continuo de tipo rotatorio [46].*

Para las operaciones de filtración concernientes al proceso estudiado, se planteó utilizar filtros del tipo de vacío continuo que aseguren la mayor extracción de agua posible desde el flujo de alimentación y permitan un proceso continuo.

### 3.3.4 Proceso de Calcinación

El proceso de calcinación se debe realizar en hornos industriales especiales para el área minera, que soporten las temperaturas a las que se deben llevar las muestras para completar su reacción [47]. Los hornos utilizados comúnmente corresponden a [48]:

- Hornos rotatorios: consisten en hornos continuos, a calentamiento externo y llama libre, compuestos por un cilindro de acero recubierto en su interior por ladrillos refractarios, los que se encuentran ligeramente inclinados respecto a la horizontal (menos de 10 grados) y que giran lentamente (velocidades inferiores a 5 rpm).

El calentamiento del horno se efectúa con gases calientes que se producen por combustión en un quemador de gas, petróleo, u otros combustibles, llegando a temperaturas de hasta 1.000 °C. Un esquema tipo de un horno rotatorio se muestra en la figura 23.

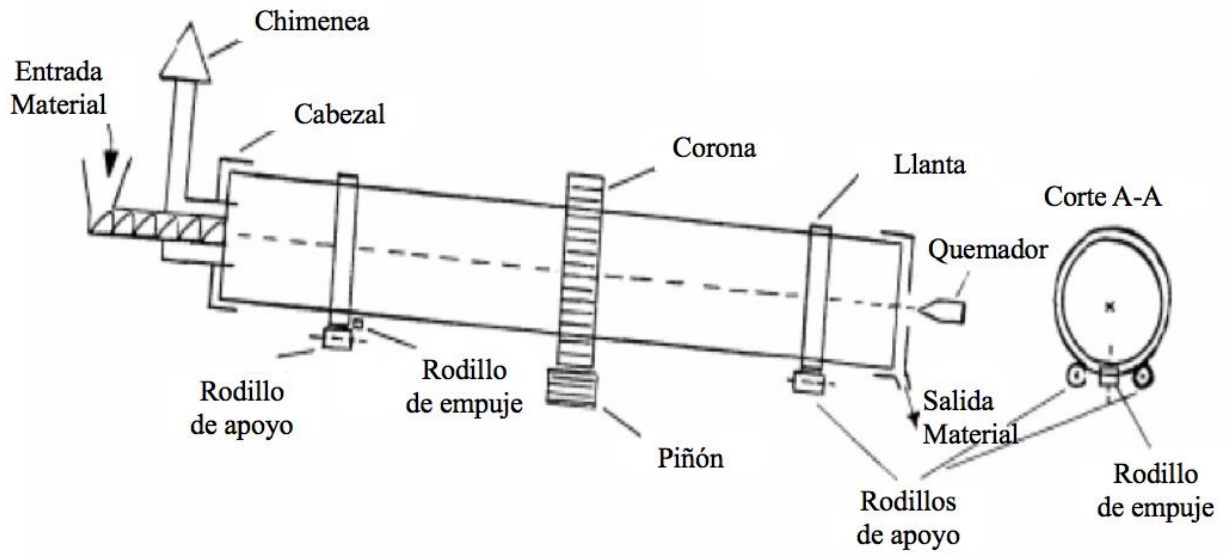


Figura 23: Horno rotativo [48].

- Alto horno: horno destinado dentro de la siderurgia a realizar la primera transformación de los minerales de hierro hacia su forma de productos semielaborados de acero. Corresponde a un horno de cuba, a combustión y continuo, que funciona en contracorriente entre la carga de sólidos que desciende y el gas caliente que asciende, como se muestra en la figura 24.

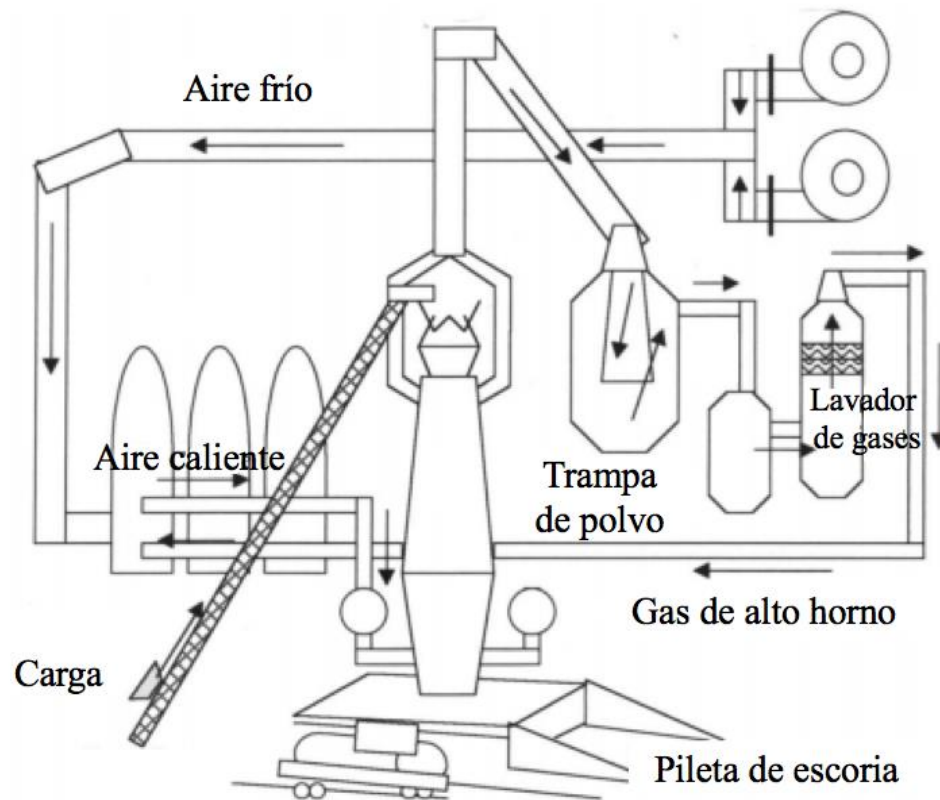


Figura 24: Alto horno [48].

En este caso, se realiza una calcinación de los oxalatos de tierras raras para obtener óxidos de los elementos los cuales pueden ser comercializados. Por el flujo de material a tratar (visto mas adelante en Sección 3.4) y la temperatura que se debe alcanzar (900 °C [14]), además del objetivo de la operación el cual es la oxidación de los oxalatos de tierras raras, se decidió utilizar hornos rotativos.

### 3.3.5 Proceso de Disolución

Los procesos de disolución de óxidos, para su posterior separación y purificación, se llevan a cabo en mezcladores industriales donde se ponen en contacto los insumos de tal modo que al final de la operación se obtenga un sistema homogéneo.

Existen variados diseños de mezcladores, dependiendo tanto del elemento mezclador como de la forma del recipiente. Algunos de los más comunes son [49]:

- Mezcladores de flujos: se introducen los materiales por medio de una bomba y la mezcla se produce por interferencia de sus flujos corrientes. Se emplean en sistemas continuos y sistemas circulantes para la mezcla completa de fluidos miscibles.
- Mezcladores de paletas o brazos: están formados por una o varias paletas horizontales, verticales o inclinadas unidas a un eje que gira axialmente dentro del recipiente. El material mezclado sigue una trayectoria circular.
- Mezcladores de hélices o helicoidales: proporcionan un medio poco costoso, sencillo y compacto. Sus paletas helicoidales empujan constantemente los materiales hacia adelante.
- Mezcladores de turbinas o de impulsos centrífugos: contiene una o varias bombas centrífugas para realizar el mezclado. El material entra en el impulsor de forma axial por su abertura central.

Para realizar las disoluciones del proceso, se optó por los mezcladores de paletas o brazos por poseer un diseño más simple y de menor costo [50].

### 3.3.6 Etapa de Extracción por Solventes

Los equipos utilizados en la industria minera para realizar extracción por solventes son los mezcladores-decantadores (*mixer-settlers*), los cuales cumplen la función de mezclar las dos fases que ingresan a la etapa para asegurar el intercambio iónico entre estas y luego una decantación de las fases por gravedad [51].

Dependiendo del producto deseado, se pueden utilizar varios mezcladores-decantadores en serie tanto en contracorriente como en flujo cruzado.

El mezclador debe ser relativamente profundo, el cual recibe por bombeo las fases acuosa y orgánica, para su mezcla y emulsión. Luego, pasa a un sedimentador poco profundo y de gran área, donde se logra separar las dos fases, facilitado por un sistema de doble compuerta que va por todo su ancho. El mezclador y el decantador están separados por un deflector que sirve para evitar turbulencia hacia el decantador provocada por el ingreso de los flujos al mezclador [52]. Un esquema de un mezclador-decantador tipo se observa en la figura 25.

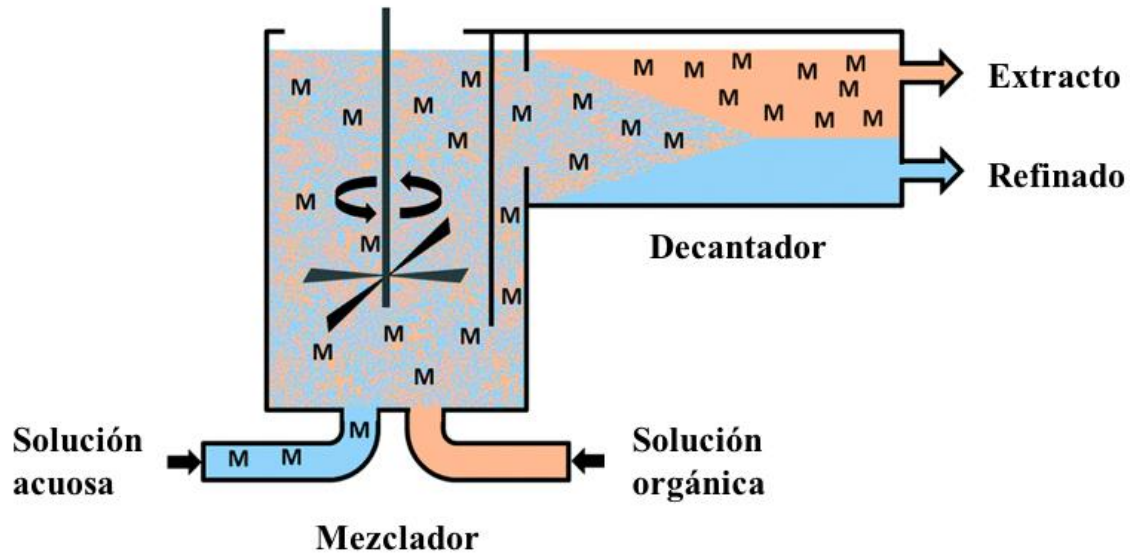


Figura 25: esquema del funcionamiento de un mezclador-decantador (mixer-settler) [52].

### 3.4 BALANCES DE MASA Y ENERGÍA DEL PROCESO

Se presenta a continuación el detalle de los balances de masa y energía mas relevantes del proceso. Los datos utilizados de elementos, compuestos y reacciones en los ejemplos de cálculo (pesos molares, entalpías de formación, calores específicos y entalpías de reacción) se encuentran resumidos en la Sección 7.2 de Anexos. La numeración de las corrientes utilizada para las etapas corresponde a la mostrada en el flowsheet de la planta, que se encuentra en la Sección 7.3 de Anexos.

#### 3.4.1 Etapa de lixiviación

El objetivo de esta etapa es extraer los elementos de tierras raras adsorbidos en la superficie de los minerales arcillosos (caolinita) reemplazandolos por iones con mayor atracción a la superficie negativa de las arcillas (para más detallar, revisar sección 2.1.2.4).

Para realizar la lixiviación se opta por utilizar la sal de sulfato de amonio, debido a que presenta un buen nivel de extracción de los elementos de tierras raras, y presenta un precio comercial inferior a la opción de sulfato de cesio, la cual ha demostrado ser la mejor opción (figura 26).

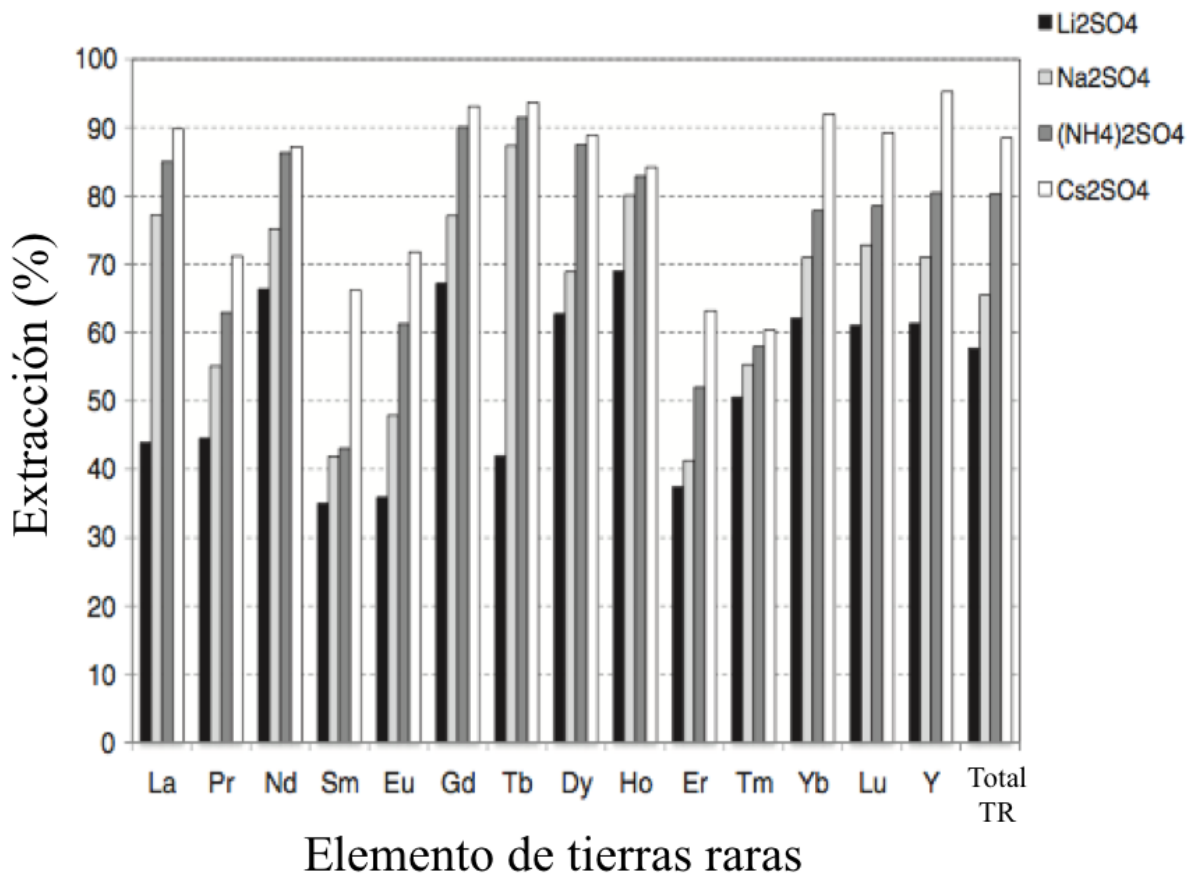


Figura 26: porcentaje de extracción por lixiviación de elementos de tierras raras con distintos reactivos [33].

Se utiliza una concentración de sal 0,5 M, ya que por estudios se ha demostrado ser la concentración óptima. Esta es muy superior a lo requerido estequiométricamente (relación 3:1) y la reacción se lleva a cabo a una temperatura de 25 °C y una relación másica de S/L=1:2 [34].

El proceso de lixiviación se puede resumir en la figura 27.

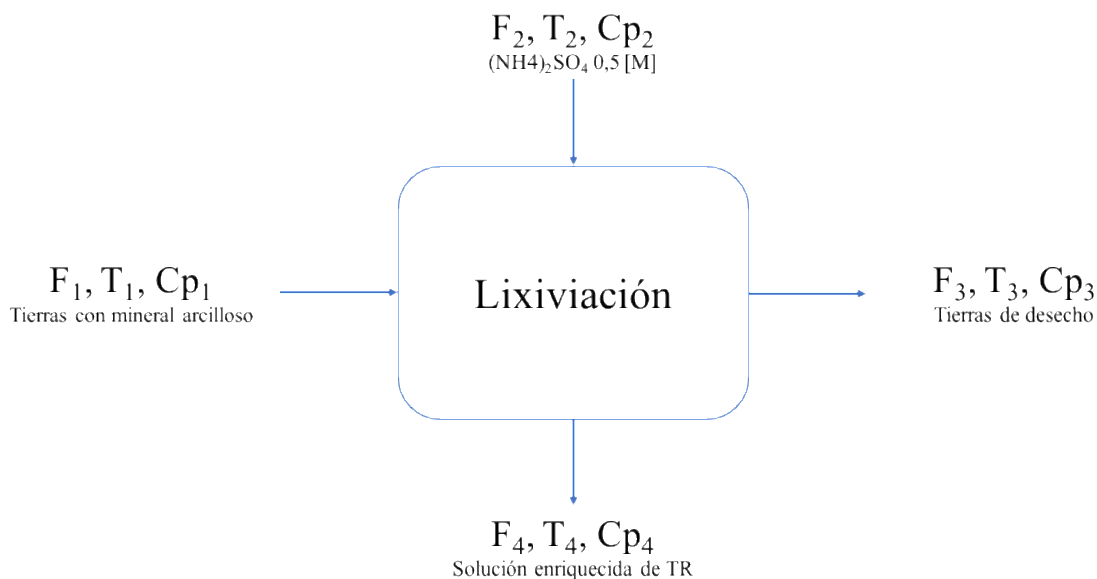


Figura 27: esquema descriptivo del proceso de lixiviación.

donde  $F_1$  y  $F_2$  corresponden a los flujos de entrada de tierras con mineral arcilloso ( $t\ h^{-1}$ ) y de líquido lixivante  $(NH_4)_2SO_4\ 0,5\ M$  ( $t\ h^{-1}$ ) respectivamente;  $F_3$  y  $F_4$  son los flujos de tierras de desecho ( $t\ h^{-1}$ ) y de solución enriquecida con elementos de tierras raras lixiviados ( $t\ h^{-1}$ ) respectivamente;  $T_1, T_2, T_3$  y  $T_4$  corresponden a las temperaturas respectivas de cada flujo (K) y  $Cp_1, Cp_2, Cp_3$  y  $Cp_4$  son los calores específicos respectivos de cada flujo ( $kJ\ (t\ K)^{-1}$ ).

Los porcentajes lixiviados de cada elemento de tierra rara, en reactores con las condiciones mencionadas anteriormente de temperatura y relación S:L se muestran en la tabla 7.

Tabla 7: Porcentajes de extracción por elemento de tierra rara via lixiviación con sulfato de amonio 0,5 M.

<b>Elemento</b>	<b>%</b>
<i>Y</i>	70,8
<i>La</i>	82,9
<i>Ce</i>	35,6
<i>Pr</i>	72,8
<i>Nd</i>	83,2
<i>Sm</i>	76,9
<i>Eu</i>	36,2
<i>Gd</i>	61,6
<i>Tb</i>	35,6
<i>Dy</i>	61,5
<i>Ho</i>	35,6
<i>Er</i>	61,5
<i>Tm</i>	51,8
<i>Yb</i>	61,9
<i>Lu</i>	51,5

El total extraído varía dependiendo la región desde donde se extrae el mineral, en función del tipo de mineral arcilloso y su capacidad de adsorber iones (los valores presentados en la tabla 7 corresponden a estudios realizados en minerales arcillosos sudamericanos) [14].

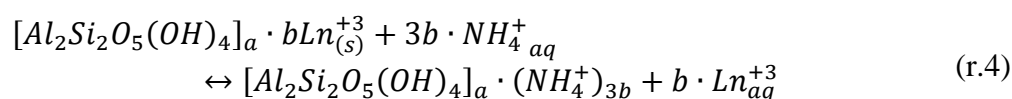
El balance de masa de esta sección se basa en la ecuación 5.

$$\text{Acumulación} = \text{Entrada} - \text{Salida} + \text{Generación} - \text{Consumo} \quad (\text{e.5})$$

Como no se genera acumulación, el lado izquierdo de la ecuación es cero, mientras que a nivel global, no existe generación o consumo de materia, por lo que se cumple la ecuación 6.

$$F_1 + F_2 = F_3 + F_4 \quad (\text{e.6})$$

Sin embargo, la composición de los flujos cambia debido a la reacción de intercambio iónico que se produce durante la lixiviación, según la reacción 4.



Como se vió en la Sección 3.1, se requieren procesar 222,3 [t h<sup>-1</sup>] de material con una relación 1/2=S/L en peso con el líquido lixivante.

Con esto se calcula la entrada de líquido lixivante ( $F_2 = 2 \cdot F_1 = 2 \cdot 222,3 [t h^{-1}] = 444,6 [t h^{-1}]$ ), la cual corresponde a una solución de sulfato de amonio 0,5 M en agua, con la composición detallada en la tabla 8.

Tabla 8: composición líquido lixivante.

<i>Solución lixivante</i>	<b>t h<sup>-1</sup></b>
<i>Agua</i>	417,05
<i>Sulfato de amonio</i>	27,55
<i>Total</i>	444,6

Con esto se obtiene una entrada total al proceso de 666,9 toneladas por hora ( $F_1 + F_2$ ), las que se dejan lixiviar por 30 minutos según el tiempo de reacción documentado para obtener los niveles de extracción mostrados en la tabla 7 [34].

Además de elementos de tierras raras, se lixivian otros iones adsorbidos en la superficie de los minerales arcillosos, los cuales corresponden a impurezas. Su concentración promedio en soluciones provenientes de lixiviación están reportadas en bibliografía [53] y se muestran en la tabla 9.

Tabla 9: concentración de principales impurezas.

<i>Impureza</i>	<b>Concentración /mM l<sup>-1</sup></b>
<i>Al</i>	4,9
<i>Mg</i>	0,45
<i>Fe</i>	4,3
<i>Ca</i>	3

En la etapa de lixiviación se generan dos flujos de salida del proceso, uno que corresponde al líquido lixivante enriquecido con elementos de tierras raras y otro que corresponde al material

arcilloso lixiviado. Sus composiciones se muestran en la tabla 10 y se calculan según la ecuación 7, donde se ejemplifica para el caso del itrio en la corriente 4.

$$F_{4Y} = F_1 \cdot X_{F1,Y} \cdot x_Y = 222,3 [t h^{-1}] \cdot 0,0012 \cdot 0,708 = 0,189[t h^{-1}] \quad (e.7)$$

donde  $F_{4Y}$  es el flujo másico de itrio,  $X_{F1,Y}$  es la fracción másica de itrio en la corriente de entrada  $F_1$  y  $x_Y$  es la conversión alcanzada para itrio en el proceso de lixiviación.

Tabla 10: composiciones flujos salida lixiviación (F3 y F4)

<b>F3</b>	<b>/t h<sup>-1</sup></b>	<b>F4</b>	<b>/t h<sup>-1</sup></b>
<i>Y</i>	0,078	<b>Y</b>	0,189
<i>La</i>	0,017	La	0,083
<i>Ce</i>	0,017	<b>Ce</b>	0,009
<i>Pr</i>	0,006	Pr	0,016
<i>Nd</i>	0,011	Nd	0,054
<i>Sm</i>	0,003	Sm	0,010
<i>Eu</i>	0,003	<b>Eu</b>	0,002
<i>Gd</i>	0,009	Gd	0,014
<i>Tb</i>	0,009	<b>Tb</b>	0,005
<i>Dy</i>	0,019	Dy	0,030
<i>Ho</i>	0,008	<b>Ho</b>	0,008
<i>Er</i>	0,022	Er	0,025
<i>Tm</i>	0,006	<b>Tm</b>	0,005
<i>Yb</i>	0,022	Yb	0,036
<i>Lu</i>	0,005	<b>Lu</b>	0,006
<i>Al</i>	-	Al	0,055
<i>Fe</i>	-	<b>Fe</b>	0,100
<i>Mg</i>	-	Mg	0,005
<i>Ca</i>	-	<b>Ca</b>	0,050
<i>Caolinita</i>	221,575	Caolinita	-
<i>Agua</i>	-	<b>Agua</b>	417,05
<i>Ión amonio</i>	0,223	Sulfato de amonio	26,73
		<b>Ión sulfato</b>	0,59
<i>Total</i>	222,03	<b>Total</b>	444,87

Con respecto al balance de energía, la reacción de lixiviación es exotérmica [33], por lo que funciona mejor a baja temperatura. Sin embargo, el mineral arcilloso pierde propiedades de carga superficial bajo los 20 °C, por lo que se opta por realizar el proceso a 25 °C [34].



Además, se asume que no existe acumulación de energía dentro del reactor, dejando la expresión de balance como se muestra en la ecuación 8.

$$E_i + E_{rxn} = E_s + /- Q \quad (e.8)$$

donde  $E_i$  es la energía que ingresa al sistema,  $E_{rxn}$  la energía generada en la reacción de lixiviación,  $E_s$  la energía que sale del reactor por medio de los flujos y  $Q$  la energía que debe ser entregada o sacada del sistema para mantener las temperaturas de operación.

Los flujos de entrada ingresan al proceso a temperatura ambiental, que para la localidad de Penco es de 15 °C promedio [54], y se requiere una operación a 25 °C.

Se calcula primero la energía que ingresa al sistema, en base a los flujos:

Para el flujo de mineral arcilloso:

$$F_1 \cdot (H_{(0^\circ C)} + Cp_1 \cdot (15 - 0)) = 222,3[t h^{-1}] \cdot (-642,7 + 880 \cdot 15)[kJ t^{-1}] = 778,9 [kJ s^{-1}]$$

Para el flujo de líquido lixivante:

$$F_2 \cdot (H_{(15^\circ C)}) = 444,6[t h^{-1}] \cdot 62.990[kJ t^{-1}] = 7.779,3[kJ s^{-1}]$$

Luego, se calcula la energía de los flujos de salida:

Para el flujo de mineral arcilloso:

$$F_3 \cdot (H + Cp_3 \cdot \Delta T) = 222,3 [t h^{-1}] \cdot (-642,7 + 880 \cdot (25 - 0))[kJ t^{-1}] = 1.318,8[kJ s^{-1}]$$

Para el flujo de líquido lixivante:

$$F_4 \cdot (H + Cp_4 \cdot \Delta T) = 444,6 [t h^{-1}] \cdot (62990 + 4183 \cdot (25 - 15))[kJ t^{-1}] = 12945,3 [kJ s^{-1}]$$

Finalmente, se calcula la energía entregada por la reacción, en base a las entalpías de reacción por elemento lixiviado (Sección 7.2.2 de Anexos). Utilizando la expresión de la ecuación 9.

$$E_{rxn} = \sum F_m [mol h^{-1}] \cdot H_{rxn} [kJ mol^{-1}] \cdot \frac{1}{3.600} [h s^{-1}] \quad (e.9)$$

donde  $F_m$  representa a los elementos de tierras raras lixiviados hacia la solución y al ión amonio que es adsorbido por la superficie.

Realizando el cálculo entrega un valor de:  $E_{rxn} = -1.552,2 [kJ s^{-1}]$ . El signo es negativo ya que la reacción es exotérmica.

Finalmente, el calor que debe ser agregado o quitado del proceso se calcula utilizando la ecuación general y despejando los valores calculados previamente:

$$Q = E_s - E_i + E_{rxn} = 14.264,1[kJ s^{-1}] - 8.558,2[kJ s^{-1}] - 1.552,2[kJ s^{-1}] \\ = 4.153,7[kJ s^{-1}]$$

### 3.4.2 Etapas de precipitación

En esta etapa se busca hacer reaccionar los elementos de tierras raras disueltos con ácido oxálico para crear oxalatos no solubles que puedan ser recuperados en etapas posteriores.

La precipitación con ácido oxálico depende fuertemente del pH, lo cual define el porcentaje de recuperación de elementos de tierras raras desde la solución y su pureza (figura 28).

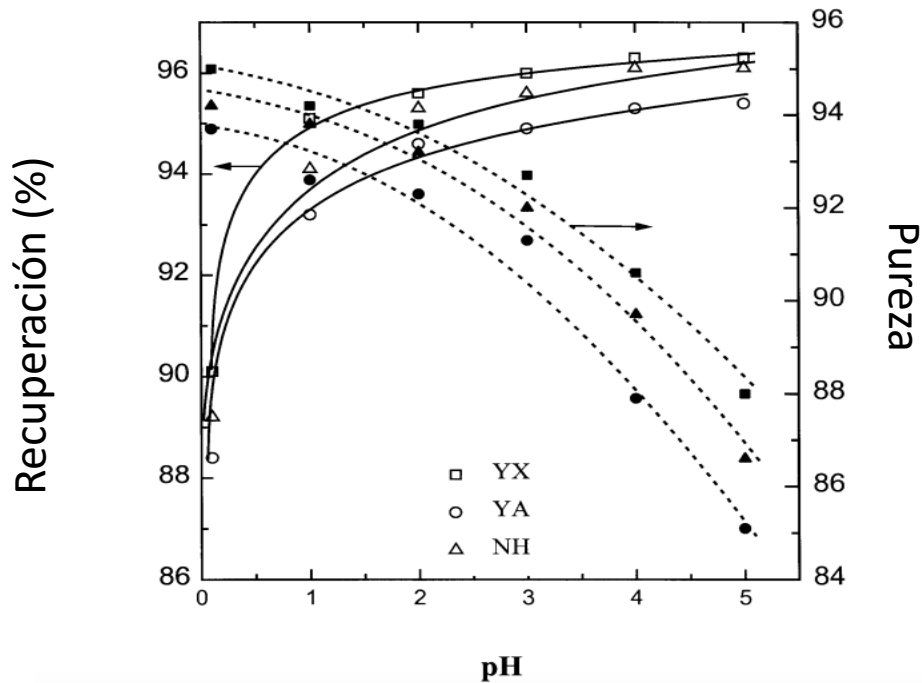


Figura 28: recuperación y pureza de precipitados como función del pH [53]

La reacción 5 corresponde a la de precipitación.



En esta se consume ácido oxálico y agua para formar oxalatos de tierras raras y ácido sulfúrico con una recuperación del 94% a un pH 1,5 según la figura 28. En el proceso existen 5 etapas de precipitación. En la figura 29 se puede observar un esquema de la etapa de precipitación 1.

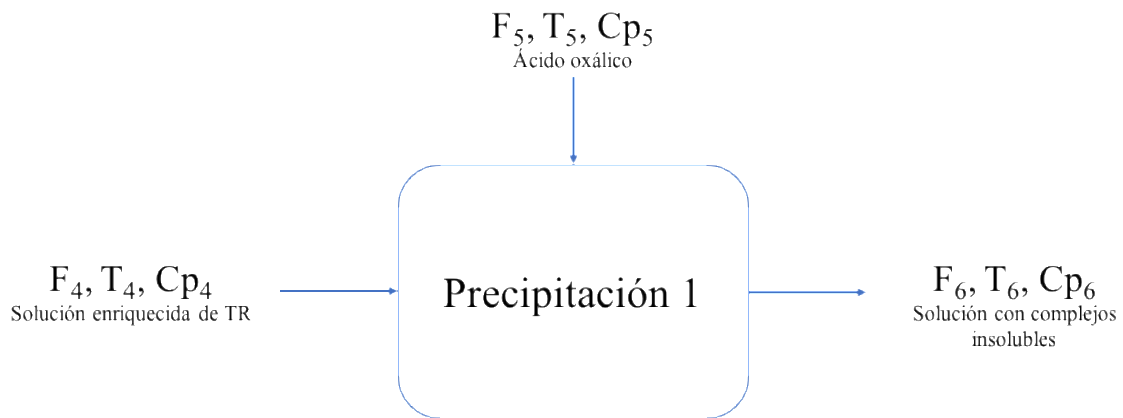


Figura 29: esquema descriptivo del proceso de precipitación 1.

donde:

$F_4$  = Flujo de entrada de solución enriquecida en tierras raras /t h<sup>-1</sup>

$F_5$  = Flujo de entrada de ácido oxálico /t h<sup>-1</sup>

$F_6$  = Flujo de solución con oxalatos de tierras raras insolubles /t h<sup>-1</sup>

$T_4, T_5$  y  $T_6$  = Temperaturas respectivas de cada flujo /K

$Cp_4, Cp_5$  y  $Cp_6$  = Calores específicos respectivos de cada flujo  $\frac{Kj}{t \cdot K}$

Para asegurar una buena reacción, se alimenta ácido oxálico con un 10% de exceso molar sobre el requerido estequiométricamente según bibliografía [53] y se calcula según la ecuación 10.

$$F_5 = 1,1 \cdot \left( \text{moles TR } h^{-1} \cdot \frac{3}{2} \right) \cdot PM_{\text{ácido oxálico}} [t \text{ mol}^{-1}] = 0,61 [t \text{ h}^{-1}] \quad (\text{e.10})$$

El balance de masa se rige por la ecuación 11.

$$F_4 + F_5 = F_6 \quad (\text{e.11})$$

Para el cálculo de los oxalatos formados, se utiliza una conversión de 0,94 de la reacción 5, para maximizar la recuperación y pureza del proceso (según la figura 28). Por ejemplo, para el oxalato de itrio:

$$Oxalato_{itrio} [t \text{ h}^{-1}] = 0,94 \cdot itrio [mol \text{ h}^{-1}] \cdot \frac{1}{2} \cdot PM_{\text{oxalato de itrio}} [g \text{ mol}^{-1}] \cdot 10^{-6} [t \text{ g}^{-1}]$$

$$Oxalato_{itrio} [t \text{ h}^{-1}] = 0,94 \cdot 2.248,5 [mol \text{ h}^{-1}] \cdot \frac{1}{2} \cdot 634 [g \text{ mol}^{-1}] \cdot 10^{-6} [t \text{ g}^{-1}]$$

$$Oxalato_{itrio} [t \text{ h}^{-1}] = 0,67 [t \text{ h}^{-1}]$$

Con esto se obtiene un flujo de salida, con oxalatos de tierras raras no solubles con la composición mostrada en la tabla 11.

Tabla 11: composiciones de salida de etapa de precipitación 1.

<i>Salida</i>	<i>/t h<sup>-1</sup></i>
$Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,67
$La_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,22
$Ce_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,02
$Pr_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,04
$Nd_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,14
$Sm_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,03
$Eu_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,00
$Gd_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,03
$Tb_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,01
$Dy_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,07
$Ho_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,02
$Er_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,06
$Tm_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,01
$Yb_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,08
$Lu_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,01
$Al_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,06
$Fe_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,12
$Mg(C_2O_4) \cdot 10H_2O$	0,00
$Ca(C_2O_4) \cdot 10H_2O$	0,05
<i>Al</i>	0,024
<i>Fe</i>	0,043
<i>Mg</i>	0,002
<i>Ca</i>	0,021
<i>Agua</i>	416,06
<i>Sulfato de amonio</i>	26,73
<i>Ión sulfato</i>	0,59
<i>Ácido oxálico</i>	0,06
<i>Ácido sulfúrico</i>	0,61
<i>Total</i>	445,78

El balance de energía para esta etapa se basa en las temperaturas de los flujos de entrada y la reacción de precipitación, para calcular una temperatura de los flujos de salida. La reacción es independiente de la temperatura en un rango de 20-80 °C [53].

Para esta etapa se asume adiabaticidad y que no existe acumulación de energía, lo cual es posible ya que es un estudio de factibilidad, calculando según la ecuación 12.

$$E_i = E_s + E_{rxn} \quad (e.12)$$

La energía de entrada esta dada por los flujos 4 y 5 que ingresan a la etapa:

$$E_i = F_4 \cdot (H + Cp_4\Delta T) + F_5 \cdot (H + Cp_5\Delta T) \\ \rightarrow E_i = -24.543,6[kJ s^{-1}]$$

La energía de la reacción se calcula en base a la entalpía de reacción y el flujo molar:

$$E_{rxn} = \sum F_m[mol h^{-1}] \cdot H_{rxn}[kJ mol^{-1}] \cdot \frac{1}{3600} [h s^{-1}] = -1.132,2[kJ s^{-1}]$$

Para el flujo de salida, la energía queda en función de la temperatura:

$$E_s = -36.856[kJ s^{-1}] + 493,8[kJ (s ^\circ C)^{-1}] \cdot T_s$$

Finalmente, por balance se puede calcular la temperatura de salida:

$$\rightarrow T_s = 27,2 ^\circ C$$

El cálculo para las 4 etapas de precipitación restante es similar al mostrado anteriormente y se puede revisar en la Sección 7.4.1 de Anexos.

### 3.4.3 Etapas de filtración

A esta etapa ingresa un flujo que contiene oxalatos insolubles de elementos de tierras raras, los cuales se busca retener en el medio filtrante para poder proseguir con la etapa de separación y purificación.

Al igual que en el caso de la etapa de precipitación, existen 5 etapas de filtración en el proceso según el límite de batería. En la figura 30 se observa un esquema de la filtración 1.

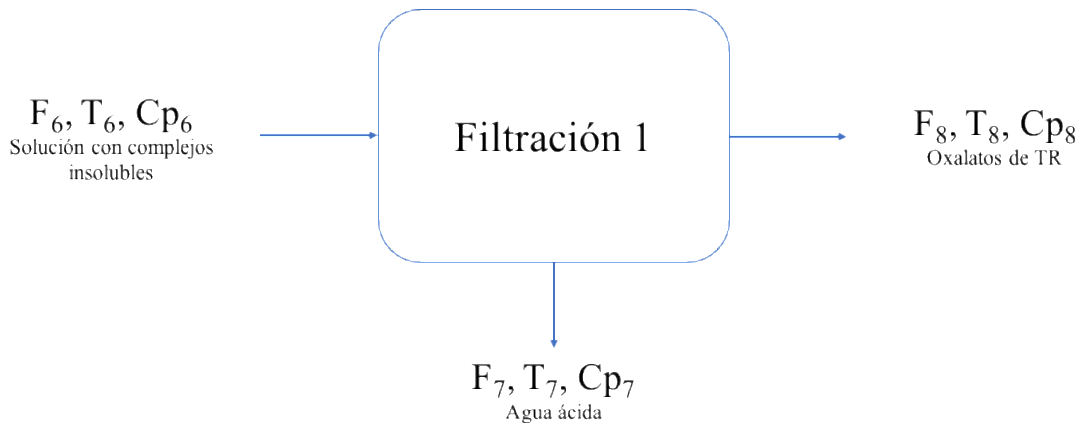


Figura 30: esquema descriptivo del proceso de filtración 1.

donde:

$F_6$ = Flujo de solución con oxalatos de tierras raras insolubles /t h<sup>-1</sup>

$F_7$ = Flujo de salida de solución ácida /t h<sup>-1</sup>

$F_8$ = Flujo de salida de oxalatos de tierras raras /t h<sup>-1</sup>

$T_6, T_7$  y  $T_8$ = Temperaturas respectivas de cada flujo /K

$Cp_6, Cp_7$  y  $Cp_8$ = Calores específicos respectivos de cada flujo /kJ (t K)<sup>-1</sup>

En este paso se elimina el agua del flujo junto con los iones disueltos en ella, cumpliendo la ecuación 13.

$$F_6 = F_7 + F_8 \quad (e.13)$$

La composición de los flujos de salida 7 y 8 es la mostrada en la tabla 12.

Tabla 12: composiciones flujos de salida filtración 1.

$F_7$	$/t\ h^{-1}$	$F_8$	$/t\ h^{-1}$
Agua	416,06	$Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,67
Sulfato de amonio	26,73	$La_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,22
Ión sulfato	0,59	$Ce_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,02
Ácido oxálico	0,06	$Pr_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,04
Ácido sulfúrico	0,61	$Nd_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,14
Al	0,024	$Sm_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,03
Fe	0,043	$Eu_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,00
Mg	0,002	$Gd_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,03
Ca	0,021	$Tb_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,01
Total	444,14	$Dy_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,07
		$Ho_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,02
		$Er_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,06
		$Tm_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,01
		$Yb_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,08
		$Lu_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,01
		$Al_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,06
		$Fe_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,12
		$Mg(C_2O_4) \cdot 10H_2O$	0,00
		$Ca(C_2O_4) \cdot 10H_2O$	0,05
		Total	1,64

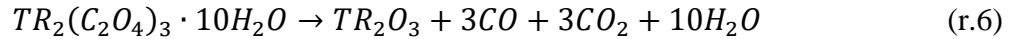
Con respecto al balance de energía, se determina que no es relevante en esta etapa ya que no es dependiente de la temperatura ni tiene reacciones involucradas. Se debe estudiar en etapas posteriores de ingeniería el costo energético de la presión que se debe ejercer sobre el equipo.

El cálculo para las 4 etapas de filtración restante es similar al mostrado anteriormente y se puede revisar en la Sección 7.4.1 de Anexos.

### 3.4.4 Etapas de calcinación

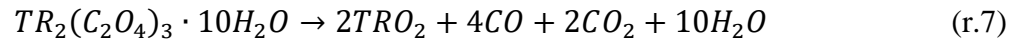
En la etapa de calcinación, se busca transformar los oxalatos de tierras raras en óxidos de estos elementos, los cuales pueden ser comercializados.

La calcinación de oxalatos de tierras raras se lleva a cabo a 900 °C y se rige por la reacción 6 [14].



donde al aplicar calor a los oxalatos, se forman los óxidos liberando monóxido de carbono, dióxido de carbono y vapor de agua al ambiente.

Tanto el elemento cerio como el praseodimio, forman óxidos de fórmulas CeO<sub>2</sub> y PrO<sub>2</sub>, por lo que su reacción de calcinación corresponde a la reacción 7.



En el proceso existen 5 procesos de calcinación. La primera etapa de calcinación se puede resumir en la figura 31. En esta etapa se busca formar óxidos para poder disolverlos y proseguir con etapas de separación y purificación.

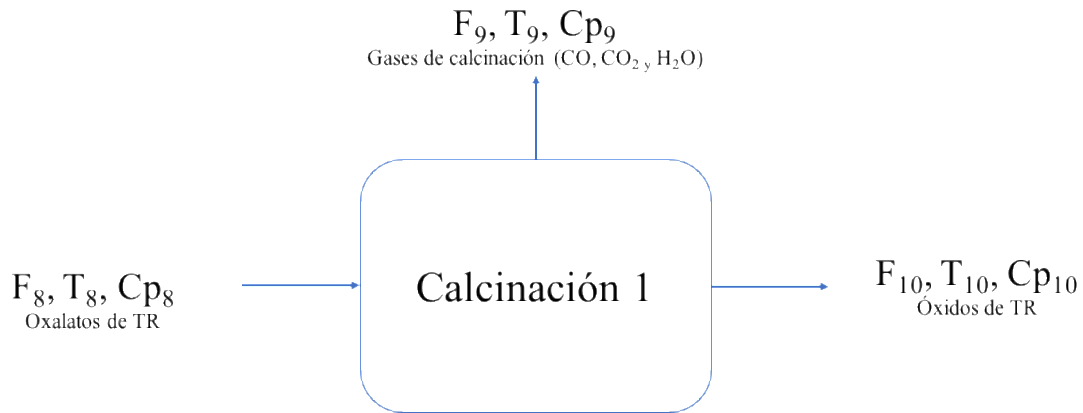


Figura 31: esquema descriptivo del proceso de calcinación 1.

donde:

$F_8$  = Flujo de entrada de oxalatos de tierras raras /t h<sup>-1</sup>

$F_9$  = Flujo de salida de gases de calcinación (CO, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O<sub>(v)</sub>) /t h<sup>-1</sup>

$F_{10}$  = Flujo de salida de óxidos de tierras raras /t h<sup>-1</sup>

$T_8, T_9$  y  $T_{10}$  = Temperaturas respectivas de cada flujo /K

$Cp_8, Cp_9$  y  $Cp_{10}$  = Calores específicos respectivos de cada flujo / kJ (t K)<sup>-1</sup>

Por balance de masa se cumple la ecuación 14.

$$F_8 = F_9 + F_{10} \quad (e.14)$$

La conversión de la reacción de calcinación se asume completa según lo mencionado en bibliografía luego de 1 hora [14]. El balance de masa se realiza según esta conversión y la estequiometría mostrada en las reacciones 6 y 7. Por ejemplo, para el óxido de itrio:

$$Oxidos_{itrio} [t h^{-1}] = 1 \cdot oxalatos_{itrio} [mol h^{-1}] \cdot PM_{óxido\ de\ itrio} [g mol^{-1}] \cdot 10^{-6} [t g^{-1}]$$

$$Oxidos_{itrio} [t h^{-1}] = 1 \cdot 1.061 [mol h^{-1}] \cdot 226 [g mol^{-1}] \cdot 10^{-6} [t g^{-1}]$$

$$Oxidos_{itrio} [t h^{-1}] = 0,24 [t h^{-1}]$$

Los flujos de salida ( $F_9$  y  $F_{10}$ ) del primer proceso de calcinación se muestran en la tabla 13.

Tabla 13: composiciones flujos de salida calcinación 1.

$F_9$	/t h <sup>-1</sup>	$F_{10}$	/t h <sup>-1</sup>
Vapor de Agua	0,37	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,24
CO	0,19	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,10
CO <sub>2</sub>	0,28	CeO <sub>2</sub>	0,01
Total	0,84	PrO <sub>2</sub>	0,02
		Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,06
		Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01
		Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00
		Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00
		Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01
		Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,03
		Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01
		Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,03
		Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01
		Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,04
		Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,02
		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,03
		MgO	0,00
		CaO	0,02
		Total	0,60

Con respecto al balance de energía, se debe comprender primero el mecanismo de descomposición térmica de los oxalatos a óxidos de tierras raras en aire, el cual difiere entre los elementos que forman trióxidos (6 etapas) de los que forman dióxidos (2 etapas).

El balance de energía se rige por la ecuación de calores en el horno (ecuación 15), y es de importancia para calcular el flujo de combustible que debe ser alimentado a la etapa [48].

$$Q_1 = Q_2 + Q_3 + Q_4 \quad (\text{e.15})$$

donde:

$Q_1$ = calor entregado al horno por la combustión.

$Q_2$ = calor utilizado en el horno para calentar gases y la reacción química.

$Q_3$ = calor que se llevan los gases calientes que salen por la chimenea.

$Q_4$ = calor perdido por radiación y fugas en el horno.

El cálculo de estos calores se detalla a continuación:



$$Q_1 = q \cdot H_{inf} \quad (e.16)$$

La ecuación 16 muestra la expresión para el calor entregado al horno por la combustión, el cual se calcula como el caudal de combustible alimentado al horno por el poder calorífico inferior de este. El combustible comúnmente utilizado en este tipo de hornos es el fuel oil N°6, con un poder calorífico inferior de 9.700 kcal l<sup>-1</sup> y superior de 10.300 kcal l<sup>-1</sup> [55].

$$Q_2 = Q_s - Q_e + Q_r \quad (e.17)$$

La ecuación 17 muestra la expresión para el calor utilizado en el horno para calentar gases y la reacción química, el cual se calcula como la suma de los calores necesarios para llevar los compuestos desde su temperatura inicial a su temperatura final y el calor entregado o absorbido por la reacción.

$$Q_3 = q \cdot H_{sup} \cdot \frac{Q_{ch}}{100} \quad (e.18)$$

En la ecuación 18 se muestra la expresión para calcular el calor que se llevan los gases calientes que salen por la chimenea del horno, donde Q<sub>ch</sub> es el porcentaje del poder calorífico del combustible que se llevan los gases que salen por la chimenea (para el caso de este estudio, se utiliza Q<sub>ch</sub>=28 ya que los gases salen del horno a 450 °C con un bajo porcentaje de CO<sub>2</sub>) [56].

$$Q_4 = K \cdot superficie \cdot (T_{in} - T_{ext}) \quad (e.19)$$

La ecuación 19 muestra el calor que emite el horno al ambiente a través de su superficie. K es el coeficiente de radiación del horno, que tomando una cubierta de acero forrada internamente por ladrillos refractarios [57], entrega un valor de K = 1,5 W m<sup>-2</sup> K<sup>-1</sup>.

Para este caso importa calcular el calor proporcionado por el combustible que debe ingresar al horno (Q<sub>1</sub>).

Se calcula primero Q<sub>2</sub>:

$$\begin{aligned} Q_{entrada} &= F_{oxalatos} \cdot (H + Cp \cdot (25 - 0)) \\ &= 1,43[t \cdot h^{-1}] \cdot (-1.335,9 + 0,2 \cdot 25)[kJ \cdot kg^{-1}] \cdot 1.000[kg \cdot t^{-1}] \\ &= -528,7[kJ \cdot s^{-1}] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Q_{salida} &= F_{oxidos} \cdot (H + Cp \cdot (1.000 - 0)) + F_{H_2O} \cdot (H + Cp \cdot (450 - 0)) + F_{CO} \\ &\quad \cdot (H + Cp \cdot (450 - 0)) + F_{CO_2} \cdot (H + Cp \cdot (450 - 0)) \\ &= (-42,1 + 77,8 + 19,6 + 11,4) = 66,7[kJ \cdot s^{-1}] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Q_{rxn} &= \sum F_m[mol \cdot h^{-1}] \cdot H_{rxn}[kJ \cdot mol^{-1}] \cdot \frac{1}{3.600}[h \cdot s^{-1}] = 23,7[kJ \cdot s^{-1}] \\ &\rightarrow Q_2 = 619,01[kJ \cdot s^{-1}] \end{aligned}$$

Cálculo de Q<sub>3</sub>, queda en función del flujo de combustible:

$$Q_3 = q \cdot 10.300[kcal \cdot l^{-1}] \cdot 0,28 = 2.884[kcal \cdot l^{-1}] \cdot q$$

Cálculo de Q<sub>4</sub>:

La superficie del horno se calcula en base a su largo y su diámetro (Sección 3.5.1.4) que en el caso del primer horno sería la mostrada en la ecuación 20.

$$Sup. = \pi \cdot D \cdot L = \pi \cdot 1,6[m] \cdot 54[m] = 271,4[m^2] \quad (e.20)$$

La diferencia de temperaturas varía a lo largo del horno, por lo que se calcula una diferencia con media logarítmica según muestra la ecuación 21.

$$\Delta T_{ml} = \frac{(450 - 15) - (1.000 - 15)}{\ln\left(\frac{450 - 15}{1.000 - 15}\right)} = 670,7 \quad (e.21)$$

Obteniendo  $Q_4 = 1,5 \cdot 271,4 \cdot 670,7 = 275,6[kJ s^{-1}]$

Por lo que el flujo de combustible es:

$$\begin{aligned} Q_1 &= q \cdot 9.700[kcal l^{-1}] \cdot 4,18[kJ kcal^{-1}] \\ &= 619[kJ s^{-1}] + 2.884[kcal l^{-1}] \cdot 4,18[kJ kcal^{-1}] \cdot q + 275,6[kJ s^{-1}] \\ &\rightarrow q = 0,031[l s^{-1}] = 0,11[m^3 h^{-1}] \end{aligned}$$

El cálculo para las 4 etapas de calcinación restante es similar al mostrado en esta sección y se puede revisar en la Sección 7.4.1 de Anexos.

### 3.4.5 Etapa de disolución 1

Esta etapa corresponde a la disolución de los óxidos de tierras raras en una solución de ácido clorhídrico, para luego ingresar a una extracción por solventes.

Por requerimiento de la etapa de extracción por solventes posterior, se requiere de un acuoso 0,1 M de HCl, con una carga de 20 gr l<sup>-1</sup> de óxidos de tierras raras [58].

Con el flujo de ingreso de óxidos de tierras raras ( $F_{10}=0,58 t h^{-1}$  desde Sección 3.4.4) se puede calcular la cantidad necesaria de solución 0,1 M de HCl que debe ingresar al mezclador, como se muestra a continuación:

$$\rightarrow F_{10} = 0,58 t h^{-1}$$

$$\rightarrow \text{Flujo volumétrico} = F_v = \frac{(F_{10}[t h^{-1}] \cdot 10^6[g t^{-1}])}{20[g l^{-1}] \cdot 10^3[l m^{-3}]} = 28,78[m^3 h^{-1}]$$

$$\rightarrow F_{11} = \frac{(F_v[m^3 h^{-1}] \cdot 10^3[l m^{-3}] \cdot 0,1[mol l^{-1}] \cdot 36,45[g mol^{-1}])}{10^6[g t^{-1}]} + F_v \cdot \rho_{agua} = 28,9[t h^{-1}]$$

Luego, la corriente de salida (F12) se calcula en base al balance de masa:

$$F_{12} = F_{10} + F_{11}$$

$$\rightarrow F_{12} = 0,58[t h^{-1}] + 28,9[t h^{-1}] = 29,48[t h^{-1}]$$

En la figura 32 se puede observar un esquema de la etapa de disolución.

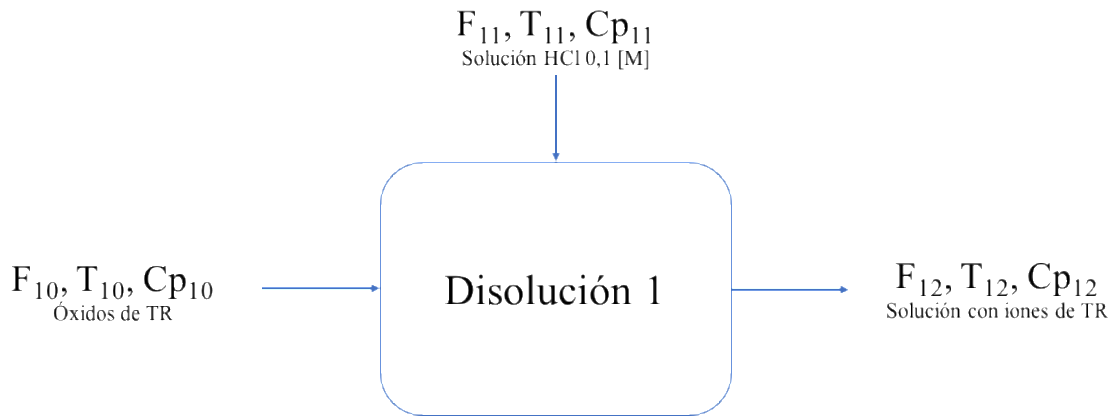


Figura 32: esquema descriptivo del proceso de disolución 1.

donde:

$F_{10}$  = Flujo de entrada de óxidos de tierras raras /t h<sup>-1</sup>

$F_{11}$  = Flujo de entrada de solución 0,1 M de HCl /t h<sup>-1</sup>

$F_{12}$  = Flujo de salida de solución con elementos de TR /t h<sup>-1</sup>

$T_{10}$ ,  $T_{11}$  y  $T_{12}$  = Temperaturas respectivas de cada flujo /K

$Cp_{10}$ ,  $Cp_{11}$  y  $Cp_{12}$  = Calores específicos respectivos de cada flujo /kJ (t K)<sup>-1</sup>

Con respecto al balance de energía, se ingresa un flujo de solución 0,1 M HCl a 15 °C y otro de óxidos de tierras raras desde el proceso de calcinación cercano a los 900 °C. En esta etapa no ocurren reacciones, por lo que la energía resultante se calcula según la ecuación 22, asumiendo adiabaticidad:

$$E_i = E_s \quad (\text{e.22})$$

Se calcula la energía que ingresa según:

$$E_i = F_{10} \cdot (H + Cp_{10}\Delta T) + F_{11} \cdot (H + Cp_{11}\Delta T)$$

$$E_i = 0,58 \cdot (-591,3 + 0,33 \cdot 900) + (28,8 \cdot (-241,8 + 4,18 \cdot 15))$$

$$+ (0,1 \cdot (-92,31 + 0,86 \cdot 15))$$

$$\rightarrow E_i = -1482,4[\text{kJ s}^{-1}]$$

Mientras que la energía de salida queda en función de la temperatura de salida ( $T_s$ ):

$$E_s = F_{12} \cdot (H + Cp_{12}\Delta T)$$

$$E_s = -2.030,23 + 33,52 \cdot T_s$$

$$\rightarrow T_s = \frac{-1482,4 + 2.030,23}{33,52} = 16,34 \text{ °C}$$

Existe una segunda etapa de disolución para ingresar a la segunda operación de extracción por solventes, cuyos balances son similares a los mostrados anteriormente y se encuentran en la Sección 7.4.1 de Anexos.

### 3.4.6 Etapa de extracción por solventes 1

En esta etapa se ponen en contacto 2 flujos inmiscibles para extraer selectivamente los iones de tierras raras pesadas desde la fase acuosa a la fase orgánica.

La fase acuosa corresponde a la solución proveniente de la etapa anterior ( $F_{12}$  de la Sección 3.4.5), mientras que la fase orgánica es un reactivo (DEHPA) disuelto en un solvente (queroseno) a una concentración de 0,05 M el cual se utiliza para separar tierras raras del tipo ligero de las del tipo pesado [58].

Este proceso se realiza en varias etapas en un sistema en contracorriente, como se observa en la figura 33.

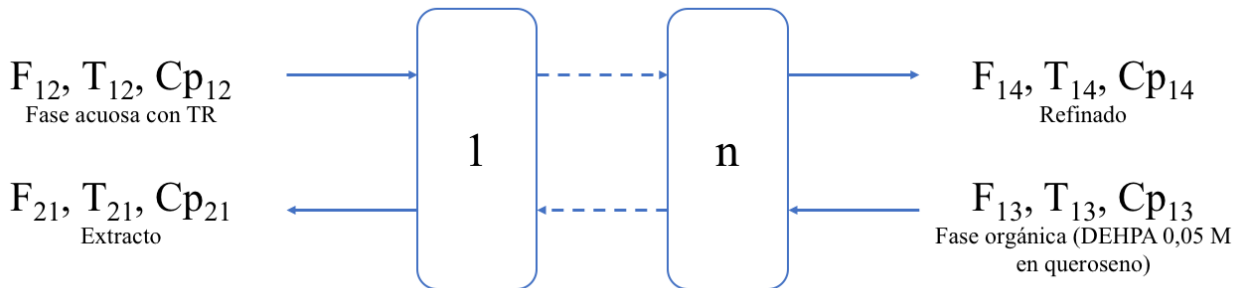


Figura 33: esquema descriptivo del proceso de extracción por solventes 1.

donde:

$F_{12}$  = Flujo de entrada de solución acuosa con elementos de tierras raras /t h<sup>-1</sup>

$F_{13}$  = Flujo de entrada de fase orgánica /t h<sup>-1</sup>

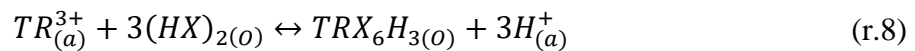
$F_{14}$  = Flujo de salida de refinado desde la última etapa de extracción /t h<sup>-1</sup>

$F_{15}$  = Flujo de salida de extracto desde la primera etapa de extracción /t h<sup>-1</sup>

$T_{10}, T_{11}$  y  $T_{12}$  = Temperaturas respectivas de cada flujo /K

$Cp_{10}, Cp_{11}$  y  $Cp_{12}$  = Calores específicos respectivos de cada flujo /kJ (t K)<sup>-1</sup>

La etapa se basa en una extracción con ácido fosfórico (DEHPA), debido a su ampliamente documentada eficiencia de separación [27][36][58], según el modelo descrito en la reacción 8.



donde TR hace referencia a cualquier ión de tierra rara en estado trivalente en solución acuosa y  $(HX)_2$  es la especie extractante (DEHPA) en fase orgánica.

Los requerimientos de la etapa corresponden a la temperatura requerida para la reacción (20 °C), relación volumétrica 1:1 entre la fase orgánica y la fase acuosa, concentración de HCl en fase acuosa (se elige 0,1 M ya que la reacción 8 es dependiente de la concentración de H<sup>+</sup> y si la concentración es mayor empieza a predominar la reacción inversa) [58].

Con esto es posible calcular el flujo de orgánico que debe ingresar a la etapa, ya que se conoce el flujo volumétrico proveniente de la etapa anterior:

$$\rightarrow F_v = 28,78[m^3 h^{-1}] = 28.780[l h^{-1}]$$

$$F_{13} = F_v[l h^{-1}] \cdot (0,05[mol h^{-1}] \cdot PM_{DEHPA}[g mol^{-1}] \cdot 10^{-6}[t g^{-1}] + \rho_{kerosene}[kg l^{-1}] \cdot 10^{-3}[t kg^{-1}])$$

$$\rightarrow F_{13} = 23,48[t h^{-1}]$$

Para calcular el número de etapas de extracción que se requieren, se plantea una extracción de los elementos de tierras raras pesadas de mayor interés (itrio y disprosio) de un 99,9%. Con esto se calcula el número de etapas y la extracción de los otros elementos de tierras raras como se muestra a continuación:

El balance de masa por ión metálico en la i-ésima etapa se puede expresar como se muestra en la ecuación 23 [27].

$$V_A([M]_{i+1} - [M]_i) = V_O([\bar{M}]_i - [\bar{M}]_{i+1}) \quad (e.23)$$

donde  $V_A$  y  $V_O$  corresponden a los flujos volumétricos de acuoso y orgánico respectivamente, y  $[M]_i$  es la concentración molar del ión metálico en solución acuosa en la i-ésima etapa y  $[\bar{M}]_i$  es la concentración molar del ión metálico en solución orgánica en la i-ésima etapa.

Conociendo las concentraciones de ión metálico en solución acuosa, refinado y orgánico, junto con el equilibrio de extracción, es posible calcular el número teórico de etapas requeridas según el modelo de McCabe-Thiele, como se muestra en la figura 34.

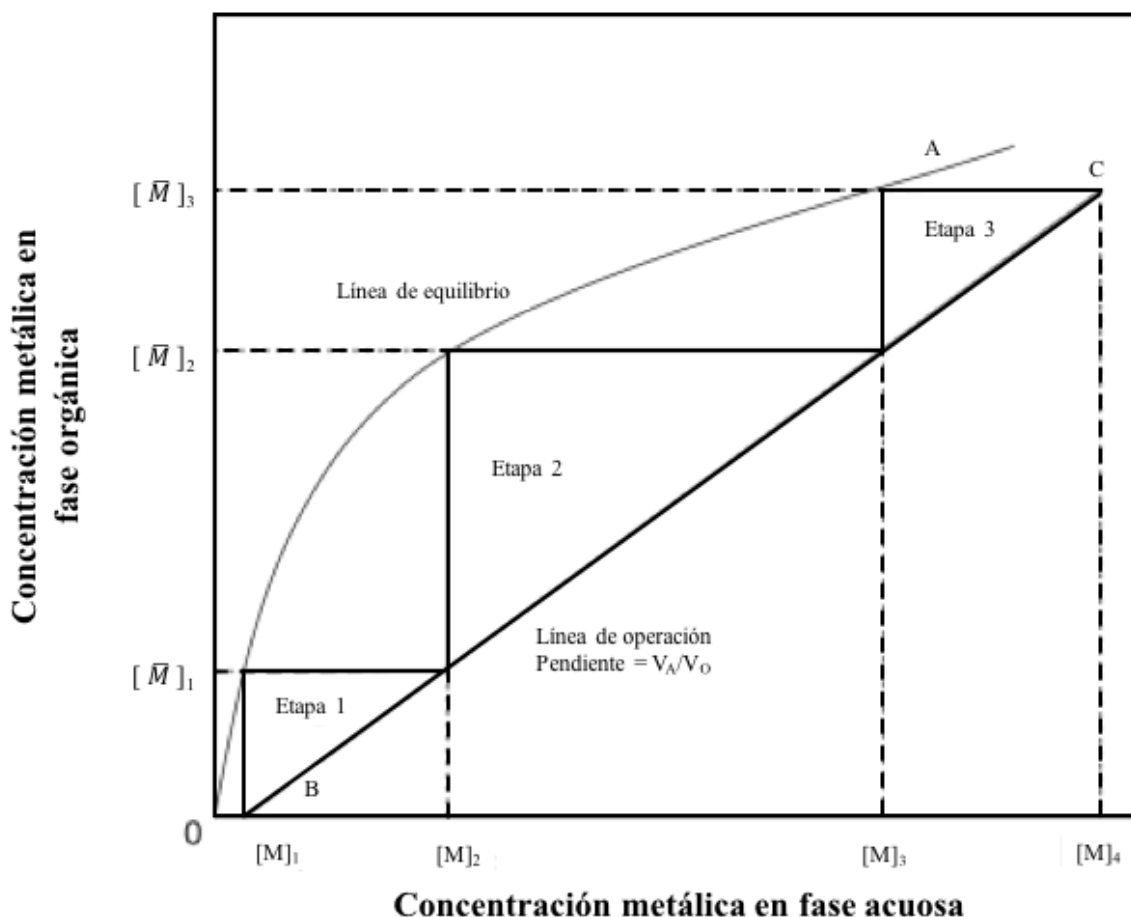


Figura 34: Esquema de un diagrama McCabe-Thiele para extracción por solventes a contracorriente [27].

Sin embargo, como se requiere trabajar con un sistema que contiene varios iones de tierras raras en solución, cada cual con su propio equilibrio de reacción, los métodos gráficos son inmanejables y se deben utilizar métodos algebraicos como el de la ecuación 24.

$$[\bar{M}]_i = D_M \cdot [M]_i \quad (\text{e.24})$$

con  $D_M$ , el coeficiente de distribución del metal “M”.

Si se asume que no existe metal en la fase orgánica alimentada ( $[\bar{M}]_o = 0$ ), la ecuación 24 queda como muestra la ecuación 25.

$$\frac{[\bar{M}]_1}{[M]_2 - [M]_1} = \frac{V_A}{V_O} \quad (\text{e.25})$$

Agregando el término de coeficiente de distribución, se obtiene la ecuación 26.

$$[M]_2 = [M]_1 \left(1 + D_M \frac{V_O}{V_A}\right) \quad (\text{e.26})$$

La que se puede extender para la etapa n+1, entregando la expresión de la ecuación 27.

$$[M]_{n+1} = [M]_1 \left(1 + D_M \frac{V_O}{V_A} + \left(D_M \frac{V_O}{V_A}\right)^2 + \dots + \left(D_M \frac{V_O}{V_A}\right)^n\right) \quad (\text{e.27})$$

Si se define el factor de extracción “ $E_M$ ” como se muestra en la ecuación 28.

$$E_M = D_M (V_O/V_A) \quad (\text{e.28})$$

La expresión extendida anterior se puede reescribir, obteniendo la ecuación 29.

$$[M]_{n+1} = [M]_1 (1 + E_M + E_M^2 + \dots + E_M^n) \quad (\text{e.29})$$

o, reemplazando la sumatoria por su solución se obtiene la ecuación 30.

$$[M]_{n+1} = [M]_1 \frac{E_M^{n+1} - 1}{E_M - 1} \quad (\text{e.30})$$

Esta última expresión es conocida como la ecuación de Kremser, la cual es aplicable a cualquier flujo acuoso a lo largo del sistema de mezcladores-decantadores. Con esta expresión es posible calcular el número teórico de etapas y la concentración del metal en los flujos relevantes de refinado y extracto.

Si bien los coeficientes de distribución en general no son constantes, ya que dependen de la concentración iónica de las fases acuosa y orgánica, para el caso de extracción de iones de tierras raras es posible realizar el supuesto de coeficientes constantes ya que gran parte del intercambio en las etapas corresponde a un elemento de tierra rara desde una fase intercambiándose con otro de la otra fase [27].

Utilizando la teoría explicada y los datos de flujos de entrada a la etapa, junto con los requerimientos dados, es posible calcular la cantidad de etapas teórica a utilizar, con los datos de

coeficiente de distribución de los elementos de tierras raras para un sistema acuoso 0,1 M de HCl y orgánico de DEHPA 0,05 M en queroseno a 20 °C [58].

Primero se calcula la concentración molar de cada ión de tierra rara en la solución acuosa de entrada con la ecuación 31.

$$[TR]_0 = \frac{(F_{TR}[t h^{-1}] \cdot 10^6 [g t^{-1}])}{P.M._{TR} [g mol^{-1}] \cdot V_A [m^3 h^{-1}]} \cdot 10^3 [l m^{-3}] \quad (e.31)$$

La composición molar de la fase orgánica de salida (extracto) se calcula con un balance de masa entre el flujo de entrada de acuoso y la fase de refinado, ya que se cumple la ecuación 32.

$$F_{12} + F_{13} = F_{14} + F_{21} \quad (e.32)$$

Pero como la corriente  $F_{13}$  no presenta concentración de tierras raras, se puede calcular según la ecuación 33.

$$x_{TR,a} \cdot F_{12} = x_{TR,r} \cdot F_{14} + x_{TR,e} \cdot F_{21} \rightarrow x_{TR,e} = \frac{x_{TR,a} \cdot F_{12} - x_{TR,r} \cdot F_{14}}{F_{21}} \quad (e.33)$$

donde  $x_{TR,a}$ ,  $x_{TR,r}$  y  $x_{TR,e}$  corresponden a la fracción del elemento de tierra rara en la solución acuosa de entrada, en el refinado y en el extracto, respectivamente.

En la tabla 14 se muestran las composiciones molares de cada etapa de la extracción por solventes, calculadas según la ecuación 30.

Tabla 14: composiciones molares de cada etapa de extracción por solventes.

	[TR] <sub>0</sub>	D <sub>M</sub>	[TR] <sub>1</sub>	[TR] <sub>2</sub>	[TR] <sub>3</sub>	[TR] <sub>4</sub> , refinado	[TR] <sub>5</sub> , extracto
<i>Y</i>	0,074	6,5	0,0113	0,0017	0,0003	0	0,0737
<i>La</i>	0,021	0,06	0,0207	0,0207	0,0206	0,0195	0,0012
<i>Ce</i>	0,002	0,11	0,0024	0,0024	0,0024	0,0022	0,0002
<i>Pr</i>	0,004	0,15	0,0040	0,0040	0,0039	0,0034	0,0006
<i>Nd</i>	0,013	0,16	0,0129	0,0128	0,0126	0,0109	0,0021
<i>Sm</i>	0,002	0,69	0,0022	0,0019	0,0015	0,0009	0,0015
<i>Eu</i>	0,0004	1,6	0,0002	0,0001	0,0001	$2,6 \cdot 10^{-5}$	0,0003
<i>Gd</i>	0,003	2,7	0,0011	0,0004	0,0001	$4 \cdot 10^{-5}$	0,0030
<i>Tb</i>	0,001	4,1	0,0003	0,0001	0	$3 \cdot 10^{-6}$	0,0010
<i>Dy</i>	0,006	5,9	0,0011	0,0002	0	$4 \cdot 10^{-6}$	0,0064
<i>Ho</i>	0,002	7,0	0,0002	0	0	$6 \cdot 10^{-7}$	0,0017
<i>Er</i>	0,005	10,2	0,0005	0	0	$4 \cdot 10^{-7}$	0,0051
<i>Tm</i>	0,001	10,7	0,0001	0	0	$8 \cdot 10^{-8}$	0,0011
<i>Yb</i>	0,007	22,0	0,0003	0	0	$3 \cdot 10^{-8}$	0,0072
<i>Lu</i>	0,001	23,0	0	0	0	$4 \cdot 10^{-9}$	0,0011

Los niveles de extracción desde la fase acuosa a la orgánica se muestran en la figura 35.

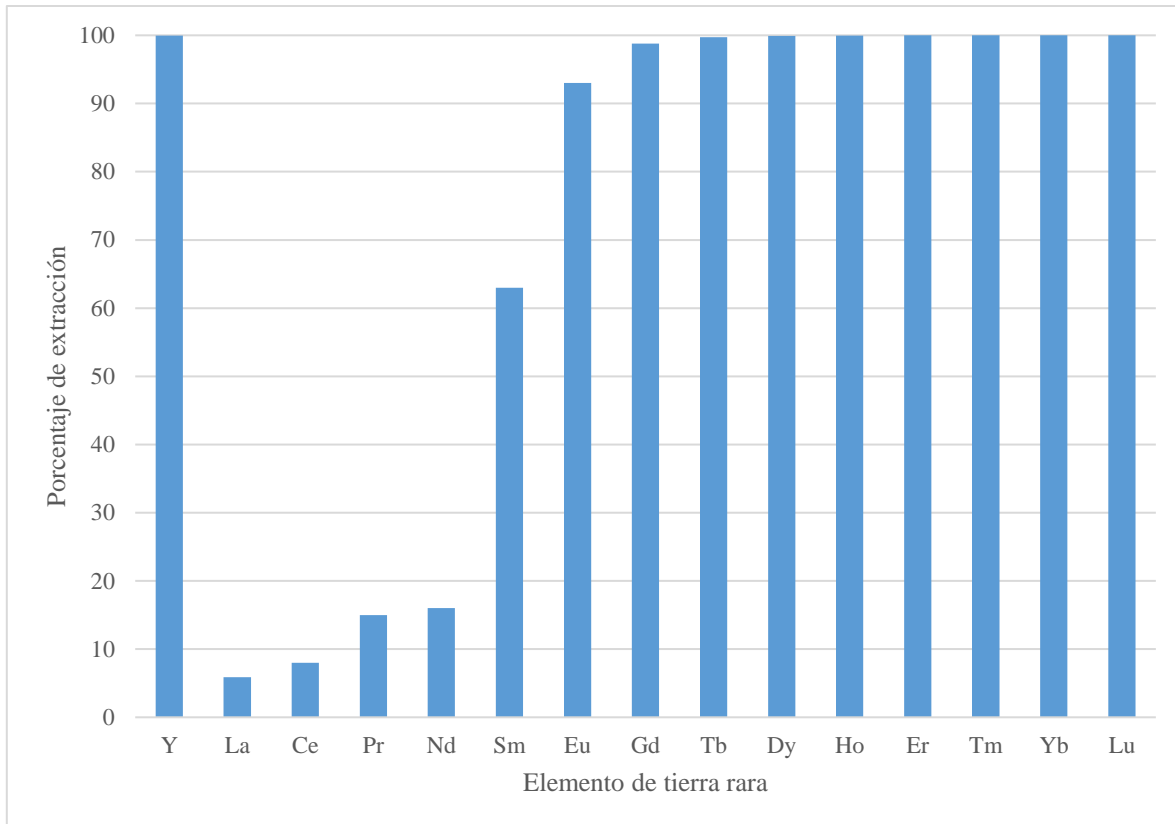


Figura 35: porcentaje de extracción de elementos de tierras raras para un sistema de 4 etapas de extracción por solventes.

Finalmente, la composición de las corrientes de refinado y extracto se muestra en la tabla 15.



Tabla 15: composiciones refinado y extracto etapa de extracción por solventes 1.

	<b>Refinado /t h<sup>-1</sup></b>	<b>Extracto /t h<sup>-1</sup></b>
<i>Y</i>	9·10 <sup>-5</sup>	0,19
<i>La</i>	0,078	0,005
<i>Ce</i>	0,009	0,001
<i>Pr</i>	0,014	0,002
<i>Nd</i>	0,045	0,009
<i>Sm</i>	0,004	0,007
<i>Eu</i>	0,0001	0,002
<i>Gd</i>	0,0002	0,014
<i>Tb</i>	1·10 <sup>-5</sup>	0,005
<i>Dy</i>	2·10 <sup>-5</sup>	0,030
<i>Ho</i>	3·10 <sup>-6</sup>	0,008
<i>Er</i>	2·10 <sup>-6</sup>	0,025
<i>Tm</i>	4·10 <sup>-7</sup>	0,005
<i>Yb</i>	1·10 <sup>-7</sup>	0,036
<i>Lu</i>	2·10 <sup>-8</sup>	0,006
<i>H<sub>2</sub>O</i>	0,15	-
<i>HCl</i>	28,78	-
<i>DEHPA</i>	-	0,46
<i>Queroseno</i>	-	23,02
<i>Al</i>	0,03	-
<i>Fe</i>	0,06	-
<i>Mg</i>	0	-
<i>Ca</i>	0,03	-
<i>Total</i>	29,16	23,83

Con respecto al balance de energía, se realiza de forma global para las 4 etapas de extracción estimadas, y se busca el calor que debe ser entregado o retirado para mantener una temperatura de operación de 20 °C, según la ecuación 34.

$$Q = E_i - E_s - E_{rxn} \quad (e.34)$$

En el caso de la energía que ingresa, se tienen 2 flujos:

$$E_i = F_{12} \cdot (H + Cp_{12} \cdot \Delta T) + F_{13} \cdot (H + Cp_{13} \cdot \Delta T)$$

La temperatura de entrada del flujo acuoso se calculó en la sección anterior (T=16,3 °C) y el orgánico proviene de la etapa de re-extracción con una temperatura de 50 °C. Con esto es posible calcular la energía de entrada:

$$E_i = -2.609,64[kJ s^{-1}]$$

Y en la salida:

$$E_s = F_{14} \cdot (H + Cp_{14} \cdot \Delta T) + F_{21} \cdot (H + Cp_{21} \cdot \Delta T)$$

La temperatura de salida de ambas corrientes es igual a la de operación (20 °C), con lo que se calcula una energía igual a:

$$E_s = -2.871,4[kJ s^{-1}]$$

La energía de reacción se calcula a continuación:

$$E_{rxn} = \sum F_m [mol h^{-1}] \cdot H_{rxn} [kJ mol^{-1}] \cdot \frac{1}{3600} [h s^{-1}] = 18,2 [kJ s^{-1}]$$

Finalmente, se calcula el calor:

$$Q = -2.609,64 + 2.871,4 - 18,2 = 243,6[kJ s^{-1}]$$

### 3.4.7 Etapa de re-extracción 1

En esta etapa se busca recuperar los elementos de tierras raras (principalmente pesadas) desde la corriente de orgánico de la etapa de extracción por solventes 1. Para esto se realiza una extracción en varias etapas a contracorriente, con una solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5 M, por la cual los elementos de interés tienen mayor afinidad que la fase orgánica [59].

El cálculo de las etapas teóricas se realiza utilizando el mismo método estudiado previamente (Sección 3.4.6), y el esquema de este proceso se puede resumir en la figura 36.

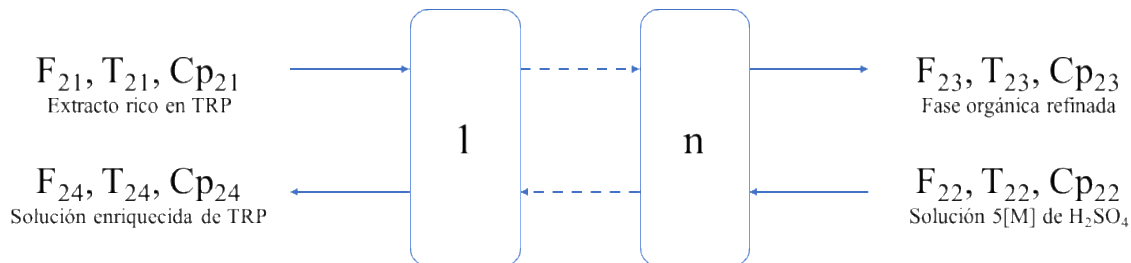


Figura 36: esquema descriptivo del proceso de re-extracción 1.

donde:

$F_{21}$  = Flujo de entrada de extracto con elementos de TR /t h<sup>-1</sup>

$F_{22}$  = Flujo de entrada de fase acuosa de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5 M /t h<sup>-1</sup>

$F_{23}$  = Flujo de salida de orgánico desde la última etapa de extracción /t h<sup>-1</sup>

$F_{24}$  = Flujo de salida de solución enriquecida desde la primera etapa de extracción /t h<sup>-1</sup>

$T_{21}, T_{22}, T_{23}$  y  $T_{24}$  = Temperaturas respectivas de cada flujo /K

$Cp_{21}, Cp_{22}, Cp_{23}$  y  $Cp_{24}$  = Calores específicos respectivos de cada flujo /kJ (t K)<sup>-1</sup>

Los requerimientos de la etapa corresponden a una relación volumétrica de 2:1 entre fase acuosa y fase orgánica, temperatura de operación de 50 °C, con una alta concentración ácida en la fase acuosa (se utiliza 5 M ya que por bibliografía es la concentración óptima) [59].

Con esto se calcula el flujo de fase acuosa necesaria para la extracción, ya que se conoce el flujo volumétrico de orgánico:

$$\rightarrow F_v = 28,78[m^3 h^{-1}] = 28.780[l h^{-1}]$$

$$F_{22} = 2 \cdot F_v[l h^{-1}] \cdot (5[mol h^{-1}] \cdot PM_{H_2SO_4}[g mol^{-1}] \cdot 10^{-6}[t g^{-1}] + \rho_{agua}[kg l^{-1}] \cdot 10^{-3}[t kg^{-1}])$$

$$\rightarrow F_{22} = 85,77[t h^{-1}]$$

Para calcular el número de etapas de re-extracción que se requieren, se plantea una recuperación de los elementos de tierras raras pesadas de mayor interés (itrio y disprosio según visto en Sección 1.2.1.2) de un 99,9%.

Primero se calcula la concentración molar de cada ión de tierra rara en la solución acuosa de entrada con la ecuación 35.

$$[TR]_0 = \frac{(F_{TR}[t h^{-1}] \cdot 10^6[g t^{-1}])}{P.M._{TR}[g mol^{-1}] \cdot V_A[m^3 h^{-1}]} \cdot 10^3[l m^{-3}] \quad (e.35)$$

La composición molar de la fase acuosa de salida ( $F_{24}$ ) se calcula con un balance de masa entre el flujo de entrada de acuoso y la fase de refinado, ya que se cumple la ecuación 36.

$$F_{21} + F_{22} = F_{23} + F_{24} \quad (e.36)$$

Pero como la corriente  $F_{22}$  no presenta concentración de tierras raras, se puede calcular según la ecuación 37.

$$x_{TR,o} \cdot F_{21} = x_{TR,os} \cdot F_{23} + x_{TR,as} \cdot F_{24} \rightarrow x_{TR,as} = \frac{x_{TR,o} \cdot F_{21} - x_{TR,os} \cdot F_{23}}{F_{24}} \quad (e.37)$$

donde  $x_{TR,o}$ ,  $x_{TR,os}$  y  $x_{TR,as}$  corresponden a la fracción del elemento de tierra rara en la solución orgánica de entrada, en el orgánico de salida y en la solución acuosa de salida, respectivamente.

En la tabla 16 se muestran las composiciones molares de cada etapa de re-extracción, hasta lograr el 99,9% de recuperación de itrio y disprosio deseado.

Tabla 16: composiciones molares de cada etapa de re-extracción.

	$[\overline{TR}]_0$	$D_M$	$[\overline{TR}]_1$	$[\overline{TR}]_2$	$[\overline{TR}]_3$	$[\overline{TR}]_{4, os}$	$[TR]_{5, as}$
<i>Y</i>	0,074	0,04	0,0015	0	0	0	0,0368
<i>La</i>	0,0012	0,02	0	0	0	0	0,0006
<i>Ce</i>	0,0002	0,02	0	0	0	0	0,0001
<i>Pr</i>	0,0006	0,02	0	0	0	0	0,0003
<i>Nd</i>	0,0021	0,02	0	0	0	0	0,0010
<i>Sm</i>	0,0015	0,02	0	0	0	0	0,0007
<i>Eu</i>	0,0003	0,02	0	0	0	0	0,0002
<i>Gd</i>	0,003	0,02	0	0	0	0	0,0015
<i>Tb</i>	0,001	0,02	0	0	0	0	0,0005
<i>Dy</i>	0,0064	0,02	0,0001	0	0	0	0,0032
<i>Ho</i>	0,0017	0,04	0	0	0	0	0,0008
<i>Er</i>	0,0051	0,06	0,0002	0	0	0	0,0026
<i>Tm</i>	0,0011	0,27	0,0001	0	0	0	0,0005
<i>Yb</i>	0,0072	0,70	0,0025	0,0009	0,0003	0,0001	0,0036
<i>Lu</i>	0,0011	1,7	0,0008	0,0006	0,0004	0,0002	0,0005

Finalmente, la composición de las corrientes de salida de acuoso y orgánico se muestra en la tabla 17.

Tabla 17: composiciones corrientes de salida etapa de re-extracción 1.

	Acuoso /t h <sup>-1</sup>	Orgánico /t h <sup>-1</sup>
<i>Y</i>	0,19	-
<i>La</i>	0,0049	-
<i>Ce</i>	0,0008	-
<i>Pr</i>	0,0024	-
<i>Nd</i>	0,0086	-
<i>Sm</i>	0,0065	-
<i>Eu</i>	0,0015	-
<i>Gd</i>	0,0135	-
<i>Tb</i>	0,0047	-
<i>Dy</i>	0,03	-
<i>Ho</i>	0,008	-
<i>Er</i>	0,0247	-
<i>Tm</i>	0,0052	-
<i>Yb</i>	0,0357	0,0001
<i>Lu</i>	0,0052	0,0006
<i>H<sub>2</sub>O</i>	57,56	-
<i>HCl</i>	28,05	-
<i>SO<sub>4</sub><sup>-2</sup></i>	0,15	-
<i>H<sup>+</sup></i>	-	0,006
<i>DEHPA</i>	-	0,46
<i>Queroseno</i>	-	23,02
<i>Total</i>	86,10	23,50

Con respecto al balance de energía, se realiza de forma global para las 4 etapas de re-extracción estimadas, y se busca el calor que debe ser entregado o retirado para mantener una temperatura de operación de 50 °C, según la ecuación 38.

$$Q = E_i - E_s - E_{rxn} \quad (\text{e.38})$$

En el caso de la energía que ingresa, se tienen 2 flujos:

$$E_i = F_{21} \cdot (H + Cp_{21} \cdot \Delta T) + F_{22} \cdot (H + Cp_{22} \cdot \Delta T)$$

El flujo de acuoso ingresa a temperatura ambiente (T=15 °C) y el orgánico proviene de la etapa de extracción con una temperatura de 20 °C. Con esto es posible calcular la energía de entrada:

$$E_i = -10.667,7[\text{kJ s}^{-1}]$$

Y en la salida:

$$E_s = F_{23} \cdot (H + Cp_{23} \cdot \Delta T) + F_{24} \cdot (H + Cp_{24} \cdot \Delta T)$$

La temperatura de salida de ambas corrientes es igual a la de operación (50 °C), con lo que se calcula una energía igual a:

$$E_s = -7.575,5[kJ s^{-1}]$$

La energía de reacción se calcula a continuación:

$$E_{rxn} = \sum F_m [mol h^{-1}] \cdot H_{rxn} [kJ mol^{-1}] \cdot \frac{1}{3.600} [h s^{-1}] = -17,97 [kJ s^{-1}]$$

Finalmente se calcula el calor:

$$Q = -10.667,7 + 7.575,5 + 17,97 = -3.110,2[kJ s^{-1}]$$

### 3.4.8 Etapa de extracción por solventes 2

En esta etapa se ponen en contacto 2 flujos inmiscibles para extraer selectivamente los iones de tierras raras pesadas desde la fase acuosa a la fase orgánica.

La fase acuosa corresponde a la solución proveniente de la etapa anterior ( $F_{32}$  de la Sección 7.4.1.7), mientras que la fase orgánica es un reactivo ([N1888][CA12]) disuelto en un solvente (queroseno) a una concentración de 0,3 M [60].

Este proceso se realiza en varias etapas en un sistema en contracorriente, como se observa en la figura 37.

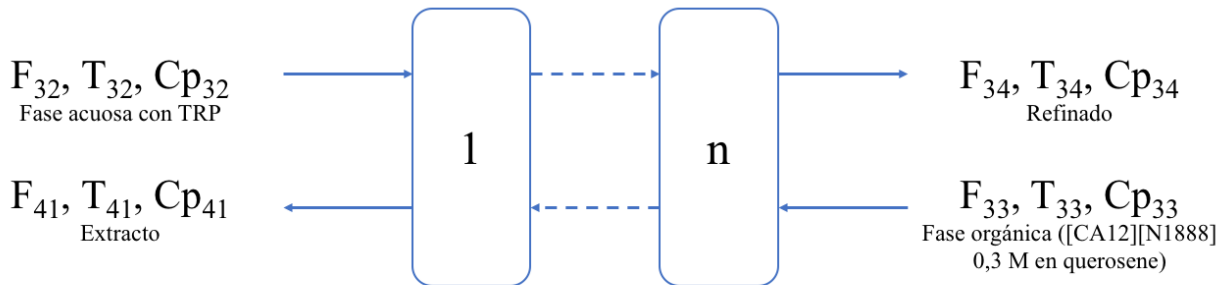


Figura 37: esquema descriptivo del proceso de extracción por solventes 2.

donde,

$F_{32}$  = Flujo de entrada de solución acuosa con elementos de TR /  $t h^{-1}$

$F_{33}$  = Flujo de entrada de fase orgánica /  $t h^{-1}$

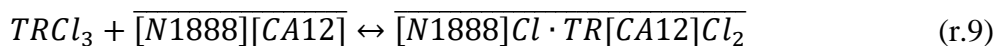
$F_{34}$  = Flujo de salida de refinado desde la última etapa de extracción /  $t h^{-1}$

$F_{41}$  = Flujo de salida de extracto desde la primera etapa de extracción /  $t h^{-1}$

$T_{32}, T_{33}, T_{34}$  y  $T_{41}$  = Temperaturas respectivas de cada flujo /K

$Cp_{32}, Cp_{33}, Cp_{34}$  y  $Cp_{41}$  = Calores específicos respectivos de cada flujo /  $kJ (t K)^{-1}$

La etapa se basa en una extracción con un líquido iónico ([N1888][CA12]) 0,3 M en queroseno, debido a su bajo impacto ambiental y su eficiencia de separación de itrio [60], según el modelo descrito en la reacción 9.



Los requerimientos de la etapa corresponden a la temperatura requerida para la reacción (20 °C), relación volumétrica 1:1 entre la fase orgánica y la fase acuosa, concentración de HCl en fase acuosa (0,1 M) [60].

Con esto es posible calcular el flujo de orgánico que debe ingresar a la etapa, ya que se conoce el flujo volumétrico proveniente de la etapa anterior:

$$\rightarrow F_v = 30,8[m^3 h^{-1}] = 30.800[l h^{-1}]$$

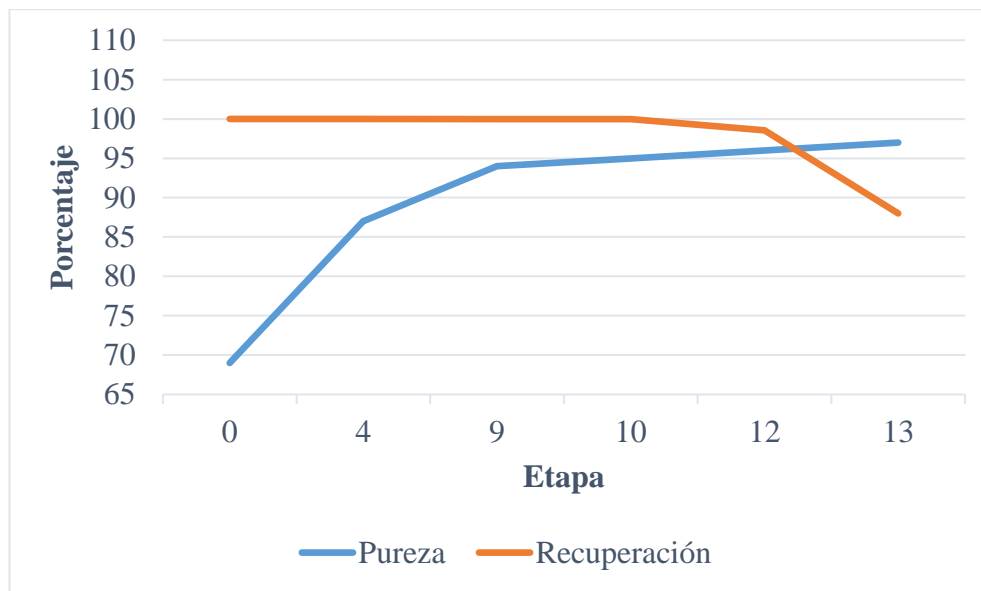
$$F_{13} = F_v[l h^{-1}] \cdot (0,3[mol h^{-1}] \cdot PM_{[N1888][CA12]}[g mol^{-1}] \cdot 10^{-6}[t g^{-1}] + \rho_{kerosene}[kg l^{-1}] \cdot 10^{-3}[t kg^{-1}])$$

$$\rightarrow F_{33} = 28,91[t h^{-1}]$$

Para calcular el número de etapas de extracción que se requieren, se plantea un producto de alta pureza de itrio, maximizando la recuperación de éste en la fase acuosa. Se realizan los cálculos de igual forma que en la etapa de extracción anterior (Sección 3.4.6), con los datos mostrados en la tabla 18.

Tabla 18: datos para extracción por solventes 2 [60].

	[TR] <sub>0</sub>	D <sub>M</sub>
<i>Y</i>	0,0345	0,12
<i>La</i>	0,0006	0,27
<i>Ce</i>	0,0002	0,55
<i>Pr</i>	0,0006	0,74
<i>Nd</i>	0,0010	0,87
<i>Sm</i>	0,0007	1,57
<i>Eu</i>	0,0002	1,62
<i>Gd</i>	0,0014	1,23
<i>Tb</i>	0,0005	1,42
<i>Dy</i>	0,0030	1,41
<i>Ho</i>	0,0008	1,23
<i>Er</i>	0,0024	1,30
<i>Tm</i>	0,0005	1,37
<i>Yb</i>	0,0034	1,93
<i>Lu</i>	0,0005	1,94



*Figura 38: gráfico de pureza vs recuperación de itrio al agregar etapas al proceso.*

En la figura 38 se puede observar que a medida que se avanza en la extracción, la pureza de itrio en la solución acuosa aumenta ya que la fase orgánica extrae a los otros elementos. Por otro lado, la recuperación de itrio en fase acuosa se mantiene constante hasta la décima etapa, donde empieza a decaer ya que el itrio comienza a ser extraído junto a los otros elementos en la fase orgánica. Tomando esto en consideración, se realizan 12 etapas de extracción, maximizando así tanto la pureza como la recuperación de itrio en la fase acuosa.

Finalmente, la composición de las corrientes de refinado y extracto se muestran en la tabla 19.



Tabla 19: composiciones refinado y extracto etapa de extracción por solventes 2.

	<b>Refinado /t h<sup>-1</sup></b>	<b>Extracto /t h<sup>-1</sup></b>
<i>Y</i>	0,093	0,0014
<i>La</i>	0,0023	0,0002
<i>Ce</i>	0,0005	0,0002
<i>Pr</i>	0,0011	0,0013
<i>Nd</i>	0,0012	0,0031
<i>Sm</i>	-	0,0032
<i>Eu</i>	-	0,0007
<i>Gd</i>	0,0002	0,0066
<i>Tb</i>	-	0,0023
<i>Dy</i>	0,0001	0,0149
<i>Ho</i>	0,0001	0,0039
<i>Er</i>	0,0002	0,0121
<i>Tm</i>	-	0,0026
<i>Yb</i>	-	0,0178
<i>Lu</i>	-	0,0026
<i>H<sub>2</sub>O</i>	0,15	-
<i>HCl</i>	28,78	-
<i>DEHPA</i>	-	0,46
<i>Queroseno</i>	-	23,02
<i>Total</i>	29,04	23,83

Con respecto al balance de energía, se realiza de forma global para las 12 etapas de extracción estimadas, y se busca el calor que debe ser entregado o retirado para mantener una temperatura de operación de 20 °C, según la ecuación 39.

$$Q = E_i - E_s - E_{rxn} \quad (e.39)$$

En el caso de la energía que ingresa, se tienen 2 flujos:

$$E_i = F_{32} \cdot (H + Cp_{32} \cdot \Delta T) + F_{33} \cdot (H + Cp_{33} \cdot \Delta T)$$

La temperatura de entrada del flujo acuoso se calculó en la Sección 7.4.1.7 (T=15,9 °C) y el orgánico proviene de la etapa de re-extracción 2 (Sección 3.4.9) con una temperatura de 20 °C. Con esto es posible calcular la energía de entrada:

$$E_i = -3.109,67[kJ s^{-1}]$$

Y en la salida:

$$E_s = F_{34} \cdot (H + Cp_{34} \cdot \Delta T) + F_{41} \cdot (H + Cp_{41} \cdot \Delta T)$$

La temperatura de salida de ambas corrientes es igual a la de operación (20 °C), con lo que se calcula una energía igual a:

$$E_s = -2.961,9[kJ s^{-1}]$$

La energía de reacción se calcula a continuación:

$$E_{rxn} = \sum F_m [mol h^{-1}] \cdot H_{rxn} [kJ mol^{-1}] \cdot \frac{1}{3.600} [h s^{-1}] = 0,54 [kJ s^{-1}]$$

Finalmente se calcula el calor:

$$Q = -3.109,67 + 2.961,9 - 0,54 = -148,3[kJ s^{-1}]$$

### 3.4.9 Etapa de re-extracción 2

En esta etapa se busca recuperar los elementos de tierras raras desde la corriente de orgánico de la etapa de extracción por solventes 2. Para esto se realiza una extracción en varias etapas a contracorriente, utilizando agua, ya que es menos contaminante que otros reactivos, como los que se muestran en la figura 39 [60],

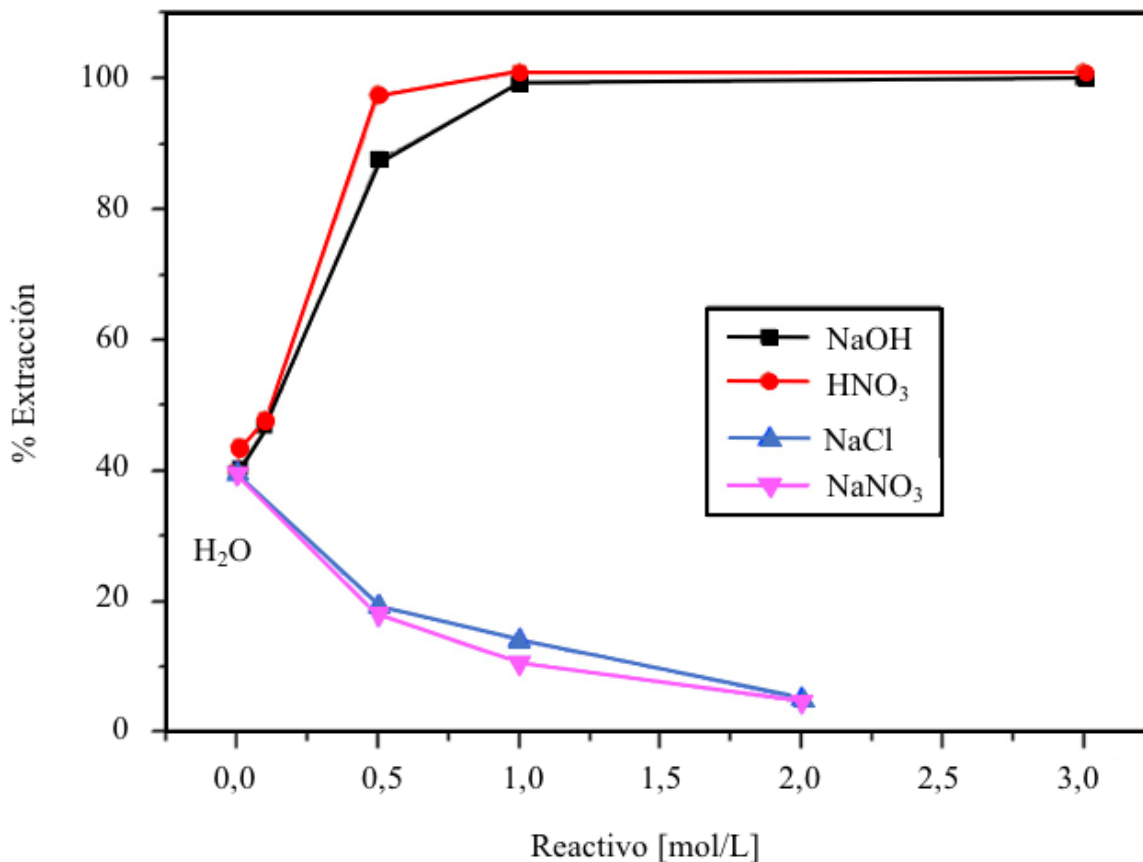


Figura 39: gráfico de % de extracción de distintos reactivos.

El esquema de este proceso se puede resumir en la figura 40.

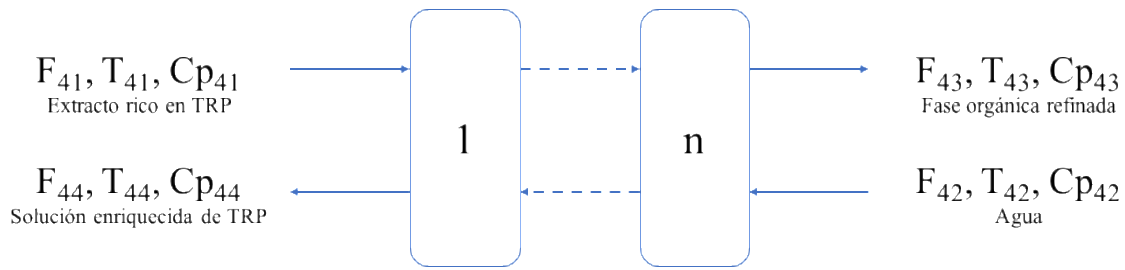


Figura 40: esquema descriptivo del proceso de re-extracción 2.

donde:

$F_{41}$  = Flujo de entrada de extracto con elementos de TR / t h<sup>-1</sup>

$F_{42}$  = Flujo de entrada de fase acuosa / t h<sup>-1</sup>

$F_{43}$  = Flujo de salida de orgánico desde la última etapa de extracción / t h<sup>-1</sup>

$F_{44}$  = Flujo de salida de solución enriquecida desde la primera etapa de extracción / t h<sup>-1</sup>

$T_{41}, T_{42}, T_{43}$  y  $T_{44}$  = Temperaturas respectivas de cada flujo /K

$Cp_{41}, Cp_{42}, Cp_{43}$  y  $Cp_{44}$  = Calores específicos respectivos de cada flujo /kJ (t K)<sup>-1</sup>

Los requerimientos de la etapa corresponden a una relación volumétrica de 2:1 entre fase acuosa y fase orgánica, y se rige por la reacción 10 [60].



Con esto se calcula el flujo de fase acuosa necesaria para la extracción, ya que se conoce el flujo volumétrico de orgánico:

$$\rightarrow F_v = 30,78[m^3 h^{-1}] = 30.779[l h^{-1}]$$

$$F_{42} = 2 \cdot F_v[l h^{-1}] \cdot (\rho_{agua}[kg l^{-1}] \cdot 10^{-3}[t kg^{-1}])$$

$$\rightarrow F_{42} = 61,56[t h^{-1}]$$

Para calcular el número de etapas de re-extracción que se requiere, se plantea una recuperación teórica del 100% de los elementos de tierras raras en fase orgánica, lo que se logra después de 4 etapas de re-extracción [60]. Esto corresponde a un supuesto utilizado en esta etapa de factibilidad, el cual debe ser revisado en etapas posteriores de ingeniería de detalles.

Finalmente, la composición de las corrientes de salida de acuoso y orgánico se muestra en la tabla 20.

Tabla 20: composiciones corrientes de salida etapa de re-extracción 2.

	Acuoso /t h <sup>-1</sup>	Orgánico /t h <sup>-1</sup>
<i>Y</i>	0,0014	-
<i>La</i>	0,0002	-
<i>Ce</i>	0,0002	-
<i>Pr</i>	0,0013	-
<i>Nd</i>	0,0031	-
<i>Sm</i>	0,0032	-
<i>Eu</i>	0,0007	-
<i>Gd</i>	0,0066	-
<i>Tb</i>	0,0023	-
<i>Dy</i>	0,0149	-
<i>Ho</i>	0,0039	-
<i>Er</i>	0,0121	-
<i>Tm</i>	0,0026	-
<i>Yb</i>	0,0178	-
<i>Lu</i>	0,0026	-
<i>H<sub>2</sub>O</i>	61,56	-
<i>Cl</i>	0,1	-
<i>[CA12][N1888]</i>	-	5,83
<i>Queroseno</i>	-	23,08
<i>Total</i>	61,73	28,91

Con respecto al balance de energía, se realiza de forma global para las 4 etapas de extracción estimadas, y se busca el calor que debe ser entregado o retirado para mantener una temperatura de operación de 20 °C, según la ecuación 40.

$$Q = E_i - E_s - E_{rxn} \quad (e.40)$$

En el caso de la energía que ingresa, se tienen 2 flujos:

$$E_i = F_{42} \cdot (H + Cp_{42} \cdot \Delta T) + F_{43} \cdot (H + Cp_{43} \cdot \Delta T)$$

La temperatura de entrada del flujo acuoso es temperatura ambiente (T=15 °C) y el orgánico proviene de la etapa de extracción con una temperatura de 20 °C. Con esto es posible calcular la energía de entrada:

$$E_i = -4.673,5[kJ s^{-1}]$$

Y en la salida:

$$E_s = F_{34} \cdot (H + Cp_{34} \cdot \Delta T) + F_{41} \cdot (H + Cp_{41} \cdot \Delta T)$$

La temperatura de salida de ambas corrientes es igual a la de operación (20 °C), con lo que se calcula una energía igual a:

$$E_s = -4.315,9[kJ s^{-1}]$$

La energía de reacción se calcula a continuación:

$$E_{rxn} = \sum F_m[mol h^{-1}] \cdot H_{rxn}[kJ mol^{-1}] \cdot \frac{1}{3.600} [h s^{-1}] = -0,52 [kJ s^{-1}]$$

Finalmente se calcula el calor:

$$Q = -4.673,5 + 4.315,9 + 0,52 = -357,08[kJ s^{-1}]$$

### 3.4.10 Esquema general de entradas y salidas

La figura 41 muestra un diagrama general con los flujos másicos de entrada y de salida del proceso.

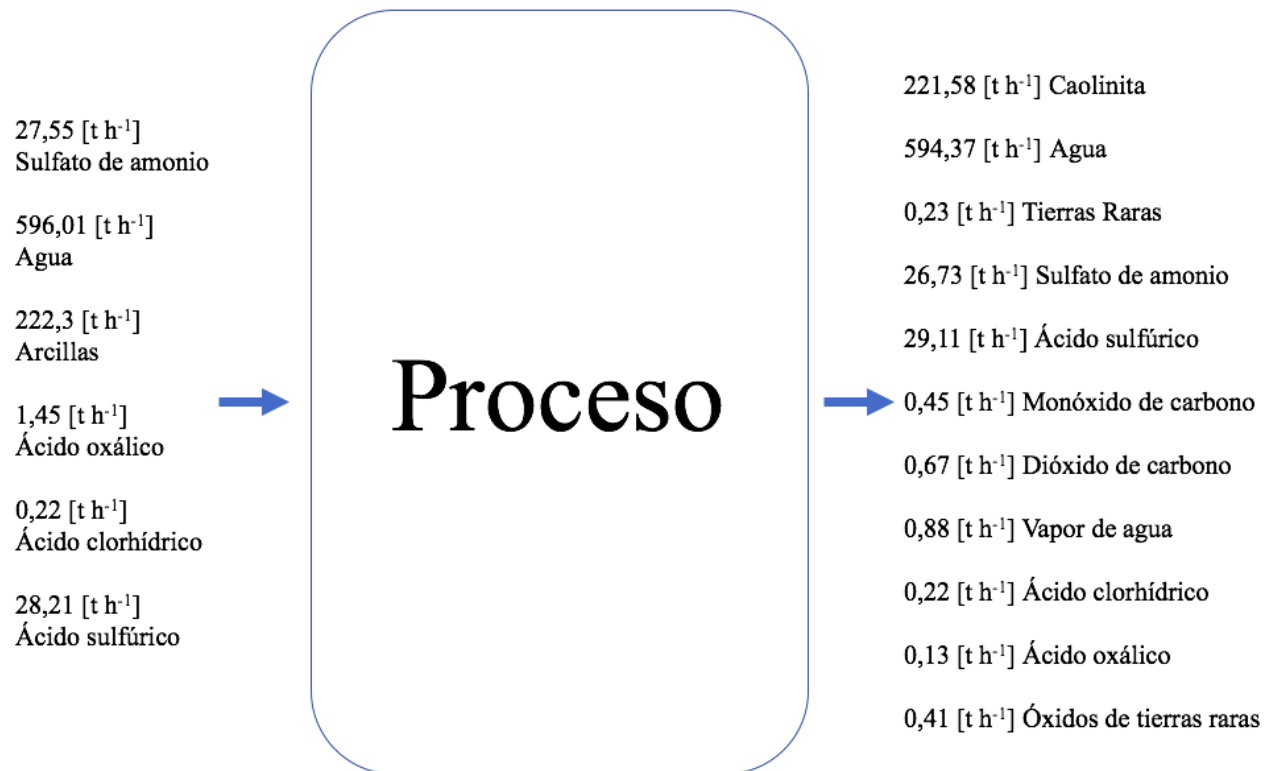


Figura 41: esquema general del proceso.

Las corrientes de entrada calculadas en las Secciones 3.4 y 7.4.1 se resumen en la tabla 21.

Tabla 21: Resumen de corrientes de entradas del proceso.

<b>Corriente</b>	<b>Etap</b>	<b>Compuesto</b>	<b>Entrada /t h<sup>-1</sup></b>
F1	Lixiviación	Arcillas	222,30
F2	Lixiviación	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M	444,60
F5	Precipitación 1	Ácido oxálico	0,61
F11	Mezclado 1	HCl 0,1M	28,89
F15	Precipitación 2	Ácido oxálico	0,16
F22	Re-extracción 1	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 5 M	85,77
F25	Precipitación 3	Ácido oxálico	0,45
F31	Mezclado 2	HCl 3 M	31,17
F35	Precipitación 4	Ácido oxálico	0,16
F42	Re-extracción 2	H <sub>2</sub> O	61,56
F45	Precipitación 5	Ácido oxálico	0,07
<i>Total entradas</i>			875,73

Las corrientes de salida calculadas en las Secciones 3.4 y 7.4.1 se resumen en la tabla 22.

Tabla 22: Resumen de corrientes de salidas del proceso.

<b>Corriente</b>	<b>Etap</b>	<b>Compuesto</b>	<b>Salida /t h<sup>-1</sup></b>
F3	Lixiviación	Arcillas	221,82
F7	Filtración 1	Agua ácida	444,26
F9	Calcinación 1	Gases calcinación	0,84
F17	Filtración 2	Agua ácida	28,80
F19	Calcinación 2	Gases calcinación	0,22
F20	Calcinación 2	OTR ligeras	0,20
F27	Filtración 3	Agua ácida	85,98
F29	Calcinación 3	Gases calcinación	0,62
F37	Filtración 4	Agua ácida	30,86
F39	Calcinación 4	Gases calcinación	0,22
F40	Calcinación 4	Óxido de itrio 96%	0,13
F47	Filtración 5	Agua ácida	61,66
F49	Calcinación 5	Gases calcinación	0,09
F50	Calcinación 5	OTR pesadas	0,08
<i>Total salidas</i>			875,73

Para observar mayor detalle de los flujos y sus temperaturas, se recomienda revisar la Sección 7.5 de Anexos.

Al observar los resultados obtenidos del balance de masa general del proceso, se puede observar un importante flujo de agua que ingresa y que es eliminado al ambiente casi en su totalidad. Es por esto que se debe estudiar un posible refluo de estos efluentes para disminuir el consumo de agua del proceso, así como para recuperar reactivos que no reaccionaron en su respectiva etapa y que están siendo eliminados como desecho.

La industria minera del cobre tiene un consumo de agua alto, donde integrando el consumo en las distintos procesos (concentración, hidrometalurgia, área mina y fundación y refinería) se obtiene una demanda de aproximadamente 100 [m<sup>3</sup>] por tonelada de cobre fino producido [61], la cual es 5 veces menor al consumo calculado para la planta de tierras raras. Esto puede deberse a que en este proyecto no se consideraron reflujos de agua, por lo cual su uso no está optimizado, mientras que en la industria minera del cobre los procesos han sido optimizados con respecto al consumo de agua [62].

Con respecto a los reactivos utilizados en el proceso, se tiene un consumo importante de ácido sulfúrico, oxálico y clorhídrico (con 27,55 [t h<sup>-1</sup>], 1,45 [t h<sup>-1</sup>] y 0,21 [t h<sup>-1</sup>] respectivamente), los cuales acidifican las aguas que son eliminadas del proceso.

Los gases emitidos a la atmósfera en las etapas de calcinación deben cumplir las normativas de emisiones vigentes para el estado chileno y se debe revisar si requieren de una norma más estricta, en función de un menor impacto ambiental. Se debe poner énfasis en las emisiones de monóxido de carbono, el cual es un gas altamente tóxico.

Si bien las arcillas son desechadas luego de la etapa de lixiviación, estas poseen un porcentaje no menor de elementos de tierras raras que no fueron desorbidos en la etapa (aproximadamente un 30% en peso de los elementos iniciales). Sin embargo, con los métodos existentes no hay forma de recuperarlos.

Con respecto al consumo energético del proceso, se observa de los balances de energía planteados anteriormente (Sección 3.4), que las etapas de mayor consumo energético (debido al calor que debe suministrarse) corresponden a las de extracción por solventes, lixiviación y calcinación. Además se debe agregar el consumo asociado a transporte de flujos a través del proceso (bombas asociadas).

En la tabla 23 se muestra el consumo energético para las etapas mencionadas en el párrafo anterior y del consumo de transporte asociado a bombas, el cual se detalla más adelante en la Sección 3.5.2.3 de dimensionamiento de bombas.

*Tabla 23: consumo energético de las principales etapas del proceso.*

<b><i>Etapas</i></b>	<b>Consumo energético /kJ s<sup>-1</sup></b>
<i>Lixiviación</i>	4.153,7
<i>Extracción por solventes</i>	3.859,2
<i>Calcinación</i>	3.126,6
<i>Transporte (bombas)</i>	62,7

Esto entregó una distribución del consumo energético según la que se muestra en la figura 42.

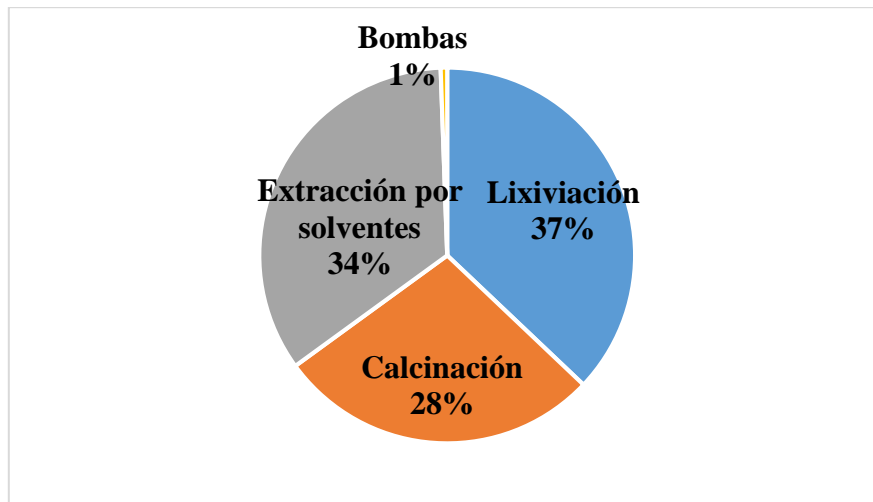


Figura 42: porcentaje de consumo energético por sección del proceso.

Para calcular el consumo energético final del proceso, se debe ponderar el consumo energético de cada etapa por su tiempo de residencia asociado para producir una tonelada de óxidos de tierras raras, como se muestra a continuación:

- Para el proceso de lixiviación, se tiene un tiempo de residencia de 30 minutos y un consumo energético de  $4.153,7 \text{ KJ s}^{-1}$ . Con esto se calcula la energía utilizada en esta etapa:

$$E_{lix} = 4.153,7[kJ s^{-1}] \cdot 30[min] \cdot 60[s min^{-1}] = 9.967.200 [kJ]$$

- Para los procesos de extracción por solvente, se debe calcular para las 4 operaciones involucradas (dos de extracción y dos de re-extracción) y teniendo en cuenta la cantidad de etapas de cada operación. Con esto es posible calcular la energía requerida:

- La primera extracción por solventes tiene un consumo energético de  $243,6 \text{ kJ s}^{-1}$  y un tiempo de residencia de 10 minutos en sus 4 etapas:

$$E_{SX1} = 243,6[kJ s^{-1}] \cdot 4 \cdot 10[min] \cdot 60[s min^{-1}] = 584.640[kJ]$$

- La primera re-extracción tiene un consumo energético de  $3.110,2 \text{ KJ s}^{-1}$  y un tiempo de residencia de 5 minutos en sus 4 etapas:

$$E_{RX1} = 3.110,2[kJ s^{-1}] \cdot 4 \cdot 5[min] \cdot 60 [s min^{-1}] = 3.732.240[kJ]$$

- La segunda extracción por solventes tiene un consumo energético de  $148,3 \text{ KJ s}^{-1}$  y un tiempo de residencia de 30 minutos en sus 12 etapas:

$$E_{SX2} = 148,3[kJ s^{-1}] \cdot 12 \cdot 30[min] \cdot 60[s min^{-1}] = 3.203.280 [kJ]$$

- La segunda re-extracción tiene un consumo energético de  $357,1 \text{ KJ s}^{-1}$  y un tiempo de residencia de 30 minutos en sus 4 etapas:

$$E_{SX1} = 357,1[kJ s^{-1}] \cdot 4 \cdot 30[min] \cdot 60[s min^{-1}] = 2.570.976[kJ]$$

Sumando las 4 operaciones entrega un total de 10.091.136 kJ.

- Para el proceso de calcinación, se debe ponderar la energía entregada por el combustible utilizado (fuel oil N°6 de poder calorífico de  $9.700 \text{ kcal l}^{-1}$ ) en cada horno por el tiempo de residencia del material al interior del horno (1 hora). Obteniendo los siguientes resultados:



- El primer horno de calcinación tiene un flujo de combustible de  $0,11 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ , lo que entrega un valor de:

$$E_{c1} = 0,11[\text{m}^3 \text{ h}^{-1}] \cdot 9.700[\text{kcal l}^{-1}] \cdot 4,18[\text{kJ kcal}^{-1}] \cdot 1.000[\text{l m}^{-3}] \cdot 1[\text{h}] \\ = 4.524.993,6 [\text{kJ}]$$

- El segundo horno de calcinación tiene un flujo de combustible de  $0,04 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ , lo que entrega un valor de:

$$E_{c2} = 0,04[\text{m}^3 \text{ h}^{-1}] \cdot 9.700[\text{kcal l}^{-1}] \cdot 4,18[\text{kJ kcal}^{-1}] \cdot 1.000[\text{l m}^{-3}] \cdot 1[\text{h}] \\ = 1.621.840 [\text{kJ}]$$

- El tercer horno de calcinación tiene un flujo de combustible de  $0,08 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ , lo que entrega un valor de:

$$E_{c3} = 0,08[\text{m}^3 \text{ h}^{-1}] \cdot 9.700[\text{kcal l}^{-1}] \cdot 4,18[\text{kJ kcal}^{-1}] \cdot 1.000[\text{l m}^{-3}] \cdot 1[\text{h}] \\ = 3.243.680 [\text{kJ}]$$

- El cuarto horno de calcinación tiene un flujo de combustible de  $0,03 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ , lo que entrega un valor de:

$$E_{c4} = 0,03[\text{m}^3 \text{ h}^{-1}] \cdot 9.700[\text{kcal l}^{-1}] \cdot 4,18[\text{kJ kcal}^{-1}] \cdot 1.000[\text{l m}^{-3}] \cdot 1[\text{h}] \\ = 1.216.380 [\text{kJ}]$$

- El quinto horno de calcinación tiene un flujo de combustible de  $0,02 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ , lo que entrega un valor de:

$$E_{c5} = 0,02[\text{m}^3 \text{ h}^{-1}] \cdot 9.700[\text{kcal l}^{-1}] \cdot 4,18[\text{kJ kcal}^{-1}] \cdot 1.000[\text{l m}^{-3}] \cdot 1[\text{h}] \\ = 810.920 [\text{kJ}]$$

Sumando la energía de los 5 hornos se obtiene un total de 11.417.813,6 kJ.

- Con respecto al transporte, se asume una distancia de 3 metros entre equipos y una velocidad de bombeo de  $2 \text{ m s}^{-1}$ , con lo que se calcula el consumo asociado a uso de bombas:

$$E_{tb} = 62,7[\text{kJ s}^{-1}] \cdot 3[\text{m}] \cdot \frac{1}{2}[\text{s m}^{-1}] = 94,05 [\text{kJ}]$$

Finalmente, sumando la energía calculada para cada operación, se obtiene una energía promedio utilizada por el proceso de 50,2 GJ para la producción de una tonelada de óxidos.

El mayor porcentaje del consumo energético corresponde a la etapa de lixiviación, donde se deben llevar grandes flujos de material ( $670 \text{ t h}^{-1}$ , aproximadamente) a la temperatura de operación de la etapa (desde  $15$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ), seguido de la sección de extracción por solventes, donde se debe mantener la temperatura de operación (rango de  $20$  a  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  según la etapa) de los 24 equipos de mezclador-decantador involucrados.

El consumo energético de las 5 etapas de calcinación es suplido por el combustible que ingresa directamente a los hornos, con un flujo calculado de  $0,28 \text{ [m}^3 \text{ h}^{-1}]$  en total.

Con respecto al transporte de los flujos entre los distintos equipos, se calculan 60 bombas en todo el proceso con una potencia total requerida de  $62,7 \text{ [kJ s}^{-1}]$ , la cual es suplida con energía eléctrica.

Comparando con el consumo energético de la minería del cobre, el cual alcanzó los 28,3 GJ por tonelada de cobre fino producida al año 2015 [63], el consumo de la planta de tierras raras es mayor. Esto dista de lo esperado, ya que se supondría que fuese menor al no requerir etapas de

conminución (trituration y molienda) como en la industria del cobre, las que son exhaustivas en consumo energético (28% del total).

Se sugiere que en futuros trabajos se considere estudiar una integración energética en el proceso, para aprovechar la alta temperatura de efluentes (principalmente de los procesos de calcinación), disminuyendo así la demanda energética total.

Existen consumos energéticos que no están siendo considerados en el balance realizado, donde destaca el consumo eléctrico de los motores destinados a agitación de los distintos equipos (reactores y mezcladores), así como el consumo en transporte de material sólido (correas transportadoras de mineral hacia los reactores de lixiviación y tornillos sin fin para el transporte de oxalatos filtrados hacia los hornos de calcinación).

### 3.5 DIMENSIONAMIENTO DE EQUIPOS

En esta sección se presentan los dimensionamientos de los equipos de las operaciones unitarias descritas en el diagrama de bloques de la Sección 3.2.

Se separa esta sección en equipos principales y equipos secundarios.

#### 3.5.1 Equipos principales

##### 3.5.1.1 Reactor de lixiviación

El proceso de lixiviación se realiza en reactores tipo batch con agitación. El flujo de arcillas a tratar y de mezcla lixivante se muestran en la tabla 24.

Tabla 24: flujos de entrada a etapa de lixiviación.

<i>Compuesto</i>	<b>Flujo másico /t h<sup>-1</sup></b>	<b>Densidad /t m<sup>-3</sup></b>
<i>Arcillas</i>	222,3	2,7
<i>Solución lixivante</i>	444,6	1,03

La ecuación 41 es la ecuación de diseño para un reactor tipo batch.

$$-\frac{dN_{A0}(1-x)}{dt} = r_A \cdot V \quad (\text{e.41})$$

Con esto es posible calcular el volumen requerido para el reactor con los datos de conversión y cinética de la reacción de lixiviación, además de la carga inicial del reactor.

De la literatura se obtuvieron los parámetros de conversión deseada y cinética de reacción para calcular el volumen del reactor. Se tiene un tiempo de residencia de 30 minutos para una extracción de aproximadamente el 80%. Si bien se observa en la figura 43 una cinética bastante rápida para el proceso de lixiviación (alcanzando el máximo aproximadamente luego de 5 minutos), se debe realizar la lixiviación hasta los 30 minutos para asegurar la mayor extracción del elemento de neodimio, la cual llega a su máximo a los 30 minutos [34]. Además se estiman 30 minutos entre batchs según bibliografía para remover el producto, limpiar el reactor y cargar los reactivos [64].

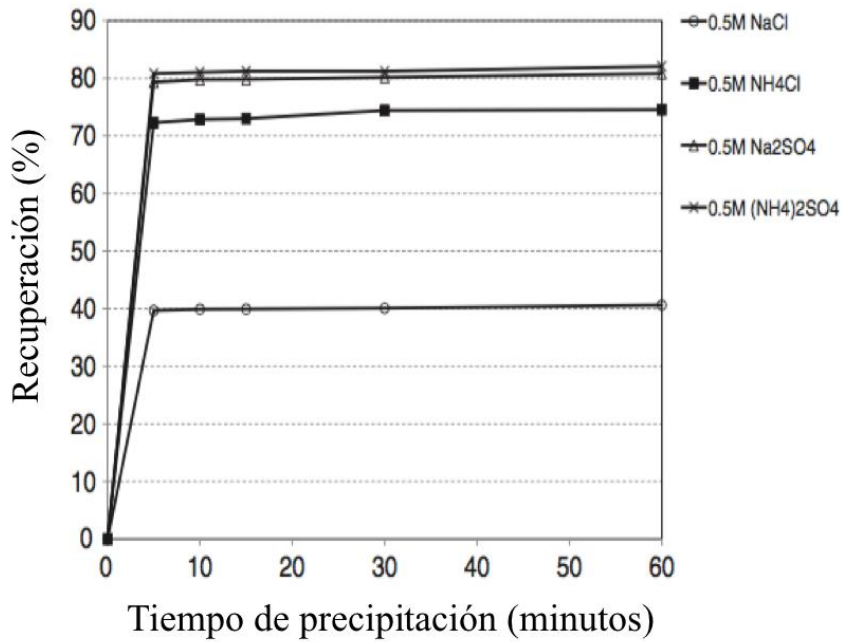


Figura 43: cinética de extracción para proceso de lixiviación de mineral arcilloso [32].

El volumen del reactor tipo batch para lixiviación con un margen de seguridad de un 10%, sería el siguiente:

$$V_{reactor} = 1,1 \cdot \left( \left( \frac{222,3 [t h^{-1}]}{2,7 [t m^{-3}]} + \frac{444,6 [t h^{-1}]}{1,03 [t m^{-3}]} \right) \cdot 1 [h] \right) = 565,4 [m^3]$$

Se recomienda utilizar 2 reactores de lixiviación en paralelo, cada uno de un volumen de 283 m<sup>3</sup>.

### 3.5.1.2 Mezcladores-decantadores

El diseño de los mezcladores-decantadores utilizados tanto en las etapas de extracción por solventes como en las etapas de re-extracción, se realiza considerando el mezclador como una etapa separada del decantador, por lo que se debe dimensionar primero el volumen asociado al mezclador y luego las dimensiones asociadas al decantador (altura de las fases, área transversal y superficie del decantador) [65] [66].

- Mezclador

Para esta sección se debe dimensionar el volumen del mezclador, tal que se cumpla el tiempo de residencia requerido para alcanzar el equilibrio que asume cada etapa de la extracción por solventes.

Agregando un factor de seguridad (f) del 10%, la expresión para calcular el volumen es la mostrada en la ecuación 42.

$$V_m = (V_o [m^3 \text{ min}^{-1}] + V_A [m^3 \text{ min}^{-1}]) \cdot t_r [\text{min}] \cdot f \quad (\text{e.42})$$

Para la primera etapa de extracción por solventes, se reporta en bibliografía que el tiempo que demora en alcanzar el equilibrio es de 10 minutos [58].

Por otro lado, se conocen los flujos volumétricos de orgánico y acuoso alimentados a la etapa (3.4.1.6), por lo que es posible calcular el volumen del mezclador,

$$\rightarrow V_A = V_O = 28,8[m^3 h^{-1}] = 0,48[m^3 min^{-1}]$$

$$\rightarrow V_m = (0,48[m^3 min^{-1}] + 0,48[m^3 min^{-1}]) \cdot 10[min] \cdot 1,1 = 10,56[m^3]$$

Los mezcladores para las etapas siguientes se calculan de la misma forma. Sus dimensiones se presentan en la tabla 25.

Tabla 25: dimensiones mezcladores etapas de extracción por solventes.

<i>Etapas</i>	$F_t/m^3 h^{-1}$	$t_r/min$	Volumen /m <sup>3</sup>
<i>Extracción por solventes 1</i>	57,6	10 [58]	10,6
<i>Re-extracción 1</i>	86,3	5 [59]	7,9
<i>Extracción por solventes 2</i>	61,5	30 [60]	30,8
<i>Re-extracción 2</i>	92,3	30 [60]	46,2

- Decantador

Se diseñan como decantadores gravitacionales horizontales, garantizando que el equipo sea del tamaño suficiente para prevenir excesiva inmersión de la corriente acuosa en la orgánica. Son dimensionados genrealmente para proveer tiempos de retención de 30 a 60 minutos, en función de la viscosidad de las fases [65].

Lo primero que debe hacerse es estudiar la velocidad final de decantación, utilizando la diferencia de densidad de las fases, su viscosidad y la forma y tamaño de la partícula (en esta caso se le llama partícula a la gota de orgánico en acuoso o viceversa según la velocidad calculada). Esta velocidad se calcula con la ley de Stoke mostrada en la ecuación 43 [65].

$$u \left[ \frac{in}{min} \right] = g \cdot \frac{D_p^2(\rho_p - \rho)}{18 \cdot \mu} \quad (e.43)$$

donde “u” corresponde a la velocidad calculada, “Dp” el diámetro de partícula, “ρp” es la densidad de la partícula, “ρ” la densidad del medio y “μ” la viscosidad del medio.

Se calculan 2 velocidades terminales, una asociada a la velocidad de las gotas de acuoso saliendo de la fase orgánica y otra a la velocidad de las gotas de orgánico saliendo de la fase acuosa.

Para mantener una interfase realista en el decantador, es necesario especificar un valor máximo de velocidad de decantación, el cual es de 10 [in min<sup>-1</sup>] según bibliografía [65].

Los parámetros de diseño relevantes en un decantador corresponden a las alturas de las fases, el área superficial y el volumen total. En este caso se utilizará el método de Happel y Jordan para el diseño [65].

Primero se calculan las alturas de cada fase (orgánica y acuosa), con la ecuación 44.

$$h[in] = 0,748 \cdot \frac{\pi \cdot H^2 \cdot L \cdot u}{F_t} \quad (e.44)$$

donde, h es la altura en pulgadas, Ft es el flujo total que ingresa al decantador y u es la velocidad de sedimentación calculada por ley de Stoke, L es el largo del decantador y H es la altura total que se calcula según la ecuación 45 [65].

$$H[ft] = 2,071 \cdot \left( \frac{F_t}{r(u_o + u_a)} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (e.45)$$

Como no se conoce el largo del decantador, se utiliza una razón económica entre H y L, llamada r, la que se muestra en la ecuación 46.

$$r = \frac{L}{H} = 3,4 \quad (e.46)$$

Con la altura de la interfase, es posible calcular el área transversal que utiliza la fase, según la ecuación 47 [65].

$$A_t[ft^2] = [0,748 \cdot \pi \cdot H^2 \cdot L \cdot u/F_t - 1,2 \cdot H] \cdot \pi \cdot H/38,4 \quad (e.47)$$

Y finalmente calcular el volumen del decantador como la suma de las áreas transversales (de fase orgánica, acuosa y mezcla) por el largo del decantador, como muestra la ecuación 48.

$$V = L \cdot \sum A_t \quad (e.48)$$

Para el caso de los decantadores de la etapa de extracción por solventes 1, se realizan los cálculos a continuación según el modelo presentado:

- Velocidades de sedimentación orgánico y acuoso:

Se calculan con la ecuación 27 y los datos de la tabla 26.

Tabla 26: datos agua y queroseno para cálculo de velocidad de sedimentación.

<b>Datos</b>	<b>Valor</b>	<b>Referencia</b>
<i>Aceleración de gravedad</i>	9,8 m s <sup>-2</sup>	[67]
<i>Diámetro de gota queroseno</i>	0,009 m	[68]
<i>Diámetro de gota de agua</i>	0,003 m	[69]
<i>Densidad agua</i>	998 kg m <sup>-3</sup>	[70]
<i>Densidad de queroseno</i>	814 kg m <sup>-3</sup>	[70]
<i>Viscosidad agua</i>	0,001 kg m <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	[70]
<i>Viscosidad del queroseno</i>	0,0019 kg m <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	[70]

$$u_{acuoso} = g \cdot \frac{D_p^2(\rho_p - \rho)}{18 \cdot \mu} = 9,8 \cdot \frac{0,003^2(998 - 814)}{18 \cdot 0,001} = 0,9 [m s^{-1}] (2.126 in min^{-1})$$

$$u_{orgánico} = g \cdot \frac{D_p^2(\rho_p - \rho)}{18 \cdot \mu} = 9,8 \cdot \frac{0,009^2(998 - 814)}{18 \cdot 0,0019} = 4,3 [m s^{-1}] (10.157,5 in min^{-1})$$

Como ambas velocidades superan la velocidad máxima de diseño establecida, se utiliza el valor de 10 [in min<sup>-1</sup>] para ambos casos.

- Cálculo altura:

Para esto se requiere primero calcular los flujos volumétricos de orgánico y acuoso que ingresan al decantador, lo que se obtiene de la sección de balance de masa (3.4.1.6). El valor del flujo volumétrico de acuoso es igual al de flujo orgánico, ya que están en razón 1:1 en esta etapa,

$$\rightarrow F_t = F_a + F_o = 2 \cdot 28,8[m^3 h^{-1}] = 57,6[m^3 h^{-1}]$$

Como se requiere en gal min<sup>-1</sup>, se hace un cambio de unidades:

$$\rightarrow F_t = 253,6[gal \text{ min}^{-1}]$$

Luego:

$$H[ft] = 2,071 \cdot \left( \frac{253,6}{3,4 \cdot (10 + 10)} \right)^{\frac{1}{2}} = 4,0 [ft]$$

- Alturas de fase orgánica y acuosa:

$$h_{acuoso} = 0,748 \cdot \frac{\pi \cdot H^2 \cdot H \cdot r \cdot u}{F_t} = 20,15[in]$$

Como la velocidad de sedimentación del acuoso y la velocidad de sedimentación del orgánico son iguales, la altura de la fase acuosa y de la fase orgánica es igual.

- Área transversal de fase orgánica y acuosa:

$$A_t = \left[ 0,748 \cdot \pi \cdot H^2 \cdot H \cdot r \cdot \frac{u}{F_t} - 1,2 \cdot H \right] \cdot \pi \cdot \frac{H}{38,4} = 5,02[ft^2]$$

Al igual que en el caso anterior, las áreas transversales de la fase orgánica y acuosa son iguales.

- Altura y área transversal de la interfase:

La altura se calcula restando las alturas de la fase orgánica y de la fase acuosa a la altura total:

$$h_{interfase} = 4,0[ft] \cdot 12[in \text{ ft}^{-1}] - 20,15[in] - 20,15[in] = 7,7 [in]$$

Y para calcular el área, se debe calcular el ancho del sedimentador, desde las áreas de las fases calculadas anteriormente,

$$Area = alto \cdot ancho \rightarrow ancho = 2,99[ft]$$

$$A_t = 2,99[ft] \cdot 7,7[in] \cdot \frac{[ft]}{12[in]} = 1,92[ft^2]$$

- Volumen de sedimentador:

Primero se calcula el largo:  $L = r \cdot H = 3,4 \cdot 4,0[ft] = 13,6 [ft]$

Con lo que es posible calcular el volumen del decantador, según:

$$V = (A_{t \text{ organico}} + A_{t \text{ acuoso}} + A_{t \text{ interfase}}) \cdot L = 162,7[ft^3] = 4,6[m^3]$$

Para las otras etapas de extracción por solventes y re-extracción, se debe tener en consideración que todas corresponden a sistemas agua-queroseno, por lo que se utiliza el mismo método, y se obtienen los resultados entregados en la tabla 27.

Tabla 27: dimensiones decantadores.

<b><i>Etapas</i></b>	<b>Altura /m</b>	<b>Largo /m</b>	<b>Volumen /m<sup>3</sup></b>
<i>Extracción por solventes 1</i>	1,22	4,15	4,6
<i>Re-extracción 1</i>	1,49	5,07	8,5
<i>Extracción por solventes 2</i>	1,26	4,29	5,1
<i>Re-extracción 2</i>	1,54	5,25	9,35

### 3.5.1.3 Reactores precipitación

Se precipitan los elementos de tierra rara en forma de oxalatos al agregar ácido oxálico en 10% de exceso a la solución enriquecida proveniente de la etapa de lixiviación. La reacción 11 corresponde a la de precipitación [53].



En la figura 44 se puede observar el efecto del pH en la recuperación y pureza del precipitado, alcanzando una recuperación de un 94% promedio y 93% de pureza al utilizar un pH en el rango 1,7-2. Las impurezas presentes en el precipitado, corresponden a oxalatos de aluminio, calcio, hierro y magnesio. Si se aumenta el pH, disminuye la pureza ya que co-precipitan impurezas en forma de hidróxidos.

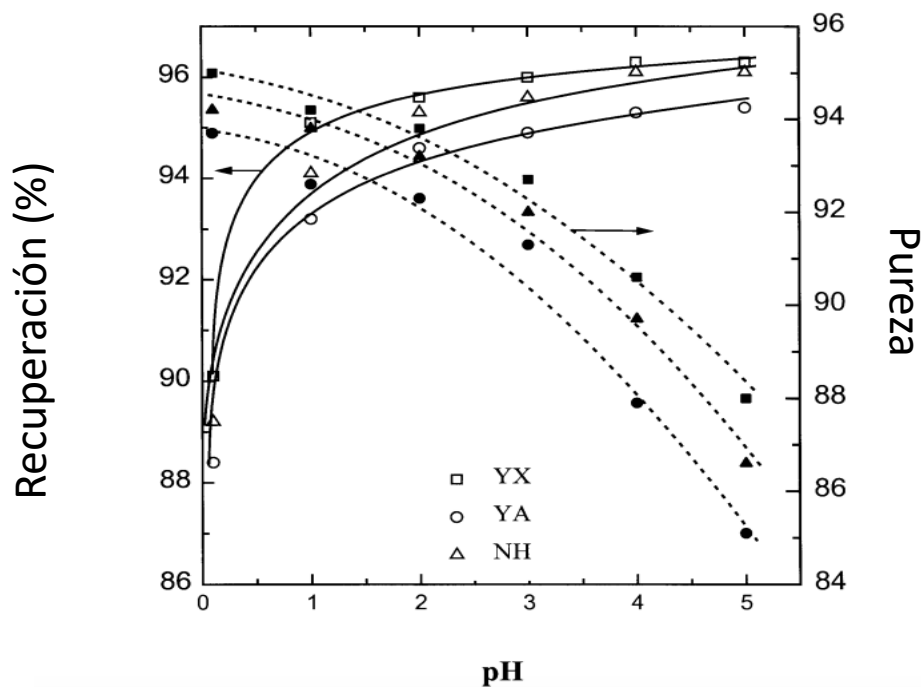


Figura 44: recuperación y pureza de precipitados de tierras raras vs. pH (YX, YA y NH corresponden a 3 muestras de distinta composición de TR) [53].

La cinética de la reacción de precipitación se puede observar en la figura 45.

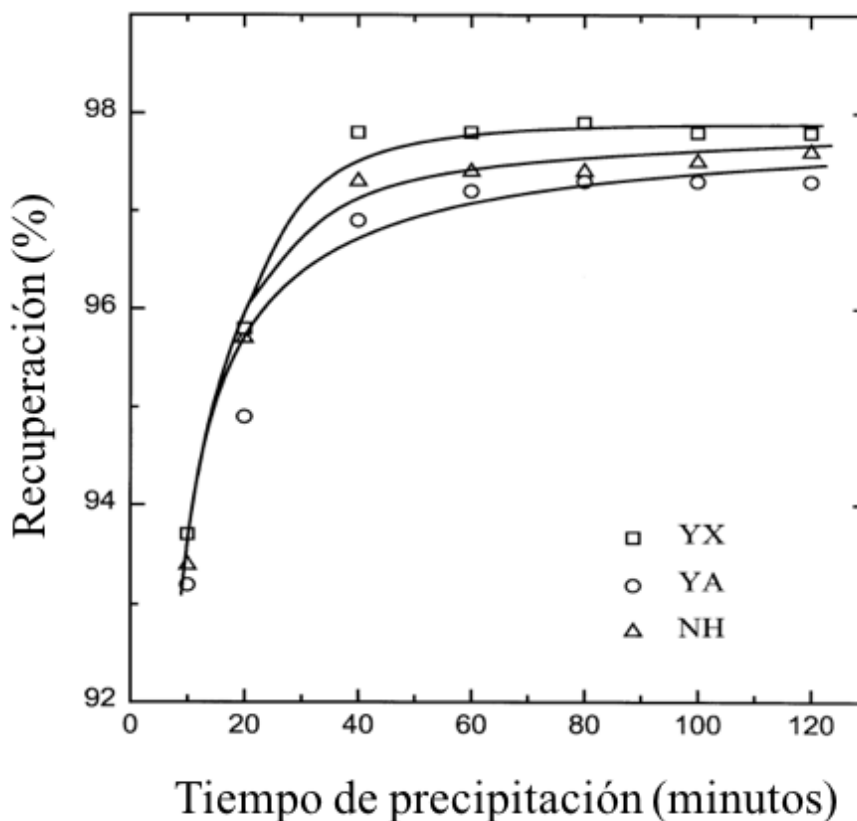


Figura 45: cinética de reacción de precipitación de oxalatos de tierras raras (YX, YA y NH corresponden a 3 muestras de distinta composición de TR) [53].

Se observa que aproximadamente a los 40 minutos se alcanza el máximo de recuperación de tierras raras, con un 97% promedio, manteniendo un pH 2.

Se obtiene desde el proceso de lixiviación un flujo másico de 444,87 [t h<sup>-1</sup>], el cual contiene 0,11% en peso de elementos de tierras raras en solución. El flujo volumétrico se calcula ponderando las densidades de los compuestos de la solución enriquecida.

$$\begin{aligned} \text{Flujo} &= (1,95[t\ m^{-3}])^{-1} \cdot 26,73[t_{(NH_4)_2SO_4}\ h^{-1}] + (1[t\ m^{-3}])^{-1} \cdot 417,05[t_{H_2O}\ h^{-1}] \\ &= 430,76[m^3\ h^{-1}] \end{aligned}$$

Se calcula la cantidad de ácido oxálico requerido para precipitar los elementos de tierras raras desde la solución, con un 10% de exceso:

$$F_{ao} = 1,1 \cdot PM_{ao} \cdot \frac{3}{2} \cdot moles_{TR} [mol\ h^{-1}] \cdot 10^{-6} = 0,61[t\ h^{-1}]$$

Se dimensiona el equipo de precipitación, como un reactor de flujo continuo (CSTR), con un tiempo de residencia de 40 minutos según bibliografía [53].

$$\begin{aligned} V_{precipitación} &= t_r \cdot F_v = 40\ min \cdot \frac{1}{60} [h\ min^{-1}] \cdot \left( 430,76[m^3\ h^{-1}] + \frac{0,61[t\ h^{-1}]}{1,9[t\ m^{-3}]} \right) \\ &= 287,4 [m^3] \end{aligned}$$

Igual que en los casos anteriores, se agrega un factor de seguridad de un 10% al volumen calculado, por lo que el volumen de la unidad de precipitación sería de 316 m<sup>3</sup>.



Se incluyen 5 etapas de precipitación en total en el proceso, y el dimensionamiento de los equipos se realiza de forma análoga a la presentada en esta sección, entregando los resultados de la tabla 28.

Tabla 28: dimensionamiento reactores de precipitación.

<i>Unidad de precipitación</i>	<b>Flujo de entrada/t h<sup>-1</sup></b>	<b>Flujo volumétrico /m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup></b>	<b>Flujo de ácido oxálico /t h<sup>-1</sup></b>	<b>Volúmen calculado /m<sup>3</sup></b>	<b>Volúmen con margen de seguridad /m<sup>3</sup></b>
1	444,87	430,76	0,61	287,4	316
2	29,04	28,9	0,16	19,3	21,3
3	86,1	71,75	0,454	48	52,8
4	30,98	30,88	0,14	20,64	22,7
5	61,77	61,7	0,09	41,16	45,3

#### 3.5.1.4 Hornos de calcinación

Se realiza una calcinación a 900 °C para descomponer los oxalatos de elementos de tierras raras en los óxidos respectivos.

Para esta etapa se opta por los hornos de tipo rotatorios, que cumplen con los requisitos técnicos de la etapa (para más detalle, ver Sección 3.3.4).

Con el objetivo de dimensionar un horno rotativo, es necesario determinar [47]:

- Velocidad de alimentación del material.
- Velocidad de desplazamiento del material en el horno.
- Volumen del horno ocupado por el material.
- Velocidad de rotación del horno.
- Pendiente del horno.

La velocidad de alimentación esta dada por la masa de material que ingresa al horno por hora y se designa con la letra “G” y se mide en kg h<sup>-1</sup>.

La velocidad de desplazamiento del material dentro del horno es medida desde que el material ingresa al horno hasta su salida. Se designa con la letra “V” y se mide en m h<sup>-1</sup>. Se debe hacer notar que a una mayor velocidad de desplazamiento, menor es el tiempo de residencia del material en el interior del horno.

El volumen de material dentro del horno debe ser muy inferior al volumen del horno, con valores típicos de retención ( $R = \text{Volumen de material} / \text{Volumen del horno}$ ) de entre 0,03 y 0,12.

La velocidad de rotación es generalmente lenta (velocidades inferiores a 5 rpm). Se mide en revoluciones por minuto (rpm) y se designa con la letra “N”.

La pendiente del horno se mide como la relación entre la diferencia de alturas entre los extremos del horno y la longitud del horno. Se designa con la letra “S” y se mide en m/m.

En la figura 46 se muestran las variables de dimensionamiento de un horno rotatorio detalladas anteriormente. También se señala  $t$  [min], que corresponde al tiempo de permanencia del material dentro del horno, denominado como “tiempo de paso”.

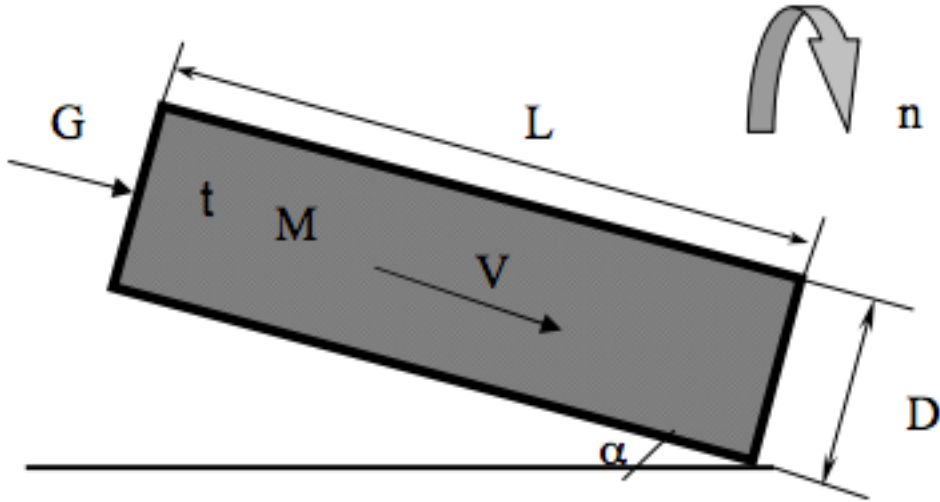


Figura 46: variables de dimensionamiento de un horno rotativo.

El tiempo de paso se calcula con la ecuación 49 [47].

$$t[\text{min}] = \frac{0,19 \cdot L[\text{m}]}{N[\text{rpm}] \cdot D[\text{m}] \cdot S[\text{m m}^{-1}]} \quad (\text{e.49})$$

donde:

$D$  [m] : diámetro interno del horno.

$L$  [m] : largo del horno.

Por otro lado se calcula el volumen de horno, con la expresión de retención definida previamente y mostrada en la ecuación 50.

$$R = \frac{V_p}{V_h} \rightarrow V_h = \frac{V_p}{R} \quad (\text{e.50})$$

Para determinar los parámetros de largo y diámetro interno del horno, se utiliza la relación mostrada en la ecuación 51, asumiendo que el horno presenta un volumen con forma de cilindro [47].

$$\frac{D}{L} = 0,03 \quad (\text{e.51})$$

El tiempo de paso se puede calcular también si se conocen la masa de material al interior del horno y la velocidad de alimentación al horno, por la ecuación 52.

$$t[\text{min}] = \frac{60 \cdot M[\text{kg}]}{G[\text{kg h}^{-1}]} \quad (\text{e.52})$$

Calculando el tiempo de paso con la ecuación 52, se puede calcular la velocidad de rotación con la ecuación 53, suponiendo una pendiente del horno (calculable en base al largo del horno y un ángulo máximo de 10° respecto a la horizontal):

$$N[rpm] = \frac{0,19 \cdot L[m]}{t[min] \cdot D[m] \cdot S[m \cdot m^{-1}]} \quad (e.53)$$

Con los datos de balances de masa la etapa de calcinación 1, es posible dimensionar el horno a utilizar, de la siguiente forma:

$$\rightarrow F_g = 1,43 [t \cdot h^{-1}]$$

$$\rightarrow G = 1.430 [kg \cdot h^{-1}]$$

Se tiene un tiempo de paso fijado para asegurar la descomposición térmica de los oxalatos, de 1 hora a 900 °C. Sin embargo, el horno rotativo no presenta una temperatura fija a lo largo del interior del horno, con un perfil típico descrito en la figura 47.

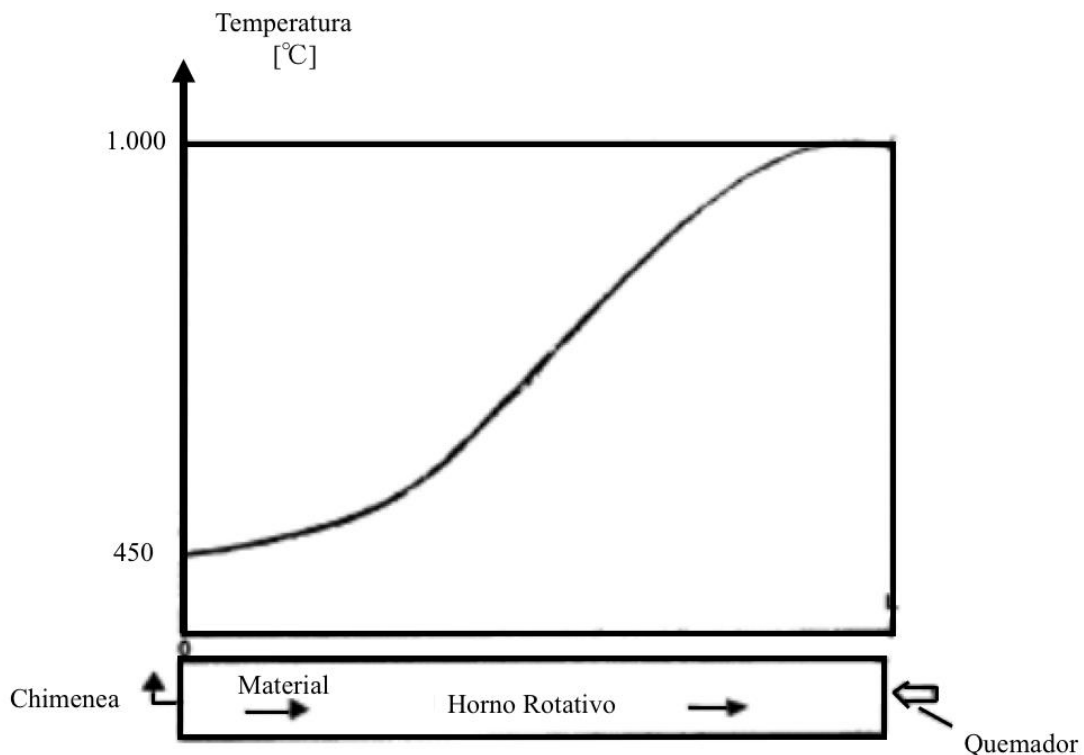


Figura 47: perfil de temperaturas de un horno rotativo [47].

Se puede observar que el material alcanza los 900 °C luego de recorrer aproximadamente 4/5 del largo total del horno. A partir de esto se decidió que para cumplir el requisito de permanecer una hora a la temperatura de calcinación, se debe tener un tiempo de paso de 5 h, lo que equivale a 300 minutos.

Con esto se pueden calcular los kilogramos de material al interior del horno, utilizando la ecuación 54.

$$M[kg] = \frac{t[min] \cdot G[kg h^{-1}]}{60} = \frac{300 [min] \cdot 1.430[kg h^{-1}]}{60} \rightarrow M[kg] = 7.150[kg] \quad (e.54)$$

Luego, utilizando la densidad de la mezcla de oxalatos (promedio aproximado), se calcula el volumen utilizado por el material dentro del horno con la ecuación 55.

$$V_p = \frac{M[kg]}{\rho[kg m^{-3}]} = \frac{7.150}{2.300} [m^3] = 3,1 [m^3] \quad (e.55)$$

Y utilizando la razón de retención mínima (para mayor eficiencia del proceso):

$$R = 0,03 = \frac{V_p}{V_h} \rightarrow V_h = \frac{V_p}{R} = \frac{3,1}{0,03} [m^3] = 103,3 [m^3]$$

Como se utiliza la razón de retención mínima, no se agrega un margen de seguridad al volumen calculado.

Para calcular el diámetro y el largo del horno, se supone un horno con forma cilíndrica, y se utiliza la ecuación 56.

$$V = \pi \cdot \left(\frac{D}{2}\right)^2 \cdot L \quad (e.56)$$

Con la relación de diámetro/largo de la ecuación 35, se obtiene la ecuación 57.

$$V = \pi \cdot \left(\frac{D}{2}\right)^2 \cdot \frac{D}{0,03} \quad (e.57)$$

Despejando para el diámetro, se obtiene un valor de:  $D = 1,6[m]$  y se calcula un valor de largo:  $L = 54 m$ .

Asumiendo un ángulo de inclinación de  $10^\circ$ , se calcula una pendiente de:  $N = 0,17 m/m$ , se puede calcular a partir de la ecuación 53 la velocidad de rotación como se muestra a continuación:

$$N[rpm] = \frac{0,19 \cdot 54[m]}{300[min] \cdot 1,6[m] \cdot 0,17[m m^{-1}]} = 0,13 [r.p.m.]$$

El cálculo de los 4 hornos restantes se realiza de igual forma mostrada en esta sección, entregando los resultados de la tabla 29.

Tabla 29: dimensiones hornos de calcinación.

Horno	Flujo de entrada /t h <sup>-1</sup>	Volumen de horno /m <sup>3</sup>	Largo /m	Diámetro interno /m	Flujo de combustible /m <sup>3</sup> h <sup>-1</sup>
1	1,43	113,6	54	1,6	0,11
2	0,39	28,4	34,3	1,03	0,04
3	1,04	75,4	47,4	1,42	0,08
4	0,31	22,2	31,5	0,95	0,03
5	0,22	15,7	28	0,84	0,02

### 3.5.2 Equipos secundarios

#### 3.5.2.1 Mezcladores

Se requieren 2 mezcladores en el proceso, ambos tienen la misma función, disolver los óxidos de tierras raras en soluciones ácidas para ingresar a las etapas de extracción por solventes.

El primer mezclador recibe los óxidos de tierras raras generados en la primera calcinación y busca crear una solución 0,1 M de HCl. Desde el balance de masa se obtiene el valor de flujo de óxidos que ingresa a la etapa y el flujo de solución ácida que debe ingresar,

$$\rightarrow F_{10} = 0,58[t_{OTR} h^{-1}]$$

$$\rightarrow F_{11} = 28,9[t h^{-1}], \text{ solución } 0,1 \text{ M de HCl.}$$

Tabla 30: datos solución de ácido clorhídrico para etapa de extracción.

Compuesto	Flujo másico /t h <sup>-1</sup>	Densidad /t m <sup>-3</sup>
Agua	28,8	1
Ácido clorhídrico	0,1	1,17 [71]

Teniendo en cuenta las densidades de los compuestos de la solución (tabla 30), se calcula un flujo volumétrico de 28,9 [m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>]. Utilizando un factor de seguridad del 10%, se requiere un mezclador con un volumen:

$$V_{\text{mezclador } 1} = Q \cdot t_{\text{residencia}} \cdot f = 28,9[m^3 h^{-1}] \cdot 1[h] \cdot 1,1 = 31,8[m^3]$$

El segundo mezclador se calcula de igual forma, obteniéndose un volumen igual a:

$$V_{\text{mezclador } 2} = Q \cdot t_{\text{residencia}} \cdot f = 30,9[m^3 h^{-1}] \cdot 1[h] \cdot 1,1 = 33,9[m^3]$$

#### 3.5.2.2 Filtros

Se realiza una filtración para recuperar los oxalatos precipitados desde la solución lixiviada y eliminar el exceso de agua. Se eligen para esta operación, filtros del tipo horizontal rotatorio de vacío para asegurar la continuidad del proceso.

El parámetro característico de un filtro es el área de filtración, la que se calcula con la ecuación 58 [73].

$$\frac{M_c}{A} = \frac{\left( \frac{2 \cdot C \cdot \alpha \cdot \Delta P \cdot (g_c) \cdot f \cdot n}{\mu} + (n \cdot R_m)^2 \right)^{\frac{1}{2}} - n \cdot R_m}{\alpha} \quad (\text{e.58})$$

donde:

$M_c$  = velocidad de producción de sólidos /lb s<sup>-1</sup>

$A$  = área total del filtro continuo /ft<sup>2</sup>

$C$  = masa de partículas depositadas en el filtro por unidad de volumen de filtrado /lb ft<sup>-3</sup>

$\alpha$  = resistencia específica de torta /ft lb<sup>-1</sup>

$\Delta P$  = presión de operación del filtro rotatorio.

$g_c$  = constante de valor 32,174.

$R_m$  = resistencia del medio filtrante /ft<sup>-1</sup>

$\mu$  = viscosidad del filtrado a la temperatura de operación del filtro /lb ft<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>

$f$  = fracción del filtro utilizado para la filtración del licor madre.

$n$  = velocidad de giro del filtro /s<sup>-1</sup>

Los valores de “f” y “n”, son datos de diseño para filtros horizontales de vacío, con valores de  $f=1/3$  y  $n = 1/180$  [s<sup>-1</sup>].

La resistencia del medio filtrante ( $R_m$ ) y la resistencia específica de la torta se obtienen desde bibliografía, en función de la presión a utilizar.

Se escoge una presión de operación de 15 mmHg (1.061,2 lb ft<sup>-2</sup>), ya que es un nivel medio de operación y es un valor típico de bombas comerciales. Con esto se obtienen valores de resistencias de :  $\alpha= 2,37 \cdot 10^9$  ft lb<sup>-1</sup> y  $R_m = 4,55 \cdot 10^9$  ft<sup>-1</sup> [73].

Para el caso del primer filtro, la masa de partículas depositadas en el filtro es de 0,193 lb ft<sup>-3</sup>, mientras que la velocidad de producción de sólidos es de 0,876 lb s<sup>-1</sup>.

La viscosidad de la solución es principalmente alterada por la concentración de sulfato de amonio, entregando un valor de  $\mu=9,02 \cdot 10^{-4}$  ft lb<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> [72].

Con estos datos ya es posible calcular el área de filtración:

$$A = 773,6 \text{ ft}^2 = 71,8 \text{ m}^2$$

Ahora se debe calcular el diámetro del filtro con la ecuación 59.

$$A = \pi \cdot (r^2 - r_i^2) \rightarrow r^2 = \left(\frac{A}{\pi}\right) + r_i^2 \quad (\text{e.59})$$

donde r corresponde al radio externo y  $r_i$  al radio interno.

Se asigna al radio interno un valor de  $r_i = 0,61$  m, por dato de fabricantes [73], con lo que queda:

$$r = 4,82 \text{ [m]} \rightarrow D = 9,64 \text{ [m]}$$

Para las otras etapas de filtrado, se realiza el mismo cálculo mostrado en esta sección, entregando los valores reportados en la tabla 31.

Tabla 31: dimensiones calculadas para las etapas de filtración.

<b>Filtración</b>	<b>C /lb ft<sup>-3</sup></b>	<b>M<sub>c</sub> /lb s<sup>-1</sup></b>	<b>A /m<sup>2</sup></b>	<b>D /m</b>
1	0,19	0,88	71,81	9,64
2	0,87	0,24	10,2	3,8
3	1,12	0,64	21,44	5,4
4	0,69	0,21	11,04	3,94
5	0,18	0,11	20,56	5,26

### 3.5.2.3 Bombas

Para dimensionar las bombas se utiliza la ecuación 60 de balance de energía mecánico.

$$\frac{P_e}{\rho_f \cdot g} + \frac{v_e^2}{2 \cdot g} + h_e + H_{ev} = \frac{P_s}{\rho_f \cdot g} + \frac{v_s^2}{2 \cdot g} + h_s + \Delta H \quad (e.60)$$

donde  $P_i$  [Pa] es la presión,  $v_i$  [ $m \cdot s^{-1}$ ] la velocidad,  $h_i$  [m] es la altura, ya sea de entrada o salida del fluido,  $\rho_f$  [ $kg \cdot m^{-3}$ ] la densidad del fluido y  $g$  [ $m \cdot s^{-2}$ ] la aceleración de la gravedad. La suma de energía mecánica en la entrada se denomina  $H_e$  [m] y la salida  $H_s$  [m].

$H_{ev}$  [m] corresponde a la altura de elevación y el término de  $\Delta H$ [m] está asociado a las pérdidas por roce con la tubería o singularidades de la misma y se calcula según la ecuación 61.

$$\rightarrow \Delta H [m] = \sum f \cdot \frac{L}{D} \cdot \frac{v^2}{2 \cdot g} + \sum k_v \cdot \frac{v^2}{2 \cdot g} \quad (e.61)$$

Aquí  $f$  es el coeficiente de fricción de Darcy,  $L$ [m] y  $D$ [m] el largo y diámetro de la tubería respectivamente, y  $k_v$  el coeficiente de singularidad.

En el caso de  $f$ , dependiendo del valor del número de Reynolds del fluido, se estima de la siguiente manera [74]:

$$\text{Si } Re < 4.000 \rightarrow f = \frac{64}{Re}, \text{ en otro caso, } Re > 4.000 \rightarrow \frac{1}{\sqrt{f}} = -1,8 \cdot \log\left(\frac{6,9}{Re} + \frac{\left(\frac{\varepsilon}{D}\right)^{1,11}}{3,7}\right)$$

Se define utilizar tuberías de acero que tienen un coeficiente de rugosidad  $\varepsilon = 4,5 \cdot 10^{-5}$  [m] [75].

La potencia asociada a cada equipo se calcula según la ecuación 62.

$$P_t = \frac{F \cdot g \cdot H_{ev}}{\eta} \quad (e.62)$$

Con  $\eta$  la eficiencia del equipo. Para estimar la potencia de las bombas se toman los siguientes supuestos:

- La eficiencia tiene un valor de  $\eta = 0,6$  para todos los equipos [76].
- Se desprecian las pérdidas asociadas a singularidades.
- La densidad se mantiene constante.
- La distancia entre cada equipo será de 3 [m].

Se muestra por ejemplo el cálculo de la potencia requerida para la primera bomba. Esta bomba permite el desplazamiento del líquido lixivante desde un mezclador destinado a su elaboración hasta los reactores de lixiviación. Las propiedades del fluido se muestran en la tabla 32.

Tabla 32: propiedades del fluido.

Densidad / $kg \cdot m^{-3}$	Viscosidad /Pas	Flujo másico / $kg \cdot s^{-1}$	Velocidad / $m \cdot s^{-1}$
998	0,001	123,5	2

Se calculan  $H_e$  [m] y  $H_s$  [m] y se pone por ejemplo  $H_e$  [m].

$$\rightarrow H_E = \frac{P_e}{\rho_f \cdot g} + \frac{v_e^2}{2 \cdot g} + h_e = \frac{10.1325}{998 \cdot 9,8} + \frac{0^2}{2 \cdot 9,8} + 0 = 10,36[m]$$

Los resultados se muestran en la tabla 33.

Tabla 33: cálculo de energía de entrada y salida.

	Pi /Pa	Vi /m s <sup>-1</sup>	hi /m	Hi /m
Entrada	101.325	0	0	10,36
Salida	101.325	2	1,96	17,96
Total Hs-He [m]				7,6

Para estimar el valor de  $\Delta H$ [m], se obtiene el diámetro, el N° de Re y se fija el largo de tubería considerando una distancia de 3 m desde el mezclador, junto con el valor de  $h_s = 7,4$ , implican  $L=3$  [m] +  $7,4$  [m]= $10,4$ [m].

$$\rightarrow D = \sqrt{\frac{4 \cdot F}{v_c \cdot \pi \cdot \rho_c}} = \sqrt{\frac{4 \cdot 123,5[kg \text{ s}^{-1}]}{2[m \text{ s}^{-1}] \cdot \pi \cdot 998[kg \text{ m}^{-3}]} = 0,28$$

$$\rightarrow Re = \frac{\rho \cdot v \cdot D}{\mu} = \frac{998 \cdot 2 \cdot 0,28}{0,001} = 56 \cdot 10^4$$

Ya que  $Re > 4.000$   $\frac{1}{\sqrt{f}} = -1,8 \cdot \log\left(\frac{6,9}{Re} + \frac{\frac{\varepsilon}{D}}{3,7}\right)^{1,11} \rightarrow f = 2,8 \cdot 10^{-3}$

$$\rightarrow \sum f \cdot \frac{L}{D} \cdot \frac{v^2}{2 \cdot g} = 2,8 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{10,4}{0,28} \cdot \frac{4}{2 \cdot 9,8} = 0,01 [m]$$

Así,  $H_{ev}[m] = H_s - H_e + \Delta H = 17,96 - 10,36 + 0,01 = 7,61 [m]$  . Luego, la potencia requerida de la bomba es igual a:

$$\rightarrow P_t = \frac{F \cdot g \cdot H_{ev}}{\eta} = \frac{123,5 \cdot 9,8 \cdot 7,61}{0,6} = 15,35 \left[\frac{kJ}{s}\right] = 20,6[hp]$$

Se requieren 2 más de estas bombas para trasladar el líquido de lixiviación desde el reactor de lixiviación hasta las unidades de precipitación y filtrado.

El cálculo de la potencia requerida por las bombas restantes es similar a lo mostrado en esta sección y se encuentra en la Sección 7.4.2 de Anexos. La tabla 34 resume la potencia para cada bomba.

Tabla 34: potencia de equipos.

Equipo	P <sub>t</sub> /kJ s <sup>-1</sup>	Cantidad
Bomba 01	15,35	3
Bomba 02	0,86	8
Bomba 03	0,18	10
Bomba 04	0,25	6
Bomba 05	0,19	15
Bomba 06	0,20	18

Para el total de los equipos (60 bombas) se requiere una potencia de  $62,7 \text{ kJ s}^{-1}$ .



## **4 VARIABLES Y PARÁMETROS DE LA PLANTA REQUERIDOS PARA REALIZAR UN EIA**

---

La Ley 19.300, en su artículo 1, dicta que el “*derecho a vivir en un medio ambiente libre de contaminación, la protección del medio ambiente, la preservación de la naturaleza y la conservación del patrimonio ambiental se regularán por las disposiciones de esta ley, sin perjuicio de lo que otras normas legales establezcan sobre la materia*” [77].

Según lo indicado por la Ley 19.300 sobre bases generales del medio ambiente, en su artículo 10 literal i), “*los proyectos de desarrollo minero, incluidos los de carbón, petróleo y gas, comprendiendo las prospecciones, explotaciones, plantas procesadoras y disposición de residuos y estériles, así como la extracción industrial de áridos, turba o greda, son susceptibles de causar impacto ambiental, en cualesquiera de sus fases, por lo que deberán someterse al sistema de evaluación de impacto ambiental*” [77].

Dado esto, y considerando las características del proyecto en estudio (extracción y procesamiento de minerales de tierras raras) y lo indicado por el Servicio de Evaluación de Impacto Ambiental (SEIA) en el DS N°40, se debe realizar un estudio de impacto ambiental (EIA), según dicta el título II, en sus artículos 5 (riesgo para la salud de la población) y 6 (efecto adverso significativo sobre recursos naturales renovables) [78].

### **4.1 IDENTIFICACIÓN DE FUENTES DE CONTAMINACIÓN EN LA CONSTRUCCIÓN Y OPERACIÓN DE LA PLANTA**

Se han identificado las fuentes de contaminación en las etapas de construcción y operación de la planta, descritas en las siguientes secciones.

#### **4.1.1 Fuentes de contaminación en la etapa de construcción**

Para la etapa de construcción del proyecto, se consideraron como variables para la EIA las emisiones de material particulado y gases producto de las actividades del proyecto. Las principales actividades asociadas a estas emisiones son las siguientes [79]:

- **Escarpe:** se refiere a la generación de material particulado al escarpe y nivelación del terreno, con la finalidad de prepararlo para la construcción de las obras.
- **Excavaciones:** generación de material particulado debido a las excavaciones realizadas para extracción del mineral (uso de excavadora/retroexcavadora) con la finalidad de nivelar el terreno para la etapa de construcción y la extracción de mineral en la fase de operación. Se incluye además la emisión por extracción de material estéril, el cual no cuenta con minerales aprovechables por lo que se traslada directamente a zonas de disposición.
- **Transporte de material:** hace referencia a la emisión de material particulado debido a la carga y descarga de material hacia los camiones y sitios de disposición interior de la planta.
- **Acopio de material:** generación de material particulado debido a la erosión de material en pilas o acopios.

- Tránsito de vehículos: generación de material particulado debido al tránsito de camiones, buses y camionetas en la zona del proyecto, tanto por caminos pavimentados como no pavimentados. Existe además emisión de gases (CO, HC, SO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub>) y material particulado debido a la combustión interna de los motores de la maquinaria utilizada en la construcción del proyecto.

#### **4.1.2 Fuentes de contaminación durante la operación de la planta**

##### **4.1.2.1 Emisiones de gases contaminantes**

Existen 5 líneas de salida de emisiones gaseosas desde los equipos de calcinación, las cuales contienen una composición de gases con potencial impacto negativo en la zona donde se instale la planta. Los principales gases a estudiar corresponden a:

- Monóxido de carbono (CO): gas incoloro no irritante sin olor o sabor. Tiene un promedio de permanencia en la atmósfera de 2 meses aproximados. Con respecto a sus efectos sobre la salud de las personas, respirar niveles altos de monóxido de carbono puede ser fatal e inducir aborto en mujeres embarazadas. Respirar niveles de monóxido de carbono más bajos puede causar daño permanente del corazón y el cerebro. El monóxido de carbono puede causar más daño si la persona sufre de enfermedad del corazón o del pulmón [80].
- Dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>): gas incoloro e inodoro con un importante rol en los procesos vitales de plantas y animales. Es un asfixiante simple que en elevadas concentraciones (sobre 30.000 ppm) desplaza al oxígeno y puede causar dolor de cabeza, mareos, somnolencia, y problemas respiratorios. Su concentración habitual varía entre los 300 y 400 ppm, pudiendo alcanzar en zonas urbanas valores de hasta 500 ppm [81]. Es uno de los principales responsables del calentamiento global, debido a las alzas de temperatura que genera un exceso de este gas (se ha registrado un aumento sustancial y acelerado durante los últimos 160 años), pudiendo producir potencialmente derretimiento de placas de hielo de polos, lo que implicaría diversos problemas ambientales (como inundaciones) [82].

##### **4.1.2.2 Emisiones de residuos líquidos (RILes)**

Como se mencionó en la Sección 3.4.2, el proceso es sumamente demandante de recursos hídricos (agua), para sus operaciones de lixiviación y extracción por solventes. Debido a esto, se generan residuos líquidos (RILes) los cuales deben ser analizados para evaluar si se requiere un pretratamiento de estos o si pueden ser derivados directamente a aguas marinas o superficiales. Se debe tener en cuenta tanto la composición como el pH y la temperatura del efluente.

Entre los principales componentes de los RILes producidos, se encuentran:

- Ácido oxálico: según estudios del instituto de análisis de seguridad global (IAGS según sus siglas en inglés), el ácido oxálico es venenoso y potencialmente fatal si se ingiere. También es corrosivo y causa irritación severa y quemaduras en la piel, los ojos y el tracto respiratorio, es dañino si se inhala o se absorbe a través de la piel, y puede causar daño renal [83].
- Sulfato de amonio: en agua, forma una solución incolora. Al disolverse, genera una reacción ácida y es fuertemente corrosivo. Reacciona con bases fuertes con emisión de vapores de amoníaco (tiene riesgo tóxico para los peces). La sustancia irrita la piel e

ingresa al organismo por la vía inhalatoria e ingestiva irritando el tracto respiratorio y digestivo. Puede generar ardor de garganta, tos, deficiencia respiratorio, inflamación e irritación de ojos, vómito y diarrea. Puede ser dañino para el ganado y la fauna si es ingerido. Con respecto a su toxicidad ambiental, no es persistente ni acumulativo [84].

- **Aluminio:** no corresponde a una sustancia o mezcla peligrosa. No está asociado con ningún efecto negativo conocido para la salud de los seres humanos. Su inhalación como polvo puede resultar irritante. No se prevén acontecimientos adversos por contacto con la piel, ojos o ingestión [85].
- **Manganeso:** metal que ocurre naturalmente y que se encuentra en muchos tipos de rocas. Existe naturalmente en ríos, lagunas y en agua subterránea. Plantas acuáticas pueden incorporar un poco de manganeso del agua y así concentrarlo. Una exposición a niveles altos de manganeso por un largo período (meses e incluso años), pueden generar perturbaciones mentales y emocionales, así como movimientos lentos y falta de coordinación. La exposición a altos niveles de manganeso en el aire puede afectar la habilidad motora así como la inmovilidad de miembros [86].
- **Cloruros:** es un micronutriente esencial para los cultivos en pequeñas cantidades. En altas concentraciones (sobre 350 ppm), pueden causar problemas de toxicidad y resultar en reducción de rendimiento en la fotosíntesis de plantas. Puede generar necrosis en los márgenes de las hojas [87].

#### **4.1.2.3 Residuos sólidos (RISes)**

Los residuos sólidos del proceso provienen de la sección de lixiviación, donde se elimina el mineral arcilloso con baja concentración de elementos de tierras raras (0,02% en peso, aproximadamente). Como ocurre un intercambio iónico entre estos elementos y el agente lixivante (sulfato de amonio) se debe analizar el contenido del efluente para verificar que no generen un impacto negativo al devolver las tierras arcillosas a su ubicación original (asociado principalmente a un aumento de pH de las tierras).

#### **4.1.2.4 Nivel de ruido**

El ruido emitido por los equipos de la planta puede superar los niveles permitidos (mostrados más adelante en la Sección 4.2) dependiendo del lugar donde se encuentre ubicada esta. En general, aquellos equipos que desplazan fluidos pueden generar altos niveles de ruido.

## **4.2 NORMATIVA MEDIOAMBIENTAL VIGENTE**

Los elementos del medio ambiente que se deben considerar son los siguientes, de acuerdo a lo establecido en el artículo 12 literal f), del Reglamento del sistema de evaluación de impacto ambiental (SEIA) [78]:

- *“El medio físico, incluyendo, entre otros, la caracterización y análisis del clima, geología, geomorfología, hidrogeología, oceanografía, limnología, hidrología, edafología y recursos hídricos.*
- *El medio biótico, incluyendo una descripción y análisis de la biota.*

- *El medio humano, incluyendo información y análisis de sus dimensiones geográfica, demográfica, antropológica, socioeconómica y de bienestar social, poniendo especial énfasis en las comunidades protegidas por leyes especiales.*
- *El medio construido, considerando, entre otros, su equipamiento, obras infraestructura y descripción de las actividades económicas.*
- *El uso de los elementos del medio ambiente comprendidos en el área de influencia del proyecto o actividad, incluyendo, entre otros, una descripción del uso del suelo.*
- *Los elementos naturales y artificiales que componen el patrimonio cultural, incluyendo la caracterización de los Monumentos Nacionales.*
- *El paisaje, incluyendo, entre otros, la caracterización de su visibilidad, fragilidad y calidad.*
- *Las áreas de riesgos de contingencias sobre la población y/o el medio ambiente, con ocasión de la ocurrencia de fenómenos naturales, el desarrollo de actividades humanas, la ejecución o modificación del proyecto o actividad, y/o la combinación de ellos.”*

Entiéndase por impacto ambiental, la alteración del medio ambiente provocada directa o indirectamente por un proyecto o actividad de un área determinada.

En función del tipo de proyecto, se debe realizar una declaración de impacto ambiental (documento descriptivo de una actividad o proyecto, o de las modificaciones que se le introducirán) o un estudio de impacto ambiental (documento que describe pormenorizadamente las características de un proyecto o actividad. Debe proporcionar antecedentes fundados para la predicción, identificación e interpretación de su impacto ambiental y describir la o las acciones que ejecutará para impedir o minimizar sus efectos significativamente adversos) [78].

Esto se regula según una evaluación de impacto ambiental, que corresponde al procedimiento, a cargo de la Comisión Nacional del Medio Ambiente o de la Comisión Regional respectiva, en su caso, que, en base a un estudio o declaración de impacto ambiental, determina si el impacto ambiental de una actividad o proyecto se ajusta a las normas vigentes.

En Chile, el Sistema de Evaluación de Impacto Ambiental, se rige por la ley 19.300 (modificada por la ley 20.173), sobre bases generales del medio ambiente anteriormente mencionada en la Sección 4.

Existen además decretos que deben ser considerados para la evaluación del proyecto:

- Decreto N°29, Norma de Emisión para Incineración, Co-Incineración y Co-Procesamiento [88].

Establece para todo el territorio nacional, la norma de emisión para instalaciones de incineración, las instalaciones de coincineración que corresponden a hornos rotatorios de cal o a las instalaciones forestales y para las instalaciones de coprocesamiento que correspondan a hornos de cemento, que utilicen combustibles distintos a los tradicionales.

Su objetivo es prevenir los efectos negativos sobre la salud de la población y los recursos naturales, derivados de las emisiones tóxicas de los procesos. Se establecen según la norma valores límites de emisión mostrados en la tabla 35.

Tabla 35: valores límites de emisión para incineración, co-incineración y co-procesamiento [88].

<b>Contaminante</b>	<b>Unidad</b>	<b>Valor límite de emisión</b>
<i>Material particulado (MP)</i>	mg Nm <sup>-3</sup>	30
<i>Dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>)</i>	mg Nm <sup>-3</sup>	50
<i>Óxidos de nitrógeno (NOX)</i>	mg Nm <sup>-3</sup>	300
<i>Carbono orgánico total</i>	mg Nm <sup>-3</sup>	20
<i>Monóxido de carbono (CO)</i>	mg Nm <sup>-3</sup>	50
<i>Cadmio y sus compuestos</i>	mg Nm <sup>-3</sup>	0,1
<i>Mercurio y sus compuestos</i>	mg Nm <sup>-3</sup>	0,1
<i>Berilio y sus compuestos</i>	mg Nm <sup>-3</sup>	0,1
<i>Plomo (Pb) + Zinc (Zn) y sus compuestos, suma total</i>	mg Nm <sup>-3</sup>	1
<i>Arsénico (As) + Cobalto (Co) + Níquel (Ni) + Selenio (Se) + Telurio (Te) y sus compuestos, suma total</i>	mg Nm <sup>-3</sup>	1
<i>Antimonio (Sb) + Cromo (Cr)+ Manganeso (Mn)+ Vanadio (V)</i>	mg Nm <sup>-3</sup>	5
<i>Compuestos inorgánicos clorados gaseosos indicados como ácido clorhídrico (HCl)</i>	mg Nm <sup>-3</sup>	20
<i>Compuestos inorgánicos fluorados gaseosos indicados como ácido fluorhídrico (HF)</i>	mg Nm <sup>-3</sup>	2
<i>Benceno (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)</i>	mg Nm <sup>-3</sup>	5
<i>Dioxinas y furanos TEQ<sup>3</sup></i>	ng Nm <sup>-3</sup>	0,2

Si se comparan la norma de emisiones chilena mostrada anteriormente, con la norma internacional en temas de regulación ambiental, la Unión Europea, en su directiva 2008/50/CE del parlamento europeo y del consejo de 21 de mayo de 2008 relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa, dicta valores límite de evaluación para material particulado (PM<sub>10</sub>/PM<sub>2,5</sub>) y monóxido de carbono indicados en las tablas 36 y 37 respectivamente [90].

Tabla 36: valor límite de evaluación en la Unión Europea para material particulado (PM<sub>2,5</sub> y PM<sub>10</sub>) [90].

	<b>Media de 24 horas PM<sub>10</sub></b>	<b>Media anual PM<sub>10</sub></b>	<b>Media anual PM<sub>2,5</sub></b>
<i>Valor límite</i>	50 µg m <sup>-3</sup> , que no podrá superarse más de 35 veces por año civil	40 [µg m <sup>-3</sup> ]	24 [µg m <sup>-3</sup> ]

<sup>3</sup> TEQ: factor tóxico equivalente para mamíferos de la organización mundial de la salud de 1998.

Tabla 37: valor límite de evaluación en la Unión Europea para monóxido de carbono [89].

<b>Media octohoraria</b>	
<i>Valor límite</i>	10 [mg m <sup>-3</sup> ]

- Decreto N°40, Reglamento del Sistema de Evaluación de Impacto Ambiental, el cual establece las disposiciones por las cuales se regirá el Sistema de Evaluación de Impacto Ambiental y la participación de la comunidad en el proceso [78].
- Decreto N°90, Norma de Emisión para la regulación de contaminantes asociados a las descargas de residuos líquidos a aguas marinas y continentales superficiales [90]. Dicta valores límites para estas emisiones mostrados en la tabla 38.

Tabla 38: valores límite de emisión para la regulación de contaminantes asociados a las descargas de residuos líquidos a aguas marinas y continentales superficiales [90].

<b>Contaminante</b>	<b>Unidad</b>	<b>Límite máximo permitido</b>
<i>Aceites y grasas</i>	mg l <sup>-1</sup>	20
<i>Aluminio</i>	mg l <sup>-1</sup>	5
<i>Arsénico</i>	mg l <sup>-1</sup>	0,5
<i>Boro</i>	mg l <sup>-1</sup>	0,75
<i>Cadmio</i>	mg l <sup>-1</sup>	0,01
<i>Cianuro</i>	mg l <sup>-1</sup>	0,20
<i>Cloruros</i>	mg l <sup>-1</sup>	400
<i>Cobre total</i>	mg l <sup>-1</sup>	1
<i>Coliformes fecales</i>	NMP (100 ml) <sup>-1</sup>	1.000
<i>Índice de fenol</i>	mg l <sup>-1</sup>	0,5
<i>Cromo hexavalente</i>	mg l <sup>-1</sup>	0,05
<i>DBO5</i>	mg l <sup>-1</sup>	35
<i>Fósforo</i>	mg l <sup>-1</sup>	10
<i>Fluoruro</i>	mg l <sup>-1</sup>	1,5
<i>Hidrocarburos fijos</i>	mg l <sup>-1</sup>	10
<i>Hierro disuelto</i>	mg l <sup>-1</sup>	5
<i>Manganeso</i>	mg l <sup>-1</sup>	0,3
<i>Mercurio</i>	mg l <sup>-1</sup>	0,001
<i>Molibdeno</i>	mg l <sup>-1</sup>	1
<i>Níquel</i>	mg l <sup>-1</sup>	0,2
<i>Nitrógeno total</i>	mg l <sup>-1</sup>	50
<i>Pentaclorofenol</i>	mg l <sup>-1</sup>	0,009
<i>pH</i>	Unidad	6-8,5
<i>Plomo</i>	mg l <sup>-1</sup>	0,05
<i>Poder espumógeno</i>	mg l <sup>-1</sup>	7
<i>Selenio</i>	mg l <sup>-1</sup>	0,01
<i>Sólidos suspendidos</i>	mg l <sup>-1</sup>	80
<i>Sulfatos</i>	mg l <sup>-1</sup>	1.000
<i>Sulfuros</i>	mg l <sup>-1</sup>	1
<i>Temperatura</i>	°C	35
<i>Tetracloroetano</i>	mg l <sup>-1</sup>	0,04
<i>Tolueno</i>	mg l <sup>-1</sup>	0,7
<i>Triclorometano</i>	mg l <sup>-1</sup>	0,2
<i>Xileno</i>	mg l <sup>-1</sup>	0,5
<i>Zinc</i>	mg l <sup>-1</sup>	3

- Decreto N°146, rige la emisión de ruidos molestos generados por fuentes fijas. Los valores de emisión de ruido se clasifican según la caracterización de la zona y el horario del día en que son emitidos como se puede ver en la tabla 39 [91].

Tabla 39: máximos niveles sonoros permitidos según normativa.

	<b>Máximos niveles permisibles de presión sonora corregidos (NPC) en db (A)* 7-21 hrs.</b>	<b>Máximos niveles permisibles de presión sonora corregidos (NPC) en db (A)* 21-7 hrs.</b>
<i>Zona I (uso habitacional y equipamiento a escala vecinal)</i>	55	45
<i>Zona II (uso igual a zona I y equipamiento a escala comunal y/o regional)</i>	60	50
<i>Zona III (uso igual a la zona II e industria inofensiva)</i>	75	55
<i>Zona IV (uso industrial inofensivo y/o molesto)</i>	70	70

\*El NPC corresponde al nivel de presión sonora corregido según indicaciones de la norma y el db (A) es el nivel de presión sonora medido con el filtro de ponderación A.

### 4.3 PARÁMETROS Y VARIABLES DE EMISIÓN RELEVANTES

Según lo estudiado en las secciones 4.1 y 4.2, se estima que las variables y parámetros de emisión a tener en cuenta para una etapa de EIA son la concentración de contaminantes (material particulado y gases tóxicos) de las emisiones atmosféricas en las etapas de construcción y operación, el contenido de los residuos sólidos (amonio principalmente) junto a su acopio y los contaminantes presentes en las aguas residuales (metales, contaminantes ácidos).

Tanto la composición de los residuos sólidos como la de aguas residuales requieren de un monitoreo continuo de las variables a evaluar, por lo que será necesario el apoyo de un laboratorio interno o externo que debe ser considerado en etapas posteriores de ingeniería.

Si se revisan las emisiones gaseosas calculadas en la sección 3.4, se observa que existe generación de monóxido de carbono en las etapas de calcinación, las que se deben revisar según norma (valor límite de 50 mg Nm<sup>-3</sup> según norma chilena y 10 mg m<sup>-3</sup> para norma europea). Los valores obtenidos se resumen en la tabla 40.

Tabla 40: concentración de monóxido de carbono en las emisiones gaseosas del proceso.

<b>Contaminante</b>	<b>Norma Chilena</b>	<b>Norma Europea</b>	<b>F9</b>	<b>F19</b>	<b>F29</b>	<b>F39</b>	<b>F49</b>
<i>CO mg Nm<sup>-3</sup></i>	50	10	215.458	214.491	213.351	216.532	202.694

La concentración de monóxido generado sobrepasa tanto la norma europea como la chilena, por varios órdenes de magnitud. Esto sugiere que estas emisiones son altamente tóxicas por lo que requieren de un pretratamiento en la chimenea del horno calcinador para transformar monóxido de carbono en dióxido de carbono, utilizando un catalizador (rodio, platino o paladio), similar al funcionamiento de el convertidor catalítico que utilizan los vehículos de transporte.



Otro contaminante relevante en las emisiones gaseosas corresponde al dióxido de carbono, el cual si bien no se encuentra normado según decreto, es el principal impulsor del calentamiento global, por lo que disminuir sus emisiones es de suma relevancia para el impacto ambiental de este gas.

La temperatura de las aguas residuales generadas se encuentra dentro de la norma chilena (35 °C) para su descarga en aguas marinas y superficiales, a excepción de una salida (flujo 27 de la tercera etapa de filtración, ver Sección 7.2.1.5 de Anexos) la cual sobrepasa este límite (65,4 °C) por lo que se debe disminuir para realizar el descargue. Se debe tener en cuenta además que si bien se cumple la norma chilena, alterar la temperatura de ríos y océanos puede tener efectos negativos sobre su flora y fauna (principalmente corales, peces y krill), por lo que se debería considerar la temperatura promedio de estos antes de realizar la descarga, independiente de cumplir la norma chilena.

En la tabla 41 se pueden observar los principales contaminantes presentes en los efluentes líquidos del proceso. En base a estos resultados, la planta requiere de un pretratamiento de sus RILes para que las descargas que se generen estén dentro de la norma chilena. Otro punto relevante a estudiar es el pH de estas descargas, el cual debe encontrarse en un rango de 6-8,5 para cumplir el decreto, sin embargo, la condición ácida de gran parte de los efluentes asume un pH inferior impulsado por los contaminantes ácido oxálico, ácido clorhídrico y ácido sulfúrico.

*Tabla 41: contaminantes en efluentes líquidos del proceso.*

<b>Contaminante</b>	<b>Norma</b>	<b>F7</b>	<b>F17</b>	<b>F27</b>	<b>F37</b>	<b>F47</b>
<i>Al /mg l<sup>-1</sup></i>	5	58	802	-	-	-
<i>Mg /mg l<sup>-1</sup></i>	0,3	5	70	-	-	-
<i>Fe /mg l<sup>-1</sup></i>	5	103	1.429	-	-	-
<i>SO<sub>4</sub><sup>+2</sup> /mg l<sup>-1</sup></i>	1.000	48.149	-	489.529	-	-
<i>Cl /mg l<sup>-1</sup></i>	400	-	3.486	-	2.052	796
<i>Temperatura /°C</i>	35	27,2	31,9	65,4	30,8	22,4

Con respecto al nivel de ruido, se estima que en la etapa de construcción será inevitable, mientras que en la etapa de operación dependerá del layout de la planta y los espacios que esta utilice (principalmente la ubicación de las faenas mineras de extracción).

## 5 CONCLUSIONES

---

La inestabilidad de producción de tierras raras, junto al alza en la demanda de estos elementos a nivel mundial, convierte a la minería de tierras raras en un mercado de interés para países como Chile. Sin embargo, la inversión debe ser pensada a largo plazo debido a la variabilidad actual de los precios [26].

En vista de lo anterior, en este trabajo de memoria se realizó el dimensionamiento de los equipos necesarios para la extracción y purificación de elementos de tierras raras en forma de óxidos desde mineral arcilloso (principal mena de tierras raras en Chile), para una producción anual de 2.500 toneladas (comparable con plantas en Sudáfrica).

Los productos obtenidos en este proceso fueron escogidos en función de la composición deseada de éstos y la demanda de elementos de tierras raras, poniendo énfasis en elementos de disprosio, neodimio e itrio.

De los resultados se observó que es necesario introducir corrientes de reflujo en el proceso para optimizar el consumo de agua (que en el diseño actual es de  $600 \text{ t h}^{-1}$  aproximadamente) y reactivos en la planta. También se debe realizar una integración energética para disminuir el consumo energético actual (que es de 50,2 GJ para la producción de una tonelada de óxidos).

Se estima que las variables y parámetros relevantes a tener en cuenta para una etapa de EIA son la composición de las emisiones atmosféricas en las etapas de construcción y operación (por su generación de material particulado y monóxido de carbono), los contaminantes presentes en los residuos sólidos (principalmente amonio) junto a su acopio y la concentración de contaminantes en las aguas residuales (metales, compuestos ácidos).

Tanto las emisiones atmosféricas como las aguas residuales se encuentran actualmente fuera de norma para los contaminantes que las componen. Esto implica la necesidad de un pretratamiento para estos efluentes, con el objetivo de cumplir las normas.

La instalación de una planta de estas características en el territorio nacional, desde el punto de vista técnico, es factible por el proceso diseñado (Sección 3) el cual es capaz de generar productos de tierras raras comercializables.

Desde el punto de vista ambiental, una planta de extracción de tierras raras como la propuesta en este trabajo solo sería factible si se incluyen procesos de tratamiento de RILes, RISEs y corrientes gaseosas. Además de incluir un reciclaje de agua en la sección de lixiviación, para disminuir el consumo hídrico.

## 6 BIBLIOGRAFÍA

---

- [1] La minería chilena a través de la historia [En Línea] <<<http://www.educarchile.cl/ech/pro/app/detalle?ID=204713>>> [Consulta: 05/08/2016]
- [2] Chile, país minero [En Línea] << <http://www.consejominero.cl/chile-pais-minero/>>>[Consulta: 05/08/2016]
- [3] Propuesta de política pública para el litio [En Línea] <<<http://comision.minmineria.cl/sin-categoria/presidenta-michelle-bachelet-recibio-propuesta-de-politica-publica-para-el-litio/>>> [Consulta: 05/08/2016]
- [4] Tahiri, J. 2012. Tierras raras, “el oro negro” del siglo XXI. ABC, Economía, Suplemento empresa. 13-feb.
- [5] Proceedings of the 52<sup>nd</sup> conference of metallurgists. Rare earth elements. 27 al 31 de octubre 2013. 2013. Montreal, Quebec, Canadá. 590 p.
- [6] Corazza, C. 2014. 20 critical raw materials – major challenge for EU industri. Press release, European Comission. Bruselas, Bélgica, 26-may. 2p.
- [7] Rare earth materials in the defense supply chain. 1 de Abril de 2010. 2010. Washington D.C. Congreso Norteamericano. 36p.
- [8] Gupta C. K. & Krishnamurthy N. 2004. Extractive metallurgy of rare earths. CRC Press. 484 p.
- [9] Dutta *et al.* 2016. Global demand of rare earth resources and strategies for green mining. Environmental Research 150: 182-190.
- [10] Long K. R. *et al.* 2010. The Geology of Rare Earth Elements. USGS Scientific Investigations Report. International Year of Planet Earth: 131-155.
- [11] U.S. Geological Survey. Rare Earths. Mineral Commodity Summaries. Enero de 2015.
- [12] Humphries M. 2011. Rare Earths Elements: The Global Supply Chain. Congressional Research Service.
- [13] Rare Earths Elements: A Review of Production, Processing, Recycling and Associated Environmental Issues. EPA. 2012.
- [14] Papangelakis V. G. & Moldoveanu G. 2014. Recovery of rare earth elements from clay minerals. En: 1<sup>st</sup> European Rare Earth Resources Conference: 4 al 7 de septiembre de 2014. Milos, Grecia. pp. 12.
- [15] Mancheri N. 2015. World trade in rare earths, Chinese export restrictions, and implications. Resources Policy 46: 266-271.
- [16] U.S. Geological Survey. 2010. Mineral commodity summaries 2010: U.S. Geological Survey. pp. 193.

- [17] Butler C., 2014. Rare Earth Elements: China`s monopoly and implications for U.S. National Security. Vol. 38 pp. 23-39. [https://static1.squarespace.com/static/579fc2ad725e253a86230610/t/57ec77e3be6594808a453ff4/1475114980255/38-1\\_Butler1.pdf](https://static1.squarespace.com/static/579fc2ad725e253a86230610/t/57ec77e3be6594808a453ff4/1475114980255/38-1_Butler1.pdf)
- [18] Rare Earth Market Outlook 2016 [En Línea] <<[http://investingnews.com/free-reports/resource-forecast-expert-opinions-covering-precious-metals-energy-critical-metals-and-more/#\\_Toc452394667](http://investingnews.com/free-reports/resource-forecast-expert-opinions-covering-precious-metals-energy-critical-metals-and-more/#_Toc452394667)>> [Consulta: 27/07/2016]
- [19] La apuesta por las tierras raras de minera Biolantánidos. 2015. Minería Chilena, 4-nov.
- [20] Ramírez C. 2015. Programa de cartografía geoquímica: avances y proyecciones. En: seminario “Estudios geológicos en la zona norte de Chile: información para el desarrollo regional”: 13 de marzo de 2015. Antofagasta, auditorio ruinas de huanchaca. pp. 18.
- [21] Lacassie J. *et al.* [2014]. 56 diapositivas [diapositivas]. Anomalías geoquímicas en el norte grande y norte chico. Plan nacional de geología, unidad de geoquímica del gobierno de Chile.
- [22] CORFO. 2013. Concurso bienes públicos para la competitividad 2013: “Identificar elementos de valor en residuos mineros (relaves) y evaluar su recuperación como productos comerciales”. pp. 228.
- [23] Proyecto BioLantánidos [En Línea] << <http://biolantanidos.com/espanol/proyecto/>>> [Consulta: 25/07/2016]
- [24] La apuesta por tierras raras de minera Biolantánidos [En Línea] << <http://www.mch.cl/entrevistas/la-apuesta-por-las-tierras-raras-de-minera-biolantanidos/> >> [Consulta: 25/07/2016]
- [25] Charpentier, M. 2016. Tierras raras: La “mina de oro” de Penco que concita el interés de inversionistas chinos. Biobio Chile, Nacional, 20-may.
- [26] Rare Element Resources COO Jaye Pickarts Talks Rare Earths Separation and Competing with China [En Línea] <<<http://investingnews.com/daily/resource-investing/critical-metals-investing/rare-earth-investing/rare-element-resources-china-rare-earth-separation/>>> [Consulta: 27/07/2016]
- [27] Xie F. *et al.* 2014. A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions. Minerals Engineering 56: 10-28.
- [28] Hatch G. 2015. The rare-earth supply chain: an update. Congreso “Magnetics 2015”: 21 y 22 de enero de 2015. Rosen Plaza Hotel, Orlando, Florida, USA. Founding Principal, Technology Metals Research, LLC. pp. 73.
- [29] Alguacil F. & Rodríguez F. 1997. Procesos de separación de tierras raras. Revista de metalurgia de Madrid 33: 187-196.
- [30] Peelman, S. *et al.* 2014. Leaching of rare earth elements: past and present. 1<sup>st</sup> European rare earth resources conference: 4 al 7 de septiembre de 2014. Milos, Grecia. pp. 11.
- [31] Jha M. K. *et al.* 2016. Review on hydrometallurgical recovery of rare earth metals. Hydrometallurgy 165: 2-26.

- [32] Vobenkaul D. *et al.* 2015. Extraction of rare earths elements from non-Chinese ion adsorption clays. Proceedings of EMC. pp.11.
- [33] Moldoveanu, G.A., Papangelakis, V.G. 2012. Recovery of rare earth elements adsorbed on clay minerals: I. Desorption mechanism. Hydrometallurgy 117-118, p. 71–78
- [34] Moldoveanu, G.A., Papangelakis, V.G. 2013. Recovery of rare earth elements adsorbed on clay minerals: II. Leaching with ammonium sulfate. Hydrometallurgy 131-132, p. 158–166
- [35] Wang. J., *et al.* 2017. Enhanced characteristics and mechanism of static magnetic field on ion-adsorbed rare earth precipitation. International Journal of Mineral Processing 158: 13-17.
- [36] Mohammadi M., *et al.* 2015. Separation of Nd(III), Dy(III) and Y(III) by solvent extraction using D2EHPA and EHEHPA. Hydrometallurgy 156: 215-224.
- [37] EPA. 2012. Rare Earth Elements: A Review of Production, Processing, Recycling, and Associated Environmental Issues. Cincinnati, Ohio. 135 p.
- [38] CHILE. Ministerio de Minería. 2011. Ley N°20.551: regula el cierre de faenas e instalaciones mineras, noviembre 2011.
- [39] Yang, X., *et al.* 2013. China`s ion-adsorption rare earth resources, mining consequences and preservation. Environmental Development 8: 131-136.
- [40] Packey, D., & Kingsnorth, D. 2016. The impact of unregulated ionic clay rare earth mining in China. Resources Policy 48: 112-116.
- [41] Barakos, G., Gutzmer, J., Mischo, H. 2016. Strategic evaluations and mining process optimization towards a strong global REE supply chain. Journal of Sustainable Mining 15: 26-35.
- [42] Cálculo del número de días laborales y festivos [En Línea] <<<http://chile.workingdays.org/>>> [Consulta: 05/08/2016]
- [43] Binnemans, K. 2014. Economics of rare earths: the balance problem. En: 1<sup>st</sup> European Rare Earth Resources Conference: 4 al 7 de septiembre de 2014. Milos, Grecia. pp. 10.
- [44] Vahidi, E., Navarro, J., Zhao, F. 2016. An initial life cycle assessment of rare earth oxides production from ion-adsorption clays. Resources, Conservation and Recycling 113: 1-11.
- [45] Giulietti, M., *et al.* 2001. Industrial crystallization and precipitation from solutions: state of the technique. Brazilian Journal of Chemical Engineering 18.
- [46] Bravo, A. 2013. Eliminación de agua: espesamiento y filtrado de concentrados. Manual de referencia. Planta Concentradora de Minera Los Quenuales S.A. pp. 20.
- [47] Blanco, F. 2006. Lección 10.- Hornos Industriales. Universidad de Oviedo, Escuela de Minas, España. pp. 25.
- [48] Nicolini, J. Apuntes 7202 - Industrias I. Capítulo 15.- Hornos industriales .Industrias I, Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires, Argentina. pp.156.
- [49] Los tipos de mezcladores [En Línea] <<<http://www.quiminet.com/articulos/los-tipos-de-mezcladores-16423.htm>>> [Consulta: 2/03/2017]

- [50] Castillo J. 2012. Introducción al mezclado [En Línea] <<<http://www.monografias.com/trabajos15/mezclado/mezclado.shtml>>> [Consulta 20/07/2017]
- [51] Extracción por solventes SX [En Línea] <<[https://www.codelcoeduca.cl/procesos\\_productivos/tecnicos\\_lxivacion\\_extraccion.asp](https://www.codelcoeduca.cl/procesos_productivos/tecnicos_lxivacion_extraccion.asp)>> [Consulta: 2/03/2017]
- [52] Mezclador-Decantadoras para laboratorio, principio de funcionamiento. Manual descriptivo (2 páginas). Empresa Rousselet Robatel. Massachusetts, Estados Unidos.
- [53] Chi, R. 1999. A solution chemistry approach to the study of rare earth element precipitation by oxalic acid. Metallurgical and Materials Transactions 30B: 189-195.
- [54] Clima de Penco [En Línea] <<<https://es.climate-data.org/location/3722/>>> [Consulta: 02/03/2017]
- [55] Introducción a la combustión. Manual para instaladores. Diapositiva (30 diapositivas). Auto-Quem, Buenos Aires, Argentina.
- [56] Nicolini, J. Apuntes 7202 - Industrias I. Tablas y ábacos – sistema inglés .Industrias I, Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires, Argentina. pp.33.
- [57] Salamanca, A. Modelo de transferencia de calor para un horno semicontinuo para cerámica. pp. 23.
- [58] Sato, T. 1989. Liquid-liquid extraction of rare-earth elements from aqueous acid solutions by acid organophosphorus compounds. Hydrometallurgy 22: 121-140.
- [59] Alberts, E. 2011. Stripping rare earth elements and iron from D2EHPA during zinc solvent extraction. Tesis de magister en ciencias de la ingeniería. Stellenbosch, Universidad de Stellenbosch, Facultad de ingeniería, Sudafrica. 135 p.
- [60] Wang, Y., *et al.* 2016. The development of sustainable yttrium separation process from rare earth enrichments using bifunctional ionic liquid. Separation and Purification Technology 162: 106-113.
- [61] Proyección de consumo de agua en la minería del cobre 2016-2017. Comisión Chilena del cobre, Ministerio de Minería, Santiago, Chile. 42 p.
- [62] Álvarez N. 2014. Sistema de optimización de recursos hídricos. Memoria Magíster en Administración. Antofagasta, Universidad de Chile, Facultad de Economía y Negocios. 60 p.
- [63] Informe de actualización del consumo energético de la minería del cobre al año 2015. 2016. Comisión Chilena del cobre, Ministerio de Minería, Santiago, Chile. 32 p.
- [64] Romero M. 2003. Ejemplo de diseño de un reactor Batch. Tecnológico de Monterrey, Ingeniería de Reactores. Monterrey, México.
- [65] McKeta, J. 1993. Gravity settlers design. En: Unit operations handbook. Volumen 2. Nueva York, Editorial Marcel Dekker INC. pp. 127-136.

- [66] Royston, D. & Burwell, A. 1973. The design and performance of pump-mix and gravity-flow mixer-settlers. Lucas Heights Research Establishment. Lucas Heights, Australia. 31p.
- [67] Gonzalez, J. La aceleración gravitatoria y su medida. Universidad de la Habana. La Habana, Cuba. 3p.
- [68] Hanson, C. 1971. Recent advances in liquid-liquid extraction. Oxford, Pergamon press Ltd. 584 p.
- [69] Karabelas, A. 1978. Droplet size spectra generated in turbulent pipe flow of dilute liquid/liquid dispersions. The American Institute of Chemical Engineers 2(24):170-180.
- [70] Gonzalez, M. 2012. Tablas y gráficos propiedades de los fluidos. Universidad Nacional experimental Francisco de Miranda. Falcón, Venezuela. 34 p.
- [71] Hoja de datos de seguridad ácido clorhídrico. 2008. Química del sur. Lampa, Santiago. 9p.
- [72] Aguilar, E. 1997. Diseño de un filtro horizontal rotatorio de vacío (pan-filter) y su aplicación en el proceso de fabricación de ácido fosfórico por el “wet process”. Memoria de ingeniería química. Ciudad de Guatemala, Universidad de San Carlos, Facultad de ingeniería. 85 p.
- [73] Nikam, P., *et al.* 2008. Viscosities of ammonium sulfate, potassium sulfate, and aluminum sulfate in water and water + N,N-Dimethylformamide mixtures at different temperatures. Journal of Chemical Engineer 53: 2469-2472.
- [74] Mott, R., 1996. Mecánica de fluidos aplicada. 4ta Edición, México, D.F. Prentice- Hall. 245-250p.
- [75] Rugosidad del acero. [En línea] <<http://www.movimientoveritas.org/guiasusb/wp-content/uploads/2013/11/Tf1221-Rugosidad-Relativa.pdf>> [Consulta: 10/03/2017].
- [76] Luszczewski A., 1999. Redes industriales de tubería, bombas para agua, ventiladores y compresores. México, D.F. Reverté ediciones. 145 p.
- [77] CHILE. Ministerio de Medio Ambiente. 1994. Ley N°19.300: sobre bases generales del medio ambiente (modificada por la ley N° 20.417), diciembre 2011.
- [78] Chile. Ministerio de Medio Ambiente. 2012. Decreto N° 40/12: aprueba reglamento del Sistema de Evaluación de Impacto Ambiental, octubre 2012.
- [79] Albornoz, A. 2016. Declaración de impacto ambiental “Proyecto minero el Cabrito”. REE UNO SpA. Penco, Región del Biobío, Chile.
- [80] Resumen de salud pública, monóxido de carbono. 2012. Agencia para sustancias tóxicas y el registro de enfermedades. 7p.
- [81] Cuadrado, C. 2013. Dióxido de carbono. Servicio de prevención riesgos laborales. Universidad de Huelva, Huelva, España. 7p.
- [82] Todo lo que deseas saber sobre el dióxido de carbono. Concejalía del medio ambiente, Alhuarín el Grande, Málaga, España. 8p.

- [83] Hurst, C. 2010. China's rare earth elements industry: what can the west learn?. Institute for the analysis of global security (IAGS). Leavenworth, Kansas. 42p.
- [84] Hermith, D. Ficha de datos de seguridad: sulfato de amonio  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Pontificia Unidad Javeriana, Bogotá, Colombia. 6p.
- [85] Ficha de datos de seguridad: aluminio. 2011. Trafigura Beheer BV, Amsterdam, The Netherlands. 7p.
- [86] Resumen de salud pública, manganeso. 2001. Agencia para sustancias tóxicas y el registro de enfermedades. 2p.
- [87] Guy, S. El cloruro en las plantas, aguas y suelo. Smart, fertilizer management. [En Línea] <<http://www.smart-fertilizer.com/es/articles/chloride>> [Consulta: 24 de abril 2017]
- [88] CHILE. Ministerio de Medio Ambiente. 2013. Decreto N°29/13: norma de emisión para incineración, co-incineración y coprocesamiento y deroga decreto N°45, septiembre 2013.
- [89] Unión Europea. Parlamento Europeo y del consejo del 21 de mayo del 2008: relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa.
- [90] Chile. Ministerio de Medio Ambiente. 2000. Decreto N° 90/00: establece norma de emisión para la regulación de contaminantes asociados a las descargas de residuos líquidos a aguas marinas y continentales superficiales, mayo 2000.
- [91] Chile. Ministerio Secretaría General de la República. 1997. Decreto N° 146/97: norma de emisión de ruidos molestos generados por fuentes fijas, diciembre 1997.
- [92] Latimer, W., *et al.* 1933. The heat capacity and entropy of oxalates from 19 to 300 °C absolute. *Journal of American Chemistry Society* 55(3): 971-975.
- [93] Morozov, N. 2000. The heat capacity, thermodynamic functions, and 4f-electron states of rare-earth compounds: rare earth oxides of the A type. *Thermophysical Properties of Materials* 38(5): 705-714.
- [94] Saeger, Victor William and Spedding, F. H., "Some physical properties of rare-earth chlorides in aqueous solution" (1960). Ames Laboratory Technical Reports. Paper 46.
- [95] Soto, E. 2014. Evaluación de factibilidad técnico-económica de una planta de tratamiento de residuos de atención de salud (REAS) en la región de los lagos. Tesis de ingeniería química. Santiago, Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas. 330 p.
- [96] NIST. 2016. Programa de datos de referencia estándar- Dodecano. National institute of standards and technology. Maryland, Estados Unidos.
- [97] Propiedades térmicas de algunos materiales de construcción y aislantes [En Línea] <<<http://materias.fi.uba.ar/6731/Tablas/Tabla6.pdf>>> [Consulta: 10/03/2017]
- [98] Basil, L. & Reed, R. 1982. Low-temperature heat capacity and entropy of oxalic acid and of biuret. *Journal of Chemical Engineering* 27(3): 290-292.



- [99] Borgogno, F. 2010. Compendio de propiedades- Tabla de entalpía de formación, energía libre de gibbs y entropía de formación de compuestos inorgánicos. Neuquén, Argentina. 18p.
- [100] Sánchez-Sanz, M. 2009. Combustión de MEMS. Tesis de máster de ingeniería aeronáutica. Madrid, Universidad Politécnica de Madrid, España. 71 p.
- [101] NIST. 2016. Programa de datos de referencia estándar- Oxalic acid. National institute of standards and technology. Maryland, Estados Unidos.
- [102] Masuda, Y., *et al.* 1985. The standard molar enthalpies of formation of crystalline oxalates. *The Journal of Chemical Thermodynamics* 17(2): 159-164.
- [103] Adachi, G., *et al.* 2005. Binary rare earth oxides. Dordrecht, Holanda, Kluwer Academic Publishers. 255 p.
- [104] Cálculo de la entalpía de reacción a partir de las entalpías de formación. [En Línea] <<<http://www.quimitube.com/videos/termodinamica-teoria-11-calculo-de-la-entalpia-de-reaccion-a-partir-de-las-entalpias-de-formacion>>> [Consulta: 10/03/2017]
- [105] De Almeida, L., *et al.* 2012. New insights on the thermal decomposition of lanthanide(III) and actinide(III) oxalates: from neodymium and cerium to plutonium. *European Journal of Inorganic Chemistry* 31: 4986-4999.
- [106] Asthon, Q. 2011. Issues in industrial, applied, and environmental chemistry. Scholarly Editions, Atlanta, Georgia. pp. 2589.

## 7 ANEXOS

### 7.1 IMÁGENES

#### Distribución de Tierras Raras (Cerío)

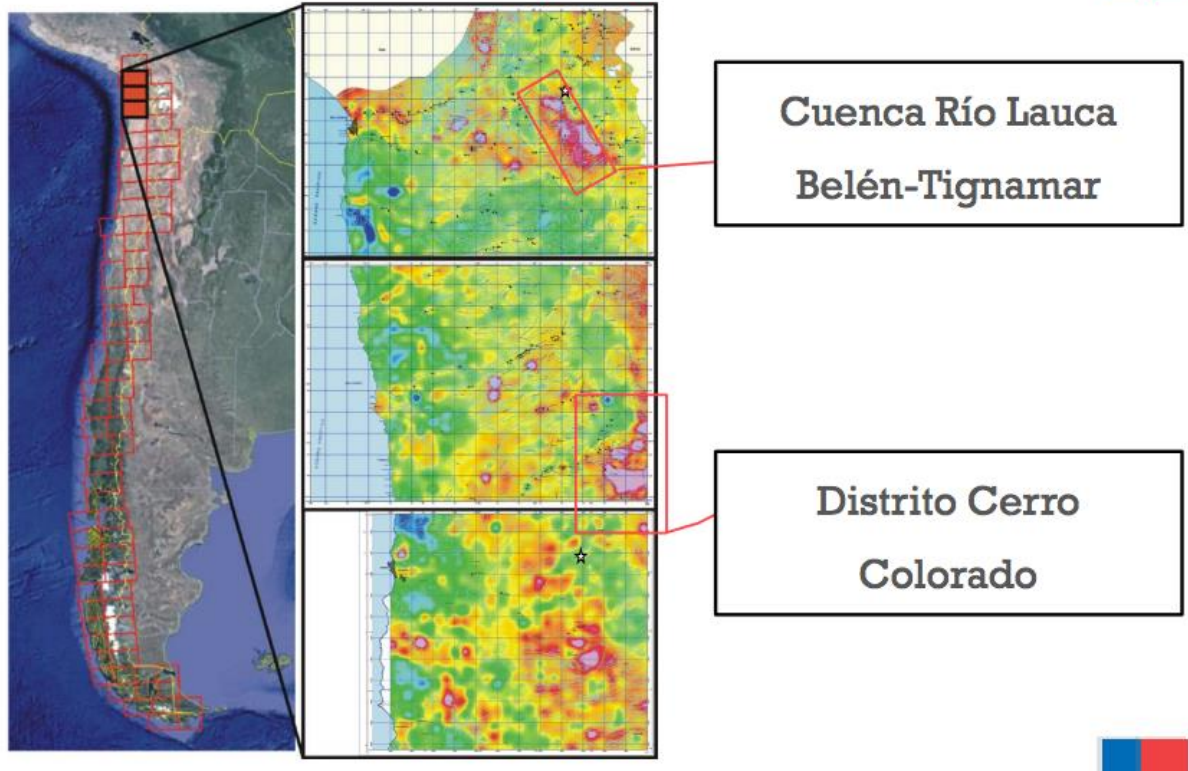


Figura 48: Mapa geoquímico del Sernageomin para elemento Cerio [20].

## 7.2 DATOS Y REACCIONES

### 7.2.1 Datos Termodinámicos

La tabla 42 muestra los pesos moleculares de los elementos y compuestos estudiados en este trabajo.

Tabla 42: pesos moleculares.

<i>Compuesto</i>	<b>P.M.</b> <i>/g mol<sup>-1</sup></i>	<i>Compuesto</i>	<b>P.M.</b> <i>/g mol<sup>-1</sup></i>	<i>Compuesto</i>	<b>P.M.</b> <i>/g mol<sup>-1</sup></i>
<i>Itrio</i>	89	Oxalato de itrio	634	Óxido de itrio	226
<i>Lantano</i>	139	Oxalato de lantano	734	Óxido de lantano	326
<i>Cerio</i>	140	Oxalato de cerio	736	Óxido de cerio	172
<i>Prasedomio</i>	141	Oxalato de prasedomio	738	Óxido de prasedomio	173
<i>Neodimio</i>	144	Oxalato de neodimio	744	Óxido de neodimio	336
<i>Samario</i>	150	Oxalato de samario	757	Óxido de samario	349
<i>Europio</i>	152	Oxalato de europio	760	Óxido de europio	352
<i>Gadolinio</i>	157	Oxalato de gadolinio	771	Óxido de gadolinio	363
<i>Terbio</i>	159	Oxalato de terbio	774	Óxido de terbio	366
<i>Disprosio</i>	163	Oxalato de disprosio	781	Óxido de disprosio	373
<i>Holmio</i>	165	Oxalato de holmio	786	Óxido de holmio	378
<i>Erbio</i>	167	Oxalato de erbio	791	Óxido de erbio	383
<i>Tulio</i>	169	Oxalato de tulio	794	Óxido de tulio	386
<i>Iterbio</i>	173	Oxalato de iterbio	802	Óxido de iterbio	394
<i>Lutecio</i>	175	Oxalato de lutecio	806	Óxido de lutecio	398
<i>Agua</i>	18	Ácido oxálico	90	Monóxido de carbono	30
<i>Sulfato de amonio</i>	132	Ácido sulfúrico	98	Dióxido de carbono	46
<i>DEHPA</i>	322	[N1888][CA12]	631	Ácido clorhídrico	36

La tabla 43 muestra los calores específicos de los compuestos estudiados en el trabajo de memoria.

El calor específico de oxalatos de tierras raras y de óxidos de tierras raras se presenta como un promedio de los valores encontrados en bibliografía [92][93]. Para las soluciones acuosas de cloruros de tierras raras se utiliza el calor específico del agua, ya que la concentración es baja [94].

Tabla 43: calores específicos utilizados.

<b>Compuesto</b>	<b>Cp /kJ kg<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup></b>
Agua	4,18 [95]
Vapor de agua	2,22 [95]
Dióxido de carbono	1,20 [95]
Monóxido de carbono	1,07 [95]
Queroseno	2,01 [96]
Aire	1,07 [95]
Oxalatos	0,20 [92]
Ácido clorhídrico	0,86 [95]
Caolinita	0,88 [97]
Sulfato de amonio	1,42 [95]
Ácido oxálico	1,16 [98]
Ácido sulfúrico	1,34 [95]
Óxidos de tierras raras	0,33 [93]

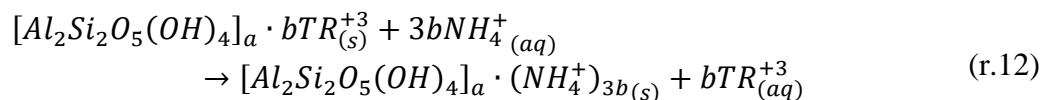
La tabla 44 muestra las entalpías de formación utilizadas en el trabajo de memoria.

Tabla 44: entalpías de formación utilizadas.

<b>Entalpia de formación</b>	<b>kJ mol<sup>-1</sup></b>
Sulfato de amonio	-1.180 [95]
Ácido clorhídrico	-92,31 [95]
Monóxido de carbono	-110,53 [95]
Dióxido de carbono	-393,51 [95]
Ácido sulfúrico	-811,3 [95]
Agua	-241,82 [95]
Caolinita	-642,7 [99]
Querosene	-291 [100]
Ácido oxálico	-828,93 [101]
Oxalatos	-1.335,92 [102]
Oxidos	-591,3 [103]

## 7.2.2 Reacciones

### 7.2.2.1 Reacción de lixiviación



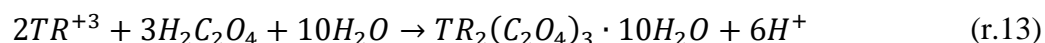
Los iones fisiorbidos sobre mineral cerámico son disueltos intercambiándose por iones de amonio como muestra la reacción 12. Esto ocurre debido a la mayor energía de hidratación de los iones de tierras raras. La entalpía de hidratación de los iones se muestra en la tabla 45.

Tabla 45: entalpías de hidratación de iones de tierras raras [33].

<i>Entalpía de hidratación</i>	<b>kJ mol<sup>-1</sup></b>
<i>La<sup>+3</sup></i>	-3.285
<i>Ce<sup>+3</sup></i>	-3.340
<i>Pr<sup>+3</sup></i>	-3.384
<i>Nd<sup>+3</sup></i>	-3.420
<i>Sm<sup>+3</sup></i>	-3.465
<i>Eu<sup>+3</sup></i>	-3.508
<i>Gd<sup>+3</sup></i>	-3.522
<i>Tb<sup>+3</sup></i>	-3.553
<i>Dy<sup>+3</sup></i>	-3.577
<i>Ho<sup>+3</sup></i>	-3.621
<i>Er<sup>+3</sup></i>	-3.647
<i>Tm<sup>+3</sup></i>	-3.668
<i>Yb<sup>+3</sup></i>	-3.715
<i>Lu<sup>+3</sup></i>	-3.668
<i>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></i>	-322

### 7.2.2.2 Reacción de precipitación

La precipitación se realiza sobre soluciones que presentan iones de tierras raras disueltos, en presencia de sulfatos, cloruros o nitratos, liberando iones de hidrógeno a la solución como muestra la reacción 13 [53].



La reacción de precipitación es independiente de la temperatura en un rango entre 20-80 °C.

No se ha reportado una energía de reacción para la precipitación en bibliografía, por lo que se calcula en base a las entalpías de los reactivos y productos que forman parte de la reacción.

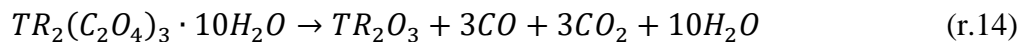
A partir de las entalpías de formación de los distintos compuestos que intervienen en una reacción química es posible calcular la entalpía o variación de entalpía en dicha reacción.

Por ser una función de estado, la variación de entalpía se puede expresar como la entalpía del estado final menos la entalpía del estado inicial, es decir, la de los productos menos la de los reactantes. Como las entalpías de formación se estandarizan para un mol de compuesto formado, se debe multiplicar dichas entalpías por los coeficientes estequiométricos de cada compuesto como muestra la ecuación 63 [104].

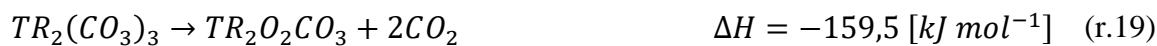
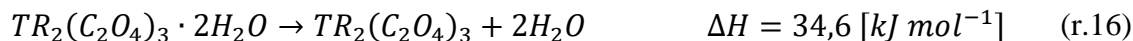
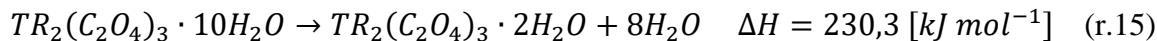
$$\Delta H_{rxn} = H_p^o - H_r^o \quad (e.63)$$

$$\rightarrow \Delta H_{rxn} = -1977,7 [kJ s^{-1}]$$

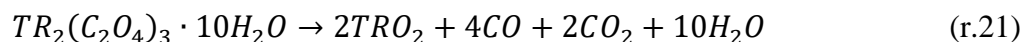
### 7.2.2.3 Reacciones de calcinación



Mecanismo de reacción de oxalatos de tierras raras a trióxidos de tierras raras [105]:



Por lo que se obtiene una entalpía de reacción de  $\Delta H_{rxn} = 58,6 [kJ mol^{-1}]$ , por lo que la reacción es endotérmica.



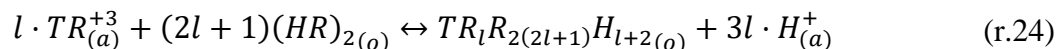
Mecanismo de reacción de oxalatos de tierras raras a dióxidos de tierras raras [64]:



Se obtiene una entalpía de reacción según este mecanismo de  $\Delta H_{rxn} = -165 [kJ mol^{-1}]$ , por lo que se define la reacción como exotérmica.

### 7.2.2.4 Extracción por solventes

En la primera etapa de extracción por solventes ocurre un intercambio iónico entre las fases orgánica y acuosa, según la reacción 28.

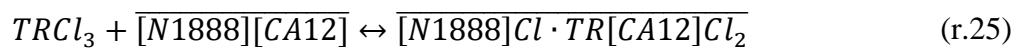


donde HR representa al reactivo extractante (DEHPA). Las entalpías de reacción reportadas para los distintos elementos de tierras raras se muestra en la tabla 46 [58],

Tabla 46: entalpías de reacción para extracción por solventes de tierras raras utilizando DEHPA en queroseno.

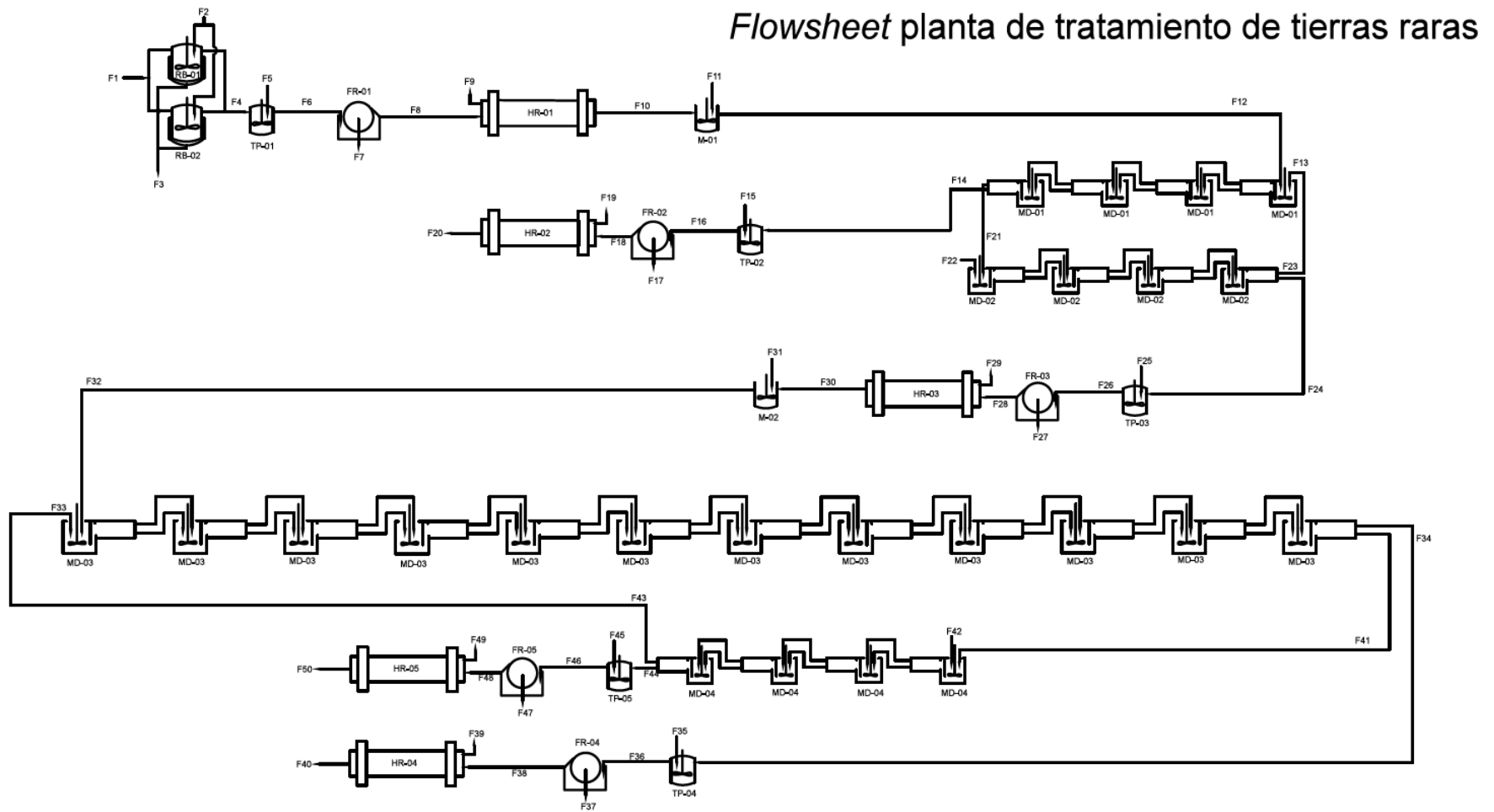
<b>Entalpia de reacción</b>	<b>kJ mol<sup>-1</sup></b>
<i>La</i>	6
<i>Ce</i>	5
<i>Pr</i>	5
<i>Nd</i>	4,5
<i>Sm</i>	9
<i>Eu</i>	9
<i>Gd</i>	10
<i>Tb</i>	12
<i>Dy</i>	12
<i>Ho</i>	13
<i>Er</i>	23
<i>Tm</i>	31
<i>Yb</i>	45
<i>Lu</i>	47
<i>Y</i>	21

Para el caso de la segunda etapa de extracción por solventes, se rige por la reacción 29.



La cual corresponde a una reacción endotérmica con  $\Delta H_{rxn} = 4,3 [kJ s^{-1}]$  [106].

### 7.3 FLOWSHEET



*Figura 49: flowsheet de la planta de tratamiento de tierras raras.*

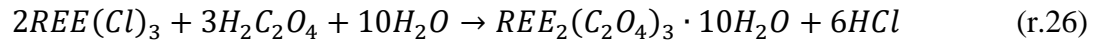


## 7.4 INGENIERÍA CONCEPTUAL

### 7.4.1 Balances de Masa y Energía

#### 7.4.1.1 Etapa de precipitación 2

Al igual que en la etapa de precipitación 1 (Sección 3.4.2), se agrega ácido oxálico en exceso a la corriente  $F_{14}$  proveniente de la etapa de extracción (Sección 3.4.6) para precipitar los elementos de tierras raras como oxalatos de estos. En este caso la reacción de precipitación es la mostrada en la reacción 12.



donde se consume ácido oxálico y agua para formar oxalatos y ácido clorhídrico. Este proceso se puede observar en el diagrama de la figura 50.

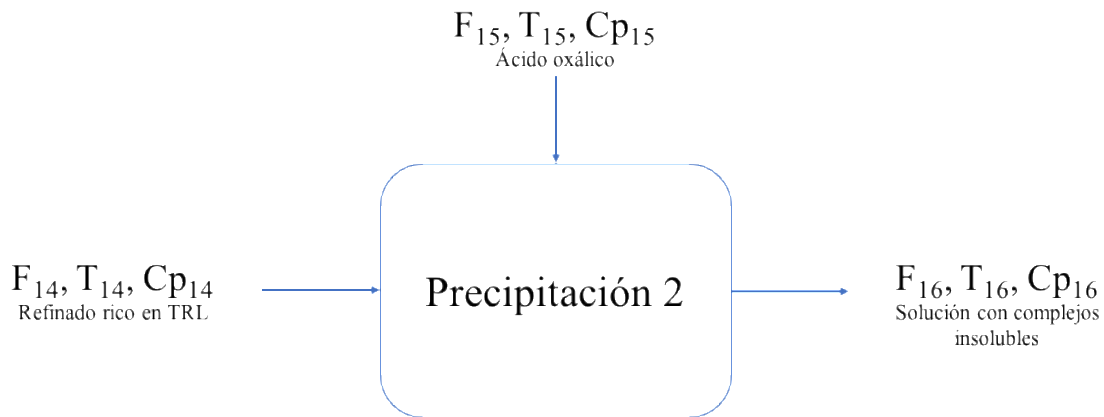


Figura 50: esquema descriptivo del proceso de precipitación 2.

donde:

$F_{14}$  = Flujo de entrada de refinado enriquecido en tierras raras ligeras /t h<sup>-1</sup>

$F_{15}$  = Flujo de entrada de ácido oxálico /t h<sup>-1</sup>

$F_{16}$  = Flujo de solución con oxalatos de tierras raras insolubles /t h<sup>-1</sup>

$T_{14}$ ,  $T_{15}$  y  $T_{16}$  = Temperaturas respectivas de cada flujo /K

$Cp_{14}$ ,  $Cp_{15}$  y  $Cp_{16}$  = Calores específicos respectivos de cada flujo /kJ (t K)<sup>-1</sup>

Se calcula el flujo de ácido oxálico con un 10% de exceso molar sobre el requerido estequiométricamente según la ecuación 64.

$$F_{15} = 1,1 \cdot \left( mol_{TR} h^{-1} * \frac{3}{2} \right) \cdot PM_{ácido\ oxálico} [t mol^{-1}] = 0,16 [t h^{-1}] \quad (e.64)$$

El balance de masa se rige por la ecuación 65.

$$F_{14} + F_{15} = F_{16} \quad (e.65)$$

Con esto se obtiene un flujo de salida, con oxalatos de tierras raras no solubles con la composición mostrada en la tabla 47.

Tabla 47: composiciones de salida de etapa de precipitación 2.

<i>Salida</i>	<i>/t h<sup>-1</sup></i>
$Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,0003
$La_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,206
$Ce_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,023
$Pr_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,036
$Nd_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,116
$Sm_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,010
$Eu_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,0003
$Gd_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,0004
$Tb_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	$3 \cdot 10^{-5}$
$Dy_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	$5 \cdot 10^{-5}$
$Ho_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	$7 \cdot 10^{-6}$
$Er_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	$5 \cdot 10^{-6}$
$Tm_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	$9 \cdot 10^{-7}$
$Yb_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	$3 \cdot 10^{-7}$
$Lu_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	$4 \cdot 10^{-8}$
$Al_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,030
$Fe_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,035
$Mg(C_2O_4) \cdot 10H_2O$	0,003
$Ca(C_2O_4) \cdot 10H_2O$	0,021
<i>Al</i>	0,023
<i>Fe</i>	0,041
<i>Mg</i>	0,002
<i>Ca</i>	0,020
<i>Agua</i>	28,69
<i>Ácido clorhídrico</i>	0,1
<i>Ácido oxálico</i>	0,01
<i>Total</i>	29,38

Se puede observar que el flujo de salida tiene muy bajas concentraciones de oxalatos de tierras raras pesadas (Tb-Lu).

El balance de energía para esta etapa se basa en las temperaturas de los flujos de entrada y la reacción de precipitación, para calcular una temperatura de los flujos de salida.

Se asume adiabaticidad y que no existe acumulación de energía en la etapa como se muestra en la ecuación 66.

$$E_i = E_s + E_{rxn} \quad (\text{e.66})$$

La energía de entrada esta dada por los flujos 14 y 15 que ingresan a la etapa:

$$E_i = F_{14} \cdot (H + Cp_{14}\Delta T) + F_{15} \cdot (H + Cp_{15}\Delta T)$$

$$\rightarrow E_i = -1.302,7[kJ s^{-1}]$$

La energía de la reacción se calcula en base a la entalpía de reacción y el flujo molar:

$$E_{rxn} = \sum F_m [mol h^{-1}] \cdot H_{rxn} [kJ mol^{-1}] \cdot \frac{1}{3.600} [h s^{-1}] = -291,9[kJ s^{-1}]$$

Para el flujo de salida, la energía queda en función de la temperatura:

$$E_s = -2.075,2[kJ s^{-1}] + 33,36[kJ (s \text{ } ^\circ\text{C})^{-1}] \cdot T_s$$

Finalmente por balance se puede calcular la temperatura de salida:

$$\rightarrow T_s = 31,9 \text{ } ^\circ\text{C}$$

#### 7.4.1.2 Etapa de filtración 2

En esta etapa se filtran los oxalatos insolubles y se elimina el exceso de agua. El proceso se describe según la figura 51.

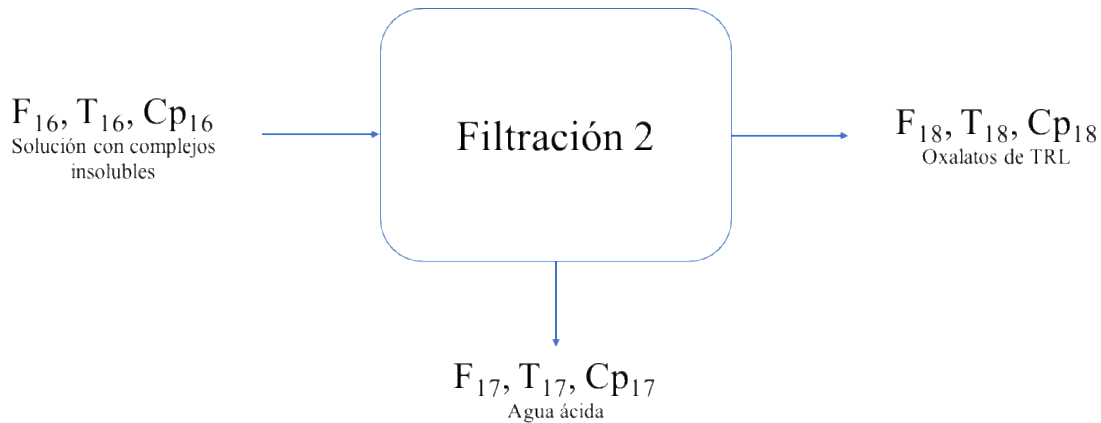


Figura 51: esquema descriptivo del proceso de filtración 2.

donde:

$F_{16}$  = Flujo de solución con oxalatos de tierras raras insolubles /t h<sup>-1</sup>

$F_{17}$  = Flujo de salida de solución ácida /t h<sup>-1</sup>

$F_{18}$  = Flujo de salida de oxalatos de tierras raras /t h<sup>-1</sup>

$T_{16}, T_{17}$  y  $T_{18}$  = Temperaturas respectivas de cada flujo /K

$Cp_{16}, Cp_{17}$  y  $Cp_{18}$  = Calores específicos respectivos de cada flujo /kJ (t K)<sup>-1</sup>

En este paso se elimina el agua del flujo junto con los iones disueltos en ella, cumpliendo la ecuación 67.

$$F_{16} = F_{17} + F_{18} \quad (\text{e.67})$$

La composición de los flujos de salida 17 y 18 se muestra en la tabla 48.

Tabla 48: composiciones flujos de salida filtración 2.

$F_{17}$	$/t\ h^{-1}$	$F_{18}$	$/t\ h^{-1}$
Agua	28,69	$Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,0003
Ácido clorhídrico	0,10	$La_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,206
Ácido oxálico	0,01	$Ce_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,023
Al	0,023	$Pr_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,036
Fe	0,041	$Nd_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,116
Mg	0,002	$Sm_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,010
Ca	0,020	$Eu_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,0003
Total	28,89	$Gd_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,0004
		$Tb_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	$3 \cdot 10^{-5}$
		$Dy_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	$5 \cdot 10^{-5}$
		$Ho_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	$7 \cdot 10^{-6}$
		$Er_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	$5 \cdot 10^{-6}$
		$Tm_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	$9 \cdot 10^{-7}$
		$Yb_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	$3 \cdot 10^{-7}$
		$Lu_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	$4 \cdot 10^{-8}$
		$Al_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,030
		$Fe_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,035
		$Mg(C_2O_4) \cdot 10H_2O$	0,003
		$Ca(C_2O_4) \cdot 10H_2O$	0,021
		Total	0,48

Con respecto al balance de energía, se determina que no es relevante por la etapa de factibilidad que se está estudiando.

#### 7.4.1.3 Etapa de calcinación 2

En esta etapa se calcinan los oxalatos de tierras raras para obtener un producto comercializable de mezcla de óxidos de tierras raras ligeras. Se rige por las mismas reacciones que las mostradas en la etapa de calcinación 1 (Sección 3.4.4), y su esquema se muestra en la figura 52.

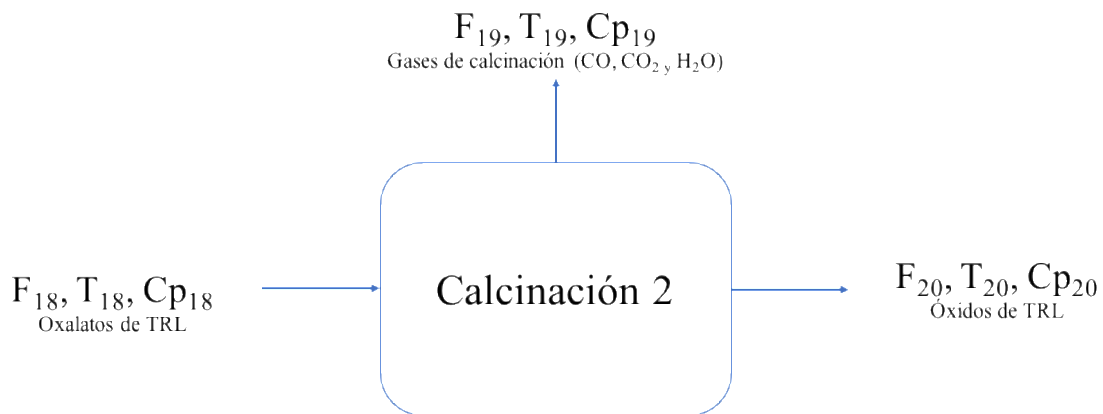


Figura 52: esquema descriptivo del proceso de calcinación 2.

donde:

$F_{18}$  = Flujo de entrada de oxalatos de tierras raras /t h<sup>-1</sup>

$F_{19}$  = Flujo de salida de gases de calcinación (CO, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O<sub>(v)</sub>) /t h<sup>-1</sup>

$F_{20}$  = Flujo de salida de óxidos de tierras raras /t h<sup>-1</sup>

$T_{18}$ ,  $T_{19}$  y  $T_{20}$  = Temperaturas respectivas de cada flujo /K

$Cp_{18}$ ,  $Cp_{19}$  y  $Cp_{20}$  = Calores específicos respectivos de cada flujo /kJ (t K)<sup>-1</sup>

Por balance de masa se cumple la ecuación 68.

$$F_{18} = F_{19} + F_{20} \quad (\text{e.68})$$

La conversión de la reacción de calcinación se asume completa luego de 1 hora, por lo que los flujos de salida ( $F_{19}$  y  $F_{20}$ ) presentan las composiciones mostradas en la tabla 49.

Tabla 49: composiciones flujos de salida calcinación 2.

$F_{19}$	/t h <sup>-1</sup>	$F_{20}$	/t h <sup>-1</sup>
Vapor de Agua	0,10	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1·10 <sup>-4</sup>
CO	0,05	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,092
CO <sub>2</sub>	0,07	CeO <sub>2</sub>	0,020
Total	0,22	PrO <sub>2</sub>	0,032
		Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,053
		Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,004
		Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1·10 <sup>-4</sup>
		Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2·10 <sup>-4</sup>
		Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2·10 <sup>-5</sup>
		Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2·10 <sup>-5</sup>
		Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3·10 <sup>-6</sup>
		Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2·10 <sup>-6</sup>
		Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4·10 <sup>-7</sup>
		Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2·10 <sup>-7</sup>
		Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2·10 <sup>-8</sup>
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,001
		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,030
		MgO	0,0001
		CaO	0,01
		Total	0,24

El producto de óxidos de tierras raras obtenido tiene las composiciones másicas mostradas en la figura 53, donde se observa el alto porcentaje de óxido de lantano, praseodmio y neodimio. Se debe tener en cuenta que el principal producto de interés es el óxido de neodimio por su alto valor comercial [43]. Sin embargo no se realizan mayores purificaciones a este producto por alcances de este trabajo.

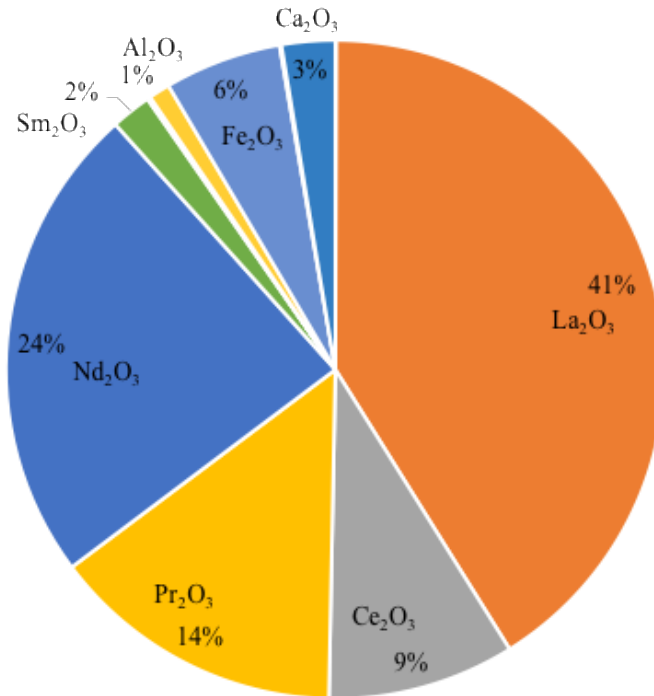


Figura 53: porcentajes máxicos de producto “mezcla de óxidos de tierras raras ligeras”

Con respecto al balance de energía, al igual que en la etapa de calcinación 1 (Sección 3.4.4), importa calcular el calor proporcionado por el combustible que debe ingresar al horno ( $Q_1$ ) el cual se calcula obteniendo los otros calores presentes en el horno:

$Q_2$ = calor utilizado en el horno para calentar gases y la reacción química.

$Q_3$ = calor que se llevan los gases calientes que salen por la chimenea.

$Q_4$ = calor perdido por radiación y fugas en el horno.

Se calcula primero  $Q_2$ :

$$\begin{aligned}
 Q_{\text{entrada}} &= F_{\text{oxalatos}} \cdot (H + Cp \cdot (25 - 0)) \\
 &= 0,39[t \text{ h}^{-1}] \cdot (-1.335,9 + 0,2 \cdot 25)[kJ \text{ kg}^{-1}] \cdot 1.000[kg \text{ t}^{-1}] \\
 &= -144,2[kJ \text{ s}^{-1}]
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 Q_{\text{salida}} &= F_{\text{oxidos}} \cdot (H + Cp \cdot (1.000 - 0)) + F_{\text{H}_2\text{O}} \cdot (H + Cp \cdot (450 - 0)) + F_{\text{CO}} \\
 &\quad \cdot (H + Cp \cdot (450 - 0)) + F_{\text{CO}_2} \cdot (H + Cp \cdot (450 - 0)) \\
 &= (-14,5 + 21,03 + 5,15 + 2,85) = 14,53[kJ \text{ s}^{-1}]
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 Q_{\text{rxn}} &= \sum F_m[mol \text{ h}^{-1}] \cdot H_{\text{rxn}}[kJ \text{ mol}^{-1}] \cdot \frac{1}{3.600} [h \text{ s}^{-1}] = 0,01[kJ \text{ s}^{-1}] \\
 &\rightarrow Q_2 = 158,7[kJ \text{ s}^{-1}]
 \end{aligned}$$

Cálculo de  $Q_3$ , queda en función del flujo de combustible:

$$Q_3 = q \cdot 10.300[kcal \text{ l}^{-1}] \cdot 0,28 = 2.884[kcal \text{ l}^{-1}] \cdot q$$

Cálculo de  $Q_4$ :

La superficie del horno se calcula en base a su largo y su diámetro (Calculados en la Sección 3.5.1.4) que en el caso de este horno sería,

$$Sup. = \pi \cdot D \cdot L = \pi \cdot 1,03[m] \cdot 34,3[m] = 110,99[m^2]$$

La diferencia de temperaturas varía a lo largo del horno, por lo que se calcula una diferencia con media logarítmica:

$$\Delta T_{ml} = \frac{(450 - 15) - (1.000 - 15)}{\ln\left(\frac{450 - 15}{1.000 - 15}\right)} = 670,7$$

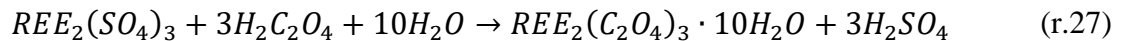
Obteniendo,  $Q_4 = 1,5 \cdot 111 \cdot 670,7 = 111,7[kJ s^{-1}]$

Por lo que el flujo de combustible es,

$$\begin{aligned} Q_1 &= q \cdot 9.700[kcal l^{-1}] \cdot 4,18[kJ kcal^{-1}] \\ &= 158,7[kJ s^{-1}] + 2884[kcal l^{-1}] \cdot 4,18[kJ kcal^{-1}] \cdot q + 111,7[kJ s^{-1}] \\ &\rightarrow q = 0,034[m^3 h^{-1}] \end{aligned}$$

#### 7.4.1.4 Etapa de precipitación 3

Esta etapa cumple la misma función que las etapas de precipitación anterior, siguiendo la reacción 27.



En esta se consume ácido oxálico y agua para formar oxalatos de tierras raras y ácido sulfúrico. El esquema se puede visualizar en la figura 54.

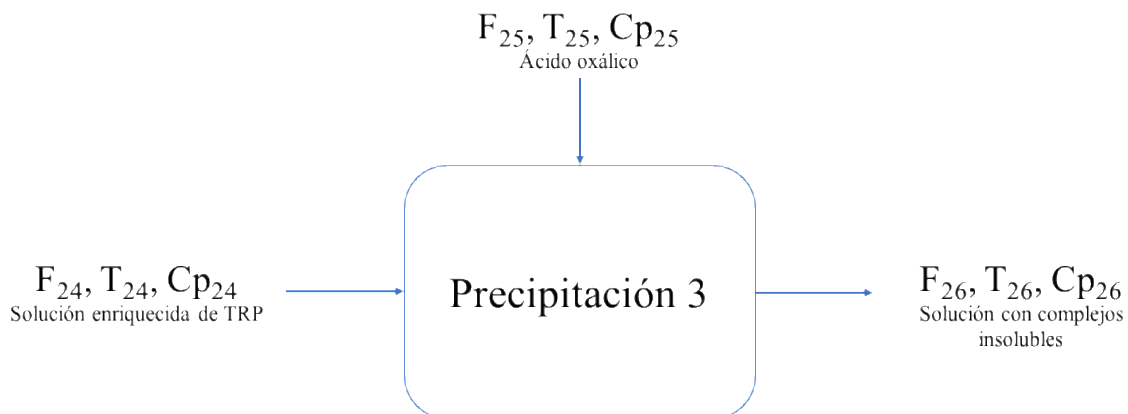


Figura 54: esquema descriptivo del proceso de precipitación 3.

donde:

$F_{24}$  = Flujo de entrada de acuoso enriquecida en tierras raras pesadas /t h<sup>-1</sup>

$F_{25}$  = Flujo de entrada de ácido oxálico /t h<sup>-1</sup>

$F_{26}$  = Flujo de solución con oxalatos de tierras raras insolubles /t h<sup>-1</sup>

$T_{24}, T_{25}$  y  $T_{26}$  = Temperaturas respectivas de cada flujo /K

$Cp_{24}, Cp_{25}$  y  $Cp_{26}$  = Calores específicos respectivos de cada flujo /kJ (t K)<sup>-1</sup>



Se calcula el flujo de ácido oxálico con un 10% de exceso molar sobre el requerido estequiométricamente según la ecuación 69.

$$F_{25} = 1,1 \cdot \left( mol_{TR} h^{-1} \cdot \frac{3}{2} \right) \cdot PM_{\text{ácido oxálico}} [t mol^{-1}] = 0,454 [t h^{-1}] \quad (e.69)$$

El balance de masa se rige por la ecuación 70.

$$F_{24} + F_{25} = F_{26} \quad (e.70)$$

Con esto se obtiene un flujo de salida, con oxalatos de tierras raras no solubles con la composición mostrada en la tabla 50.

Tabla 50: composiciones de salida de etapa de precipitación 3.

<b>Salida</b>	<b>/t h<sup>-1</sup></b>
<i>Y<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·10H<sub>2</sub>O</i>	0,672
<i>La<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·10H<sub>2</sub>O</i>	0,013
<i>Ce<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·10H<sub>2</sub>O</i>	0,002
<i>Pr<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·10H<sub>2</sub>O</i>	0,006
<i>Nd<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·10H<sub>2</sub>O</i>	0,022
<i>Sm<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·10H<sub>2</sub>O</i>	0,016
<i>Eu<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·10H<sub>2</sub>O</i>	0,004
<i>Gd<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·10H<sub>2</sub>O</i>	0,033
<i>Tb<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·10H<sub>2</sub>O</i>	0,012
<i>Dy<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·10H<sub>2</sub>O</i>	0,072
<i>Ho<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·10H<sub>2</sub>O</i>	0,019
<i>Er<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·10H<sub>2</sub>O</i>	0,059
<i>Tm<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·10H<sub>2</sub>O</i>	0,012
<i>Yb<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·10H<sub>2</sub>O</i>	0,083
<i>Lu<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·10H<sub>2</sub>O</i>	0,012
<i>Agua</i>	57,29
<i>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i>	28,5
<i>Ácido oxálico</i>	0,04
<i>SO<sub>4</sub><sup>-2</sup></i>	0,15
<i>Total</i>	87,02

El balance de energía para esta etapa se basa en las temperaturas de los flujos de entrada y la reacción de precipitación, para calcular una temperatura de los flujos de salida.

Se asume adiabaticidad y que no existe acumulación de energía en la etapa según muestra la ecuación 71.

$$E_i = E_s + E_{rxn} \quad (e.71)$$

La energía de entrada esta dada por los flujos 24 y 25 que ingresan a la etapa:

$$E_i = F_{24} \cdot (H + Cp_{24}\Delta T) + F_{25} \cdot (H + Cp_{25}\Delta T)$$

$$\rightarrow E_i = -6.362,4[kJ s^{-1}]$$

La energía de la reacción se calcula en base a la entalpía de reacción y el flujo molar:

$$E_{rxn} = \sum F_m [mol h^{-1}] \cdot H_{rxn} [kJ mol^{-1}] \cdot \frac{1}{3.600} [h s^{-1}] = -839,2[kJ s^{-1}]$$

Para el flujo de salida, la energía queda en función de la temperatura:

$$E_s = -10.557,8[kJ s^{-1}] + 77,02[kJ (s \text{ } ^\circ\text{C})^{-1}] \cdot T_s$$

Finalmente, por balance se puede calcular la temperatura de salida:

$$\rightarrow T_s = 65,4 \text{ } ^\circ\text{C}$$

### 7.4.1.5 Etapa de filtración 3

En esta etapa se filtran los oxalatos insolubles y se elimina el exceso de agua. El proceso se describe como muestra la figura 55.

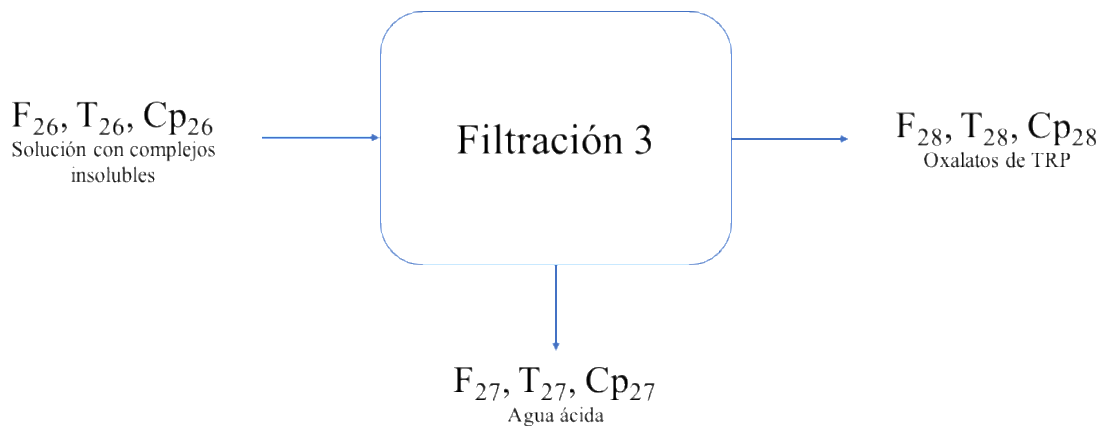


Figura 55: esquema descriptivo del proceso de filtración 3.

donde:

$F_{26}$ = Flujo de solución con oxalatos de tierras raras insolubles /t h<sup>-1</sup>

$F_{27}$ = Flujo de salida de solución ácida /t h<sup>-1</sup>

$F_{28}$ = Flujo de salida de oxalatos de tierras raras /t h<sup>-1</sup>

$T_{26}$ ,  $T_{27}$  y  $T_{28}$ = Temperaturas respectivas de cada flujo /K

$Cp_{26}$ ,  $Cp_{27}$  y  $Cp_{28}$ = Calores específicos respectivos de cada flujo /kJ (t K)<sup>-1</sup>

En este paso se elimina el agua del flujo junto con los iones disueltos en ella, cumpliendo la ecuación 72.

$$F_{26} = F_{27} + F_{28} \tag{e.72}$$

La composición de los flujos de salida 27 y 28 se detalla en la tabla 51.

Tabla 51: composiciones flujos de salida filtración 3.

$F_{27}$	/t h <sup>-1</sup>	$F_{28}$	/t h <sup>-1</sup>
Agua	57,29	Y <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	0,672
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	28,5	La <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	0,013
Ácido oxálico	0,04	Ce <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	0,002
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	0,15	Pr <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	0,006
Total	85,98	Nd <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	0,022
		Sm <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	0,016
		Eu <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	0,004
		Gd <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	0,033
		Tb <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	0,012
		Dy <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	0,072
		Ho <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	0,019
		Er <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	0,058
		Tm <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	0,012
		Yb <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	0,083
		Lu <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	0,012
		Total	1,04

Con respecto al balance de energía, se determina que no es relevante en esta etapa.

#### 7.4.1.6 Etapa de calcinación 3

En esta etapa se busca formar óxidos para poder disolverlos y proseguir con etapas de separación y purificación. Se basa en las reacciones de calcinación a 900 °C descritas anteriormente (Sección 3.4.4). El proceso se puede describir como muestra la figura 56.

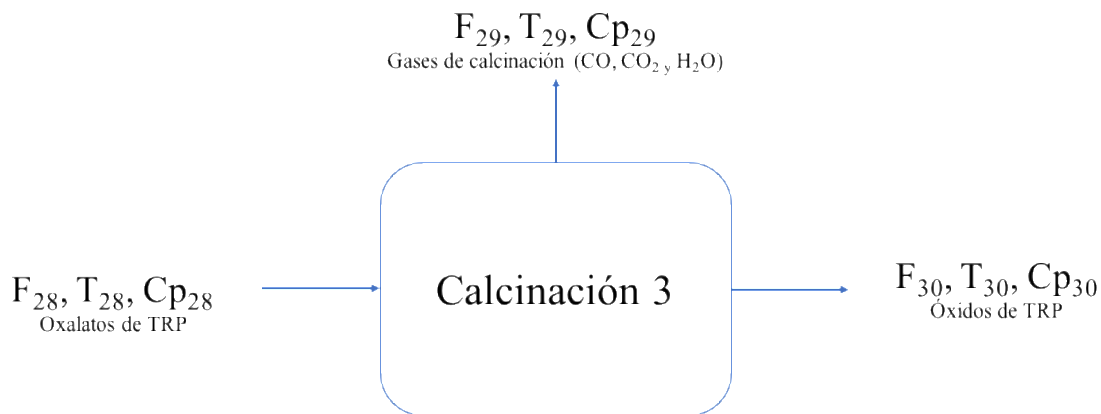


Figura 56: esquema descriptivo del proceso de calcinación 3.

donde:

$F_{28}$  = Flujo de entrada de oxalatos de tierras raras /t h<sup>-1</sup>

$F_{29}$ = Flujo de salida de gases de calcinación (CO, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O<sub>(v)</sub>) /t h<sup>-1</sup>

$F_{30}$ = Flujo de salida de óxidos de tierras raras /t h<sup>-1</sup>

$T_{28}$ ,  $T_{29}$  y  $T_{30}$ = Temperaturas respectivas de cada flujo /K

$Cp_{28}$ ,  $Cp_{29}$  y  $Cp_{30}$ = Calores específicos respectivos de cada flujo /kJ (t K)<sup>-1</sup>

Por balance de masa se cumple la ecuación 73.

$$F_{28} = F_{29} + F_{30} \quad (e.73)$$

La conversión de la reacción de calcinación se asume completa luego de 1 hora, por lo que los flujos de salida ( $F_{29}$  y  $F_{30}$ ) presentan las composiciones mostradas en la tabla 52.

Tabla 52: composiciones flujos de salida calcinación 3.

$F_{29}$	/t h <sup>-1</sup>	$F_{30}$	/t h <sup>-1</sup>
Vapor de Agua	0,28	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,240
CO	0,14	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,006
CO <sub>2</sub>	0,21	CeO <sub>2</sub>	0,001
Total	0,62	PrO <sub>2</sub>	0,003
		Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,010
		Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,007
		Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,002
		Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,016
		Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,005
		Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,034
		Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,009
		Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,028
		Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,006
		Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,041
		Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,006
		Total	0,41

El producto obtenido en esta etapa es una mezcla de óxidos de tierras raras principalmente del tipo pesadas, con un alto porcentaje de óxido de itrio, como se puede apreciar en la figura 57.

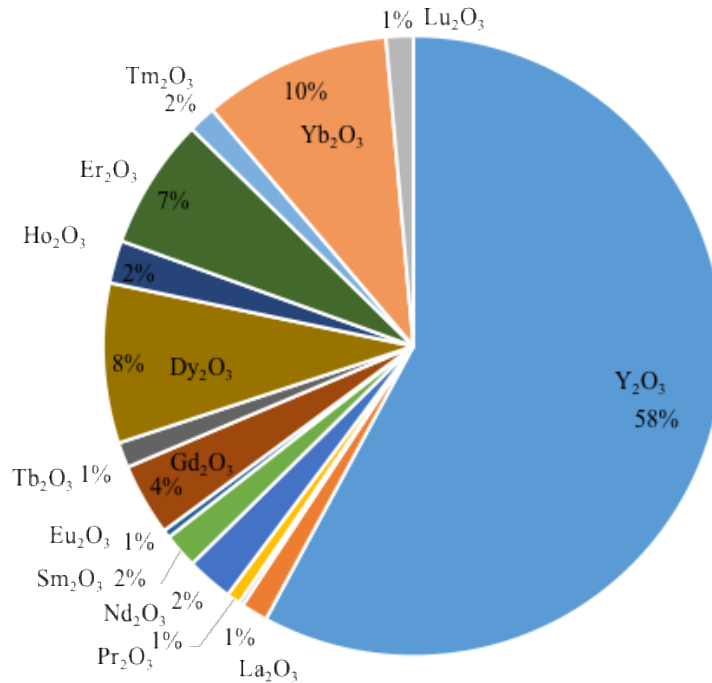


Figura 57: composición mezcla de óxidos de tierras raras calcinación 3.

Con respecto al balance de energía, al igual que en la etapa de calcinación 1 (Sección 3.4.4), importa calcular el calor proporcionado por el combustible que debe ingresar al horno ( $Q_1$ ) el cual se calcula obteniendo los otros calores presentes en el horno:

$Q_2$  = calor utilizado en el horno para calentar gases y la reacción química.

$Q_3$  = calor que se llevan los gases calientes que salen por la chimenea.

$Q_4$  = calor perdido por radiación y fugas en el horno.

Se calcula primero  $Q_2$ :

$$\begin{aligned}
 Q_{entrada} &= F_{oxalatos} \cdot (H + Cp \cdot (25 - 0)) \\
 &= 1,04[t \text{ h}^{-1}] \cdot (-1335,9 + 0,2 \cdot 25)[kJ \text{ kg}^{-1}] \cdot 1.000[kg \text{ t}^{-1}] \\
 &= -384,5[kJ \text{ s}^{-1}]
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 Q_{salida} &= F_{oxidos} \cdot (H + Cp \cdot (1.000 - 0)) + F_{H_2O} \cdot (H + Cp \cdot (450 - 0)) + F_{CO} \\
 &\quad \cdot (H + Cp \cdot (450 - 0)) + F_{CO_2} \cdot (H + Cp \cdot (450 - 0)) \\
 &= (-29,8 + 57,84 + 14,2 + 8,55) = 50,79[kJ \text{ s}^{-1}]
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 Q_{rxn} &= \sum F_m[mol \text{ h}^{-1}] \cdot H_{rxn}[kJ \text{ mol}^{-1}] \cdot \frac{1}{3.600}[h \text{ s}^{-1}] = 23,64[kJ \text{ s}^{-1}] \\
 &\rightarrow Q_2 = 458,93[kJ \text{ s}^{-1}]
 \end{aligned}$$

Cálculo de  $Q_3$ , queda en función del flujo de combustible:

$$Q_3 = q \cdot 10.300[kcal \text{ l}^{-1}] \cdot 0,28 = 2.884[kcal \text{ l}^{-1}] \cdot q$$

Cálculo de  $Q_4$ :

La superficie del horno se calcula en base a su largo y su diámetro (Calculados en la Sección 3.5.1.4) que en el caso de este horno sería:

$$Sup. = \pi \cdot D \cdot L = \pi \cdot 1,42[m] \cdot 47,4[m] = 211,45[m^2]$$

La diferencia de temperaturas varía a lo largo del horno, por lo que se calcula una diferencia con media logarítmica:

$$\Delta T_{ml} = \frac{(450 - 15) - (1000 - 15)}{\ln\left(\frac{450 - 15}{1000 - 15}\right)} = 670,7$$

Obteniendo,  $Q_4 = 1,5 \cdot 211,45 \cdot 670,7 = 212,73[kJ s^{-1}]$

Por lo que el flujo de combustible es:

$$\begin{aligned} Q_1 &= q \cdot 9.700[kcal l^{-1}] \cdot 4,18[kJ kcal^{-1}] \\ &= 458,93[kJ s^{-1}] + 2.884[kcal l^{-1}] \cdot 4,18[kJ kcal^{-1}] \cdot q + 212,73[kJ s^{-1}] \\ &\rightarrow q = 0,08[m^3 h^{-1}] \end{aligned}$$

#### 7.4.1.7 Etapa de disolución 2

Esta etapa corresponde a la disolución de los óxidos de tierras raras en una solución de ácido clorhídrico, para luego ingresar a una segunda etapa de extracción por solventes.

Por requerimiento de la etapa de extracción por solventes posterior, se requiere de un acuoso 0,1 M de HCl, con una carga de 13,5 g l<sup>-1</sup> de óxidos de tierras raras [60].

Con el flujo de ingreso de óxidos de tierras raras (F<sub>30</sub>) se puede calcular la cantidad necesaria de solución 0,1 M de HCl que debe ingresar al mezclador, de la siguiente forma:

$$\rightarrow F_{30} = 0,41 [t h^{-1}]$$

$$\rightarrow \text{Flujo volumétrico} = F_v = \frac{(F_{30}[t h^{-1}] \cdot 10^6[g t^{-1}])}{13,5[g l^{-1}] \cdot 10^3[l m^{-3}]} = 30,8[m^3 h^{-1}]$$

$$\rightarrow F_{31} = \frac{(F_v[m^3 h^{-1}] \cdot 10^3[l m^{-3}] \cdot 0,1[mol l^{-1}] \cdot 36,45[g mol^{-1}])}{10^6[g t^{-1}]} + F_v \cdot \rho_{agua} = 30,9[t h^{-1}]$$

Luego la corriente de salida (F<sub>32</sub>) se calcula en base al balance de masa mostrado en la ecuación 74.

$$F_{32} = F_{30} + F_{31} \tag{e.73}$$

$$\rightarrow F_{32} = 0,41[t h^{-1}] + 30,9[t h^{-1}] = 31,3[t h^{-1}]$$

En la figura 58 se puede observar un esquema de la etapa de disolución:

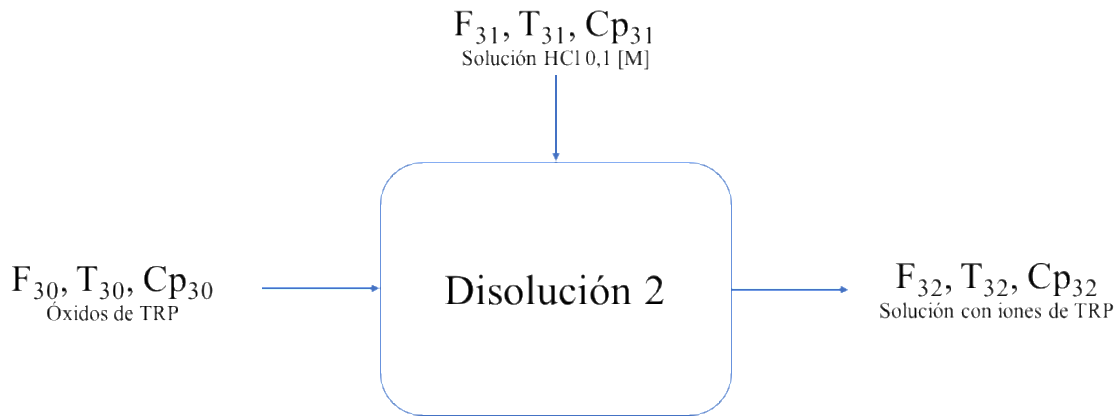


Figura 58: esquema descriptivo del proceso de disolución 2.

donde:

$F_{30}$  = Flujo de entrada de óxidos de tierras raras /t h<sup>-1</sup>

$F_{31}$  = Flujo de entrada de solución 0,1[M] de HCl /t h<sup>-1</sup>

$F_{32}$  = Flujo de salida de solución con elementos de TR /t h<sup>-1</sup>

$T_{30}$ ,  $T_{31}$  y  $T_{32}$  = Temperaturas respectivas de cada flujo /K

$Cp_{30}$ ,  $Cp_{31}$  y  $Cp_{32}$  = Calores específicos respectivos de cada flujo /kJ (t K)<sup>-1</sup>

Con respecto al balance de energía, se ingresa un flujo de solución 0,1M HCl a 15 °C y otro de óxidos de tierras raras desde el proceso de calcinación cercano a los 900 °C. En esta etapa no ocurren reacciones, por lo que la energía resultante se calcula según la ecuación 74, asumiendo adiabaticidad.

$$E_i = E_s \quad (e.74)$$

Se calcula la energía que ingresa según la ecuación 75.

$$E_i = F_{30} \cdot (H + Cp_{30}\Delta T) + F_{31} \cdot (H + Cp_{31}\Delta T) \quad (e.75)$$

$$E_i = 0,41 \cdot (-591,3 + 0,33 \cdot 900) + (30,8 \cdot (-241,8 + 4,18 \cdot 15)) + (0,11 \cdot (-92,31 + 0,86 \cdot 15))$$

$$\rightarrow E_i = -1.568,2[\text{kJ s}^{-1}]$$

Mientras que la energía de salida queda en función de la temperatura de salida ( $T_s$ ):

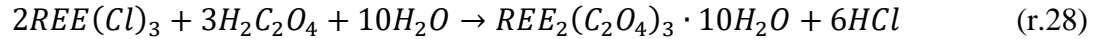
$$E_s = F_{32} \cdot (H + Cp_{32}\Delta T)$$

$$E_s = -2.139,07 + 35,83 \cdot T_s$$

$$\rightarrow T_s = \frac{-1568,2 + 2.139,07}{35,83} = 15,9^\circ\text{C}$$

#### 7.4.1.8 Etapa de precipitación 4

Al igual que en la etapa de precipitación anterior (Sección 7.4.1.4), se agrega ácido oxálico en exceso para precipitar los elementos de tierras raras como oxalatos de estos. En este caso la reacción de precipitación es la número 28.



donde se consume ácido oxálico y agua para formar oxalatos y ácido clorhídrico. Este proceso se puede observar en el esquema de la figura 59.

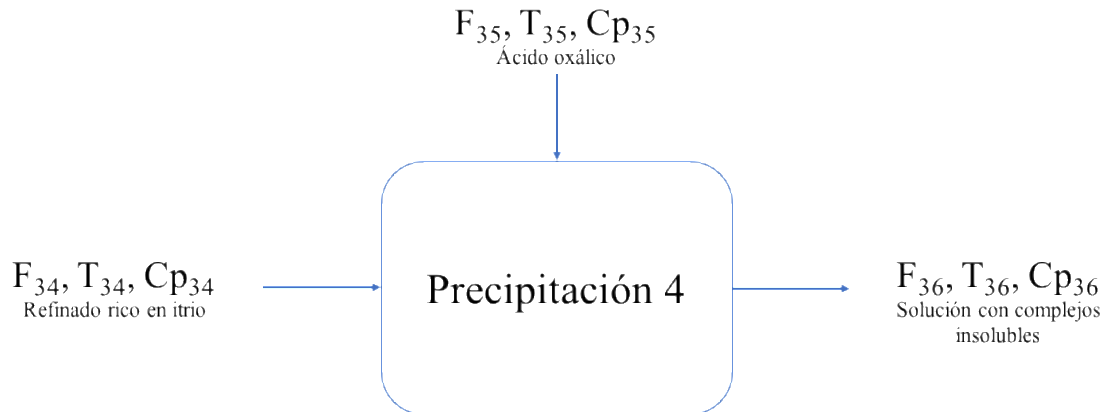


Figura 59: esquema descriptivo del proceso de precipitación 4.

donde:

$F_{34}$  = Flujo de entrada de refinado enriquecido en tierras raras ligeras /t h<sup>-1</sup>

$F_{35}$  = Flujo de entrada de ácido oxálico /t h<sup>-1</sup>

$F_{36}$  = Flujo de solución con oxalatos de tierras raras insolubles /t h<sup>-1</sup>

$T_{34}$ ,  $T_{35}$  y  $T_{36}$  = Temperaturas respectivas de cada flujo /K

$Cp_{34}$ ,  $Cp_{35}$  y  $Cp_{36}$  = Calores específicos respectivos de cada flujo /kJ (t K)<sup>-1</sup>

Se calcula el flujo de ácido oxálico con un 10% de exceso molar sobre el requerido estequiométricamente según la ecuación 76.

$$F_{35} = 1,1 \cdot \left( mol_{TR} h^{-1} \cdot \frac{3}{2} \right) \cdot PM_{ácido\ oxálico} [t mol^{-1}] = 0,16 [t h^{-1}] \quad (e.76)$$

El balance de masa se rige por la ecuación 77.

$$F_{35}F_{34} + F_{35} = F_{36} \quad (e.77)$$

Con esto se obtiene un flujo de salida, con oxalatos de tierras raras no solubles con la composición mostrada en la tabla 53.



Tabla 53: composiciones de salida de etapa de precipitación 4.

<i>Salida</i>	<i>/t h<sup>-1</sup></i>
$Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,331
$La_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,006
$Ce_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,0014
$Pr_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,0029
$Nd_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,0032
$Sm_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	-
$Eu_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	-
$Gd_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,0005
$Tb_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	-
$Dy_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,0003
$Ho_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,0003
$Er_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,0005
$Tm_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,0001
$Yb_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	-
$Lu_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	-
<i>Agua</i>	30,72
<i>Ácido clorhídrico</i>	0,06
<i>Ácido oxálico</i>	0,015
<i>Total</i>	31,14

El balance de energía para esta etapa se basa en las temperaturas de los flujos de entrada y la reacción de precipitación, para calcular una temperatura de los flujos de salida.

Se asume adiabaticidad y que no existe acumulación de energía en la etapa según muestra la ecuación 78.

$$E_i = E_s + E_{rxn} \quad (e.78)$$

La energía de entrada esta dada por los flujos 34 y 35 que ingresan a la etapa:

$$E_i = F_{34} \cdot (H + Cp_{34}\Delta T) + F_{35} \cdot (H + Cp_{35}\Delta T)$$

$$\rightarrow E_i = -1.391,3[kJ s^{-1}]$$

La energía de la reacción se calcula en base a la entalpía de reacción y el flujo molar:

$$E_{rxn} = \sum F_m[mol h^{-1}] \cdot H_{rxn}[kJ mol^{-1}] \cdot \frac{1}{3.600}[h s^{-1}] = -298,4[kJ s^{-1}]$$

Para el flujo de salida, la energía queda en función de la temperatura:

$$E_s = -2.190,7[kJ s^{-1}] + 35,7[kJ (s ^\circ C)^{-1}] \cdot T_s$$

Finalmente por balance se puede calcular la temperatura de salida:

$$\rightarrow T_s = 30,8 \text{ } ^\circ\text{C}$$

#### 7.4.1.9 Etapa de filtración 4

En esta etapa se filtran los oxalatos insolubles y se elimina el exceso de agua. El proceso se describe como muestra la figura 60.

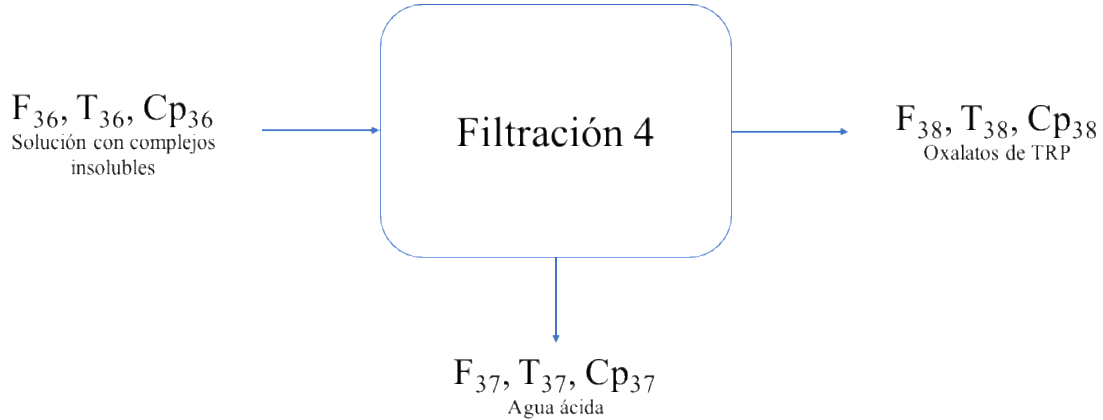


Figura 60: esquema descriptivo del proceso de filtración 4.

donde:

$F_{36}$  = Flujo de solución con oxalatos de tierras raras insolubles /t h<sup>-1</sup>

$F_{37}$  = Flujo de salida de solución ácida /t h<sup>-1</sup>

$F_{38}$  = Flujo de salida de oxalatos de tierras raras /t h<sup>-1</sup>

$T_{36}, T_{37}$  y  $T_{38}$  = Temperaturas respectivas de cada flujo /K

$Cp_{36}, Cp_{37}$  y  $Cp_{38}$  = Calores específicos respectivos de cada flujo /kJ (t K)<sup>-1</sup>

En este paso se elimina el agua del flujo junto con los iones disueltos en ella, cumpliendo la ecuación 79.

$$F_{36} = F_{37} + F_{38} \quad (\text{e.79})$$

La composición de los flujos de salida 37 y 38 es la mostrada en la tabla 54.

Tabla 54: composiciones flujos de salida filtración 4.

$F_{37}$	$/t\ h^{-1}$	$F_{38}$	$/t\ h^{-1}$
Agua	30,69	$Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,331
HCl	0,063	$La_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,006
Ácido oxálico	0,013	$Ce_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,001
$H^+$	0,001	$Pr_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,003
Total	30,77	$Nd_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,003
		$Sm_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	-
		$Eu_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	-
		$Gd_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,0005
		$Tb_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	-
		$Dy_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,0003
		$Ho_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,0003
		$Er_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,0005
		$Tm_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,0001
		$Yb_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	-
		$Lu_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	-
		Total	0,35

Con respecto al balance de energía, se determina que no es relevante en esta etapa.

#### 7.4.1.10 Etapa de calcinación 4

En esta etapa se calcinan los oxalatos de tierras raras para obtener un producto comercializable de mezcla de óxidos de tierras raras con un alto porcentaje de itrio. Se rige por las mismas reacciones mostradas en la etapa de calcinación 1 (Sección 3.4.4), y su proceso es el descrito en la figura 61.

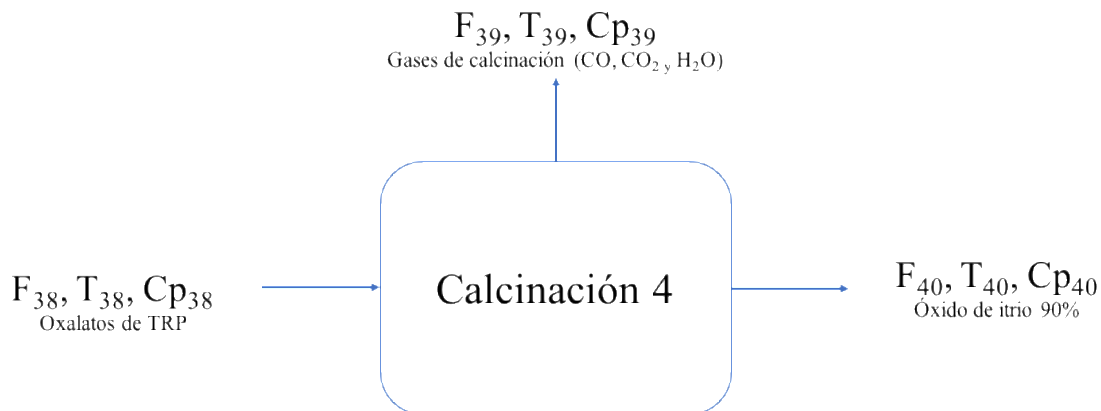


Figura 61: esquema descriptivo del proceso de calcinación 4.

donde:

$F_{38}$  = Flujo de entrada de oxalatos de tierras raras /t h<sup>-1</sup>

$F_{39}$  = Flujo de salida de gases de calcinación (CO, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O<sub>(v)</sub>) /t h<sup>-1</sup>

$F_{40}$  = Flujo de salida de óxidos de tierras raras /t h<sup>-1</sup>

$T_{38}$ ,  $T_{39}$  y  $T_{40}$  = Temperaturas respectivas de cada flujo /K

$Cp_{38}$ ,  $Cp_{39}$  y  $Cp_{40}$  = Calores específicos respectivos de cada flujo /kJ (t K)<sup>-1</sup>

Por balance de masa se cumple la ecuación 80.

$$F_{38} = F_{39} + F_{40} \quad (\text{e.80})$$

La conversión de la reacción de calcinación se asume completa luego de 1 hora, por lo que los flujos de salida ( $F_{39}$  y  $F_{40}$ ) presentan las composiciones mostradas en la tabla 55.

Tabla 55: composiciones flujos de salida calcinación 4.

$F_{39}$	/t h <sup>-1</sup>	$F_{40}$	/t h <sup>-1</sup>
Vapor de Agua	0,098	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1181
CO	0,049	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0027
CO <sub>2</sub>	0,075	CeO <sub>2</sub>	0,0007
Total	0,221	PrO <sub>2</sub>	0,0014
		Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0014
		Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-
		Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-
		Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0002
		Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-
		Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0001
		Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0001
		Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0003
		Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-
		Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-
		Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-
		Total	0,41

El producto obtenido en esta etapa es una mezcla de óxidos de tierras raras con un alto porcentaje de óxido de itrio (95%), como se puede apreciar en la figura 62.

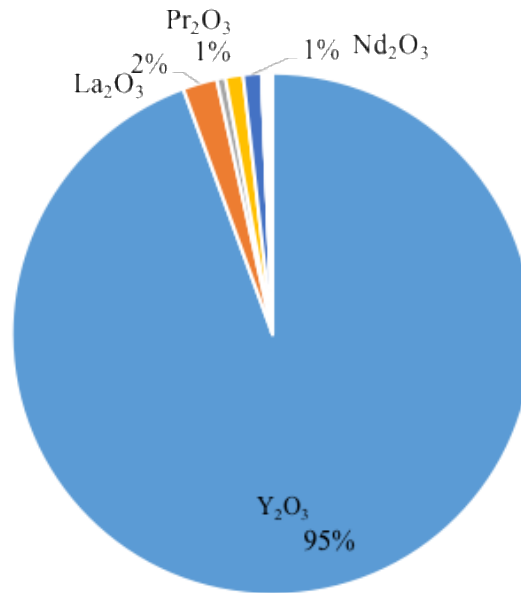


Figura 62: composición de mezcla de óxidos de tierras raras, calcinación 4.

Con respecto al balance de energía, al igual que en la etapa de calcinación 1 (Sección 3.4.4), importa calcular el calor proporcionado por el combustible que debe ingresar al horno ( $Q_1$ ) el cual se calcula obteniendo los otros calores presentes en el horno:

$Q_2$  = calor utilizado en el horno para calentar gases y la reacción química.

$Q_3$  = calor que se llevan los gases calientes que salen por la chimenea.

$Q_4$  = calor perdido por radiación y fugas en el horno.

Se calcula primero  $Q_2$ :

$$\begin{aligned}
 Q_{\text{entrada}} &= F_{\text{oxalatos}} \cdot (H + Cp \cdot (25 - 0)) \\
 &= 0,35[t \text{ h}^{-1}] \cdot (-1335,9 + 0,2 \cdot 25)[kJ \text{ kg}^{-1}] \cdot 1.000[kg \text{ t}^{-1}] \\
 &= -129,4[kJ \text{ s}^{-1}]
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 Q_{\text{salida}} &= F_{\text{oxidos}} \cdot (H + Cp \cdot (1.000 - 0)) + F_{\text{H}_2\text{O}} \cdot (H + Cp \cdot (450 - 0)) + F_{\text{CO}} \\
 &\quad \cdot (H + Cp \cdot (450 - 0)) + F_{\text{CO}_2} \cdot (H + Cp \cdot (450 - 0)) \\
 &= (-9,4 + 20,57 + 5,06 + 2,88) = 19,1[kJ \text{ s}^{-1}]
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 Q_{\text{rxn}} &= \sum F_m[mol \text{ h}^{-1}] \cdot H_{\text{rxn}}[kJ \text{ mol}^{-1}] \cdot \frac{1}{3.600} [h \text{ s}^{-1}] = 8,2[kJ \text{ s}^{-1}] \\
 &\rightarrow Q_2 = 156,7[kJ \text{ s}^{-1}]
 \end{aligned}$$

Cálculo de  $Q_3$ , queda en función del flujo de combustible:

$$Q_3 = q \cdot 10.300[kcal \text{ l}^{-1}] \cdot 0,28 = 2.884[kcal \text{ l}^{-1}] \cdot q$$

Cálculo de  $Q_4$ :

La superficie del horno se calcula en base a su largo y su diámetro (Calculados en la Sección 3.5.1.4) que en el caso de este horno sería:

$$Sup. = \pi \cdot D \cdot L = \pi \cdot 0,95[m] \cdot 31,5[m] = 94,01[m^2]$$

La diferencia de temperaturas varía a lo largo del horno, por lo que se calcula una diferencia con media logarítmica:

$$\Delta T_{ml} = \frac{(450 - 15) - (1.000 - 15)}{\ln\left(\frac{450 - 15}{1.000 - 15}\right)} = 670.7$$

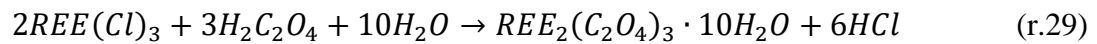
Obteniendo,  $Q_4 = 1,5 \cdot 94 \cdot 670,7 = 94,6[kJ s^{-1}]$

Por lo que el flujo de combustible es:

$$\begin{aligned} Q_1 &= q \cdot 9.700[kcal l^{-1}] \cdot 4,18[kJ kcal^{-1}] \\ &= 156,7[kJ s^{-1}] + 2.884[kcal l^{-1}] \cdot 4,18[kJ kcal^{-1}] \cdot q + 94,6[kJ s^{-1}] \\ &\rightarrow q = 0,032[m^3 h^{-1}] \end{aligned}$$

#### 7.4.1.11 Etapa de precipitación 5

Al igual que en la etapa de precipitación anterior (Sección 7.4.1.8), se agrega ácido oxálico en exceso para precipitar los elementos de tierras raras como oxalatos de estos. En este caso la reacción 29 es la de precipitación.



donde se consume ácido oxálico y agua para formar oxalatos y ácido clorhídrico. Este proceso se puede observar en el esquema de la figura 63.

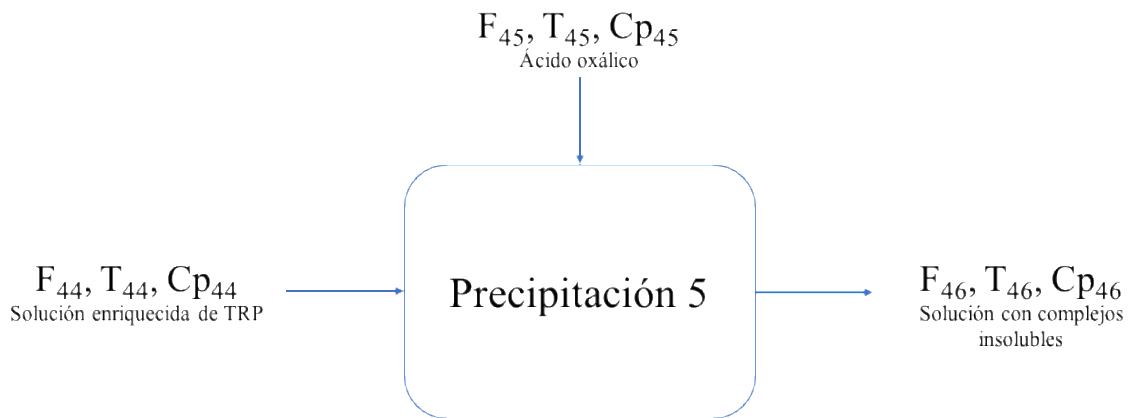


Figura 63: esquema descriptivo del proceso de precipitación 5.

donde:

$F_{44}$  = Flujo de entrada de refinado enriquecida en tierras raras ligeras /t h<sup>-1</sup>

$F_{45}$  = Flujo de entrada de ácido oxálico /t h<sup>-1</sup>

$F_{46}$  = Flujo de solución con oxalatos de tierras raras insolubles /t h<sup>-1</sup>

$T_{44}$ ,  $T_{45}$  y  $T_{46}$  = Temperaturas respectivas de cada flujo /K

$Cp_{44}$ ,  $Cp_{45}$  y  $Cp_{46}$  = Calores específicos respectivos de cada flujo /kJ (t K)<sup>-1</sup>

Se calcula el flujo de ácido oxálico con un 10% de exceso molar sobre el requerido estequiométricamente según muestra la ecuación 81.

$$F_{45} = 1,1 \cdot \left( \text{mol}_{TR} h^{-1} \cdot \frac{3}{2} \right) \cdot PM_{\text{ácido oxálico}} [t \text{ mol}^{-1}] = 0,067 [t h^{-1}] \quad (\text{e.81})$$

El balance de masa se rige por la ecuación 82.

$$F_{44} + F_{45} = F_{46} \quad (\text{e.82})$$

Con esto se obtiene un flujo de salida, con oxalatos de tierras raras no solubles con la composición mostrada en la tabla 56.

Tabla 56: composiciones de salida de etapa de precipitación 5.

<i>Salida</i>	<i>/t h<sup>-1</sup></i>
$Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,0048
$La_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,0005
$Ce_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,0006
$Pr_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,0034
$Nd_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,0079
$Sm_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,0081
$Eu_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,0019
$Gd_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,0161
$Tb_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,0057
$Dy_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,0358
$Ho_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,0093
$Er_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,0287
$Tm_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,0061
$Yb_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,0413
$Lu_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,0059
<i>Agua</i>	61,52
<i>Ácido clorhídrico</i>	0,05
<i>Cl<sup>-</sup></i>	0,048
<i>Ácido oxálico</i>	0,006
<i>Total</i>	61,80

El balance de energía para esta etapa se basa en las temperaturas de los flujos de entrada y la reacción de precipitación, para calcular una temperatura de los flujos de salida.

Se asume adiabaticidad y que no existe acumulación de energía en la etapa según muestra la ecuación 83.

$$E_i = E_s + E_{rxn} \quad (\text{e.83})$$

La energía de entrada esta dada por los flujos 44 y 45 que ingresan a la etapa:

$$E_i = F_{44} \cdot (H + Cp_{44}\Delta T) + F_{45} \cdot (H + Cp_{45}\Delta T)$$

$$\rightarrow E_i = -2.723,55[kJ s^{-1}]$$

La energía de la reacción se calcula en base a la entalpía de reacción y el flujo molar:

$$E_{rxn} = \sum F_m [mol h^{-1}] \cdot H_{rxn} [kJ mol^{-1}] \cdot \frac{1}{3.600} [h s^{-1}] = -124,3[kJ s^{-1}]$$

Para el flujo de salida, la energía queda en función de la temperatura:

$$E_s = -4.199,2[kJ s^{-1}] + 71,43[kJ (s \text{ } ^\circ C)^{-1}] \cdot T_s$$

Finalmente por balance se puede calcular la temperatura de salida:

$$\rightarrow T_s = 22,4^\circ C$$

#### 7.4.1.12 Etapa de filtración 5

En esta etapa se filtran los oxalatos insolubles y se elimina el exceso de agua. El proceso se describe como muestra la figura 64.

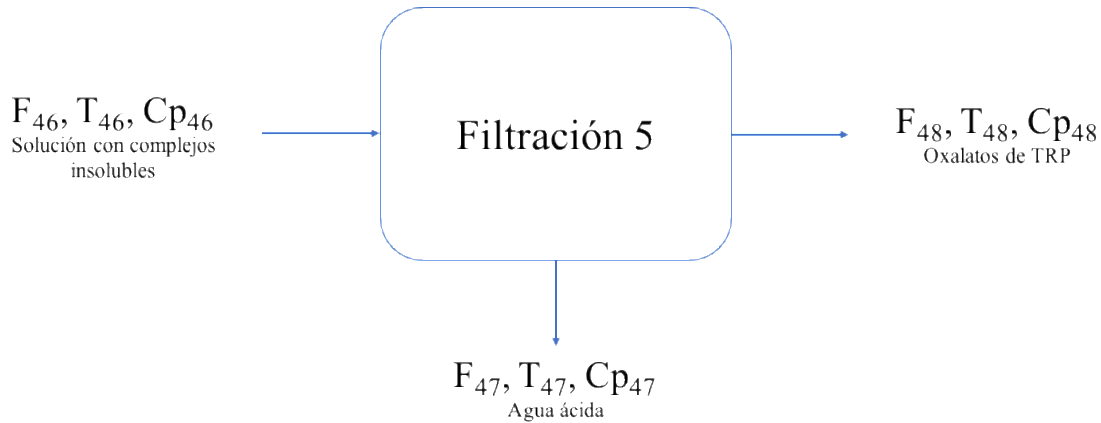


Figura 64: esquema descriptivo del proceso de filtración 5.

donde:

$F_{46}$  = Flujo de solución con oxalatos de tierras raras insolubles /t h<sup>-1</sup>

$F_{47}$  = Flujo de salida de solución ácida /t h<sup>-1</sup>

$F_{48}$  = Flujo de salida de oxalatos de tierras raras /t h<sup>-1</sup>

$T_{46}$ ,  $T_{47}$  y  $T_{48}$  = Temperaturas respectivas de cada flujo /K

$Cp_{46}$ ,  $Cp_{47}$  y  $Cp_{48}$  = Calores específicos respectivos de cada flujo /kJ (t K)<sup>-1</sup>

En este paso se elimina el agua del flujo junto con los iones disueltos en ella, cumpliendo la ecuación 84.

$$F_{46} = F_{47} + F_{48} \tag{e.84}$$

La composición de los flujos de salida 47 y 48 es la mostrada en la tabla 57.



Tabla 57: composiciones flujos de salida filtración 5.

$F_{37}$	$/t\ h^{-1}$	$F_{38}$	$/t\ h^{-1}$
Agua	61,52	$Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,0048
HCl	0,049	$La_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,0005
Ácido oxálico	0,006	$Ce_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,0006
$H^+$	0,048	$Pr_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,0034
Total	60,62	$Nd_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,0079
		$Sm_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,0081
		$Eu_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,0019
		$Gd_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,0161
		$Tb_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,0057
		$Dy_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,0358
		$Ho_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,0093
		$Er_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,0287
		$Tm_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,0061
		$Yb_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,0413
		$Lu_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0,0059
		Total	0,1762

Con respecto al balance de energía, se determina que no es relevante en esta etapa.

#### 7.4.1.13 Etapa de calcinación 5

En esta etapa se calcinan los oxalatos de tierras raras para obtener un producto comercializable de mezcla de óxidos de tierras raras principalmente del tipo pesadas. Se rige por las mismas reacciones mostradas en la etapa de calcinación 1 (Sección 3.4.4), y su proceso es el que muestra la figura 65.

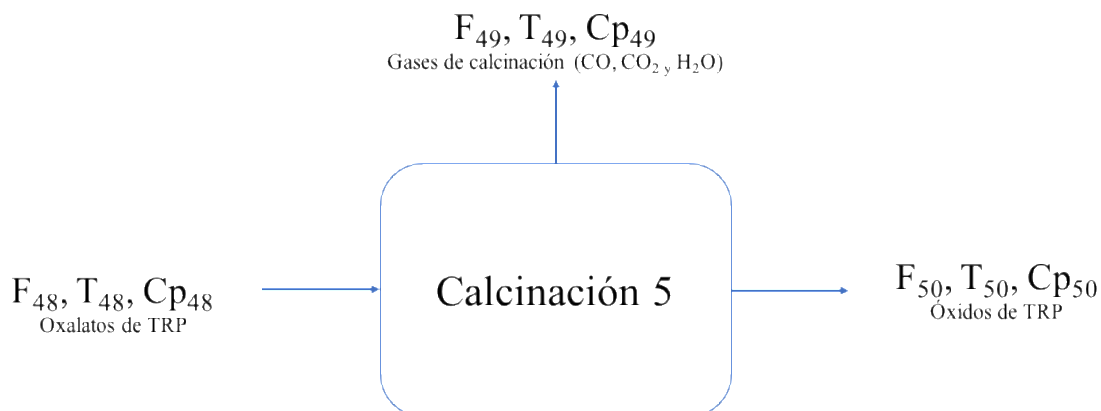


Figura 65: esquema descriptivo del proceso de calcinación 5.

donde:

$F_{48}$  = Flujo de entrada de oxalatos de tierras raras /t h<sup>-1</sup>

$F_{49}$  = Flujo de salida de gases de calcinación (CO, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O<sub>(v)</sub>) /t h<sup>-1</sup>

$F_{50}$  = Flujo de salida de óxidos de tierras raras /t h<sup>-1</sup>

$T_{48}$ ,  $T_{49}$  y  $T_{50}$  = Temperaturas respectivas de cada flujo /K

$Cp_{48}$ ,  $Cp_{49}$  y  $Cp_{50}$  = Calores específicos respectivos de cada flujo /kJ (t K)<sup>-1</sup>

Por balance de masa se cumple la ecuación 85.

$$F_{48} = F_{49} + F_{50} \quad (\text{e.85})$$

La conversión de la reacción de calcinación se asume completa luego de 1 hora, por lo que los flujos de salida ( $F_{49}$  y  $F_{50}$ ) presentan las composiciones mostradas en la tabla 58.

Tabla 58: composiciones flujos de salida calcinación 5.

$F_{49}$	/t h <sup>-1</sup>	$F_{50}$	/t h <sup>-1</sup>
Vapor de Agua	0,04	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,002
CO	0,02	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-
CO <sub>2</sub>	0,03	CeO <sub>2</sub>	-
Total	0,09	PrO <sub>2</sub>	0,002
		Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,004
		Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,004
		Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,001
		Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,008
		Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,003
		Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,017
		Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,004
		Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,014
		Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,003
		Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,020
		Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,003
		Total	0,08

El producto obtenido en esta etapa es una mezcla de óxidos de tierras raras principalmente del tipo pesado, como se puede apreciar en la figura 66.

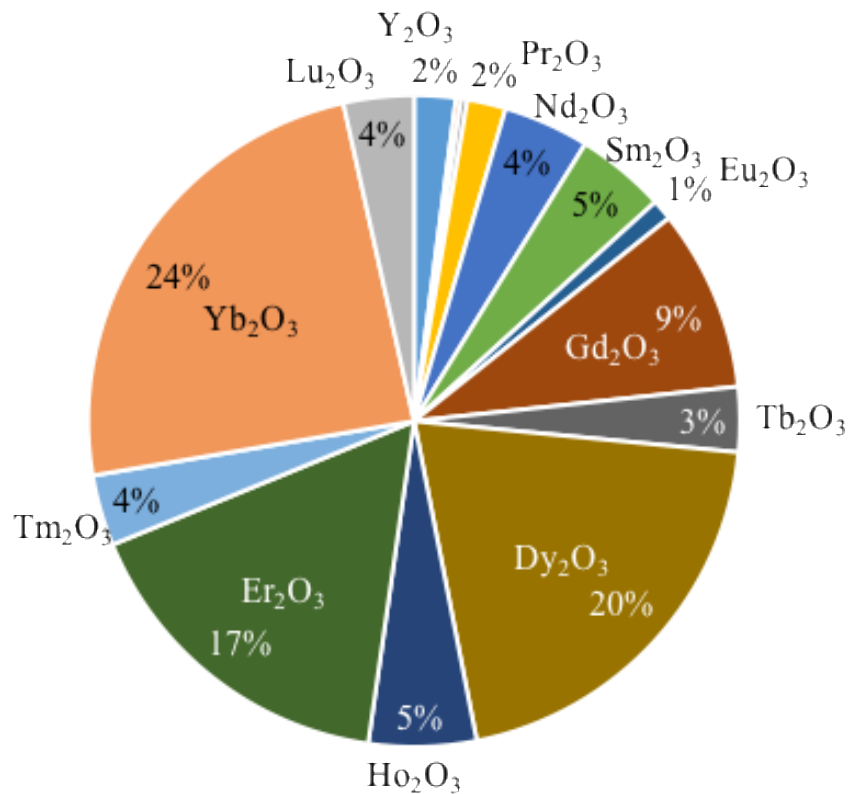


Figura 66: composición porcentual de óxidos de tierras raras.

Con respecto al balance de energía, al igual que en la etapa de calcinación 1 (Sección 3.4.4), importa calcular el calor proporcionado por el combustible que debe ingresar al horno ( $Q_1$ ) el cual se calcula obteniendo los otros calores presentes en el horno:

$Q_2$  = calor utilizado en el horno para calentar gases y la reacción química.

$Q_3$  = calor que se llevan los gases calientes que salen por la chimenea.

$Q_4$  = calor perdido por radiación y fugas en el horno.

Se calcula primero  $Q_2$ :

$$\begin{aligned}
 Q_{\text{entrada}} &= F_{\text{oxalatos}} \cdot (H + Cp \cdot (25 - 0)) \\
 &= 0,18[t \text{ h}^{-1}] \cdot (-1.335,9 + 0,2 \cdot 25)[kJ \text{ kg}^{-1}] \cdot 1.000[kg \text{ t}^{-1}] \\
 &= -66,5[kJ \text{ s}^{-1}]
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 Q_{\text{salida}} &= F_{\text{oxidos}} \cdot (H + Cp \cdot (1.000 - 0)) + F_{\text{H}_2\text{O}} \cdot (H + Cp \cdot (450 - 0)) + F_{\text{CO}} \\
 &\quad \cdot (H + Cp \cdot (450 - 0)) + F_{\text{CO}_2} \cdot (H + Cp \cdot (450 - 0)) \\
 &= (-5,8 + 8,41 + 2,06 + 1,22) = 5,89[kJ \text{ s}^{-1}]
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 Q_{\text{rxn}} &= \sum F_m[mol \text{ h}^{-1}] \cdot H_{\text{rxn}}[kJ \text{ mol}^{-1}] \cdot \frac{1}{3.600}[h \text{ s}^{-1}] = 3,1[kJ \text{ s}^{-1}] \\
 &\rightarrow Q_2 = 75,49[kJ \text{ s}^{-1}]
 \end{aligned}$$

Cálculo de  $Q_3$ , queda en función del flujo de combustible:

$$Q_3 = q \cdot 10.300[kcal \text{ l}^{-1}] \cdot 0,28 = 2.884[kcal \text{ l}^{-1}] \cdot q$$

Cálculo de  $Q_4$ :

La superficie del horno se calcula en base a su largo y su diámetro (Calculados en la Sección 3.5.1.4) que en el caso de este horno sería:

$$Sup. = \pi \cdot D \cdot L = \pi \cdot 0,84[m] \cdot 28[m] = 73,9[m^2]$$

La diferencia de temperaturas varía a lo largo del horno, por lo que se calcula una diferencia con media logarítmica:

$$\Delta T_{ml} = \frac{(450 - 15) - (1.000 - 15)}{\ln\left(\frac{450 - 15}{1.000 - 15}\right)} = 670,7$$

Obteniendo,  $Q_4 = 1,5 \cdot 74 \cdot 670,7 = 74,33[kJ s^{-1}]$

Por lo que el flujo de combustible es:

$$\begin{aligned} Q_1 &= q \cdot 9.700[kcal l^{-1}] \cdot 4,18[kJ kcal^{-1}] \\ &= 75,49[kJ s^{-1}] + 2884[kcal l^{-1}] \cdot 4,18[kJ kcal^{-1}] \cdot q + 74,33[kJ s^{-1}] \\ &\rightarrow q = 0,02[m^3 h^{-1}] \end{aligned}$$

## 7.4.2 Dimensionamiento de bombas

### 7.4.2.1 Bomba 2

Esta bomba permite el desplazamiento del líquido desde el mezclador 1 hasta el primer mezclador-decantador de la etapa de extracción por solventes. Las propiedades del fluido son las que muestra la tabla 59.

Tabla 59: propiedades del fluido.

Densidad /kg m <sup>-3</sup>	Viscosidad /Pas	Flujo másico /kg s <sup>-1</sup>	Velocidad /m s <sup>-1</sup>
998	0,001	7,9	2

Se calculan He [m] y Hs [m] y, se pone por ejemplo He [m].

$$\rightarrow H_E = \frac{P_e}{\rho_f \cdot g} + \frac{v_e^2}{2 \cdot g} + h_e = \frac{10.1325}{998 \cdot 9,8} + \frac{0^2}{2 \cdot 9,8} + 0 = 10,36[m]$$

Los resultados se muestran en la tabla 60.

Tabla 60: cálculo de energía de entrada y salida.

	Pi /Pa	Vi /m s <sup>-1</sup>	hi /m	Hi /m
Entrada	101.325	0	0	10,36
Salida	101.325	2	6,4	16,96
Total Hs-He /m				6,6

Para estimar el valor de  $\Delta H[m]$ , se obtiene el diámetro, el N° de Re y se fija el largo de tubería considerando una distancia de 3 m desde el mezclador (por supuestos realizados en Sección 3.5.2.3), junto con el valor de  $h_s=6,4$ , implican  $L=9,4[m]$ .

$$\rightarrow D = \sqrt{\frac{4 \cdot F}{v_c \cdot \pi \cdot \rho_c}} = \sqrt{\frac{4 \cdot 7,9[kg s^{-1}]}{2[m s^{-1}] \cdot \pi \cdot 998[kg m^{-3}]} = 0,07$$

$$\rightarrow Re = \frac{\rho \cdot v \cdot D}{\mu} = \frac{998 \cdot 2 \cdot 0,07}{0,001} = 14 \cdot 10^4$$

Ya que  $Re > 4000$ :

$$\frac{1}{\sqrt{f}} = -1,8 \cdot \log \left( \frac{6,9}{Re} + \frac{\frac{\varepsilon}{D}}{3,7} \right)^{1,11} \rightarrow f = 3,8 \cdot 10^{-3}$$

$$\rightarrow \sum f \cdot \frac{L}{D} \cdot \frac{v^2}{2 \cdot g} = 3,8 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{9,4}{0,07} \cdot \frac{4}{2 \cdot 9,8} = 0,05 [m]$$

Así,  $H_{ev}[m] = H_s - H_e + \Delta H = 6,6 + 0,05 = 6,65 [m]$

Luego, la potencia requerida de la bomba es igual a:

$$\rightarrow P_t = \frac{F \cdot g \cdot H_{ev}}{\eta} = \frac{7,9 \cdot 9,8 \cdot 6,65}{0,6} = 0,86 \left[ \frac{kJ}{s} \right] = 1,15 [hp]$$

Se requieren 7 más de estas bombas para trasladar el líquido a través de las 4 etapas de extracción por solvente hasta las unidades de precipitación y filtrado.

#### 7.4.2.2 Bomba 3

Este calculo de bomba se realiza para el desplazamiento de la fase orgánica a través de las etapas de extracción por solventes y re-extracción, para lo que se estiman 10 bombas. Las propiedades del fluido son las que muestra la tabla 61.

Tabla 61: propiedades del fluido.

Densidad /kg m <sup>-3</sup>	Viscosidad /Pas	Flujo másico /kg s <sup>-1</sup>	Velocidad /m s <sup>-1</sup>
814	0,0019	6,4	2

Se calculan  $H_e [m]$  y  $H_s [m]$ , y se pone por ejemplo  $H_e [m]$ .

$$\rightarrow H_E = \frac{P_e}{\rho_f \cdot g} + \frac{v_e^2}{2 \cdot g} + h_e = \frac{101.325}{814 \cdot 9,8} + \frac{0^2}{2 \cdot 9,8} + 0,5 = 13,2[m]$$

Los resultados se muestran en la tabla 62.

Tabla 62: cálculo de energía de entrada y salida.

	Pi /Pa	Vi /m s <sup>-1</sup>	hi /m	Hi /m
Entrada	101.325	0	0,5	13,2
Salida	101.325	2	1,96	14,87
Total Hs-He /m				1,67

Para estimar el valor de  $\Delta H[m]$ , se obtiene el diámetro, el N° de Re y se fija el largo de tubería considerando una distancia de 3 [m] entre equipos, junto con el valor de  $h_s = 1,96$ , implican  $L=4,96[m]$ .

$$\rightarrow D = \sqrt{\frac{4 \cdot F}{v_c \cdot \pi \cdot \rho_c}} = \sqrt{\frac{4 \cdot 6,4 [kg s^{-1}]}{2 [m s^{-1}] \cdot \pi \cdot 814 [kg m^{-3}]} = 0,07}$$

$$\rightarrow Re = \frac{\rho \cdot v \cdot D}{\mu} = \frac{814 \cdot 2 \cdot 0,07}{0,0019} = 6,1 \cdot 10^4$$

Ya que  $Re > 4.000$ :

$$\frac{1}{\sqrt{f}} = -1,8 \cdot \log \left( \frac{6,9}{Re} + \frac{\frac{\varepsilon}{D}}{3,7} \right)^{1,11} \rightarrow f = 4,2 \cdot 10^{-3}$$

$$\rightarrow \sum f \cdot \frac{L}{D} \cdot \frac{v^2}{2 \cdot g} = 4,2 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{4,96}{0,07} \cdot \frac{4}{2 \cdot 9,8} = 0,03[m]$$

Así,  $H_{ev} m = H_s - H_e + \Delta H = 1,67 + 0,03 = 1,7 m$

Luego, la potencia requerida de la bomba es igual a:

$$\rightarrow P_t = \frac{F \cdot g \cdot H_{ev}}{\eta} = \frac{6,4 \cdot 9,8 \cdot 1,7}{0,6} = 0,18[kJ s^{-1}] = 0,24[hp]$$

#### 7.4.2.3 Bomba 4

Este tipo de bomba será la que permite el desplazamiento de la fase acuosa a través de la etapa de re-extracción, incluyendo las etapas de precipitación y filtración, con un total de 6 bombas. Las propiedades del fluido son las mostradas en la tabla 63.

Tabla 63: propiedades del fluido.

Densidad /kg m <sup>-3</sup>	Viscosidad /Pas	Flujo másico /kg s <sup>-1</sup>	Velocidad /m s <sup>-1</sup>
998	0,001	16,0	2

Se calculan  $H_e$  [m] y  $H_s$  [m], y se pone por ejemplo  $H_e$  [m].

$$\rightarrow H_E = \frac{P_e}{\rho_f \cdot g} + \frac{v_e^2}{2 \cdot g} + h_e = \frac{101.325}{998 \cdot 9,8} + \frac{0^2}{2 \cdot 9,8} + 1 = 11,4[m]$$

Los resultados se muestran en la tabla 64.

Tabla 64: cálculo de energía de entrada y salida.

	Pi /Pa	Vi /m s <sup>-1</sup>	hi /m	Hi /m
Entrada	101.325	0	1	11,4
Salida	101.325	2	1,78	12,34
Total Hs-He /m				0,94

Para estimar el valor de  $\Delta H$ [m], se obtiene el diámetro, el N° de  $Re$  y se fija el largo de tubería considerando una distancia de 3 [m] entre equipos, junto con el valor de  $h_s = 1,78$ , implican  $L=4,78$ [m].

$$\rightarrow D = \sqrt{\frac{4 \cdot F}{v_c \cdot \pi \cdot \rho_c}} = \sqrt{\frac{4 \cdot 16[kg s^{-1}]}{2[m s^{-1}] \cdot \pi \cdot 998[kg m^{-3}]}} = 0,1$$

$$\rightarrow Re = \frac{\rho \cdot v \cdot D}{\mu} = \frac{998 \cdot 2 \cdot 0,1}{0,001} = 20 \cdot 10^4$$

Ya que  $Re > 4000$ :

$$\frac{1}{\sqrt{f}} = -1,8 \cdot \log \left( \frac{6,9}{Re} + \frac{\frac{\varepsilon}{D}}{3,7} \right)^{1,11} \rightarrow f = 3,5 \cdot 10^{-3}$$

$$\rightarrow \sum f \cdot \frac{L}{D} \cdot \frac{v^2}{2 \cdot g} = 3,5 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{4,78}{0,1} \cdot \frac{4}{2 \cdot 9,8} = 0,02[m]$$

Así,  $H_{ev}[m] = H_s - H_e + \Delta H = 0,94 + 0,02 = 0,96 [m]$

Luego, la potencia requerida de la bomba es igual a:

$$\rightarrow P_t = \frac{F \cdot g \cdot H_{ev}}{\eta} = \frac{16 \cdot 9,8 \cdot 0,96}{0,6} = 0,25[kJ s^{-1}] = 0,34[hp]$$

#### 7.4.2.4 Bomba 5

Este tipo de bomba será la que permite el desplazamiento de la fase acuosa a través de la segunda etapa de extracción por solventes, incluyendo las etapas de precipitación y filtración, con un total de 15 bombas. Las propiedades del fluido son los que se muestran en la tabla 65.

Tabla 65: propiedades del fluido.

Densidad /kg m <sup>-3</sup>	Viscosidad /Pas	Flujo másico /kg s <sup>-1</sup>	Velocidad /m s <sup>-1</sup>
998	0,001	8,6	2

Se calculan He [m] y Hs [m], y se pone por ejemplo He [m].

$$\rightarrow H_E = \frac{P_e}{\rho_f \cdot g} + \frac{v_e^2}{2 \cdot g} + h_e = \frac{101.325}{998 \cdot 9,8} + \frac{0^2}{2 \cdot 9,8} + 1 = 11,4[m]$$

Los resultados se muestran en la tabla 66.

Tabla 66: cálculo de energía de entrada y salida.

	Pi /Pa	Vi /m s <sup>-1</sup>	hi /m	Hi /m
Entrada	101.325	0	1	11,4
Salida	101.325	2	2,14	12,70
Total Hs-He /m				1,3

Para estimar el valor de ΔH[m], se obtiene el diámetro, el N° de Re y se fija el largo de tubería considerando una distancia de 3 [m] entre equipos, junto con el valor de h<sub>s</sub> = 2,14, implican L=5,14[m].

$$\rightarrow D = \sqrt{\frac{4 \cdot F}{v_c \cdot \pi \cdot \rho_c}} = \sqrt{\frac{4 \cdot 8,6[kg s^{-1}]}{2[m s^{-1}] \cdot \pi \cdot 998[kg m^{-3}]}} = 0,074$$

$$\rightarrow Re = \frac{\rho \cdot v \cdot D}{\mu} = \frac{998 \cdot 2 \cdot 0,074}{0,001} = 15 \cdot 10^4$$

Ya que  $Re > 4000$ :  $\frac{1}{\sqrt{f}} = -1,8 \cdot \log\left(\frac{6,9}{Re} + \frac{\epsilon}{3,7} \frac{1,11}{D}\right) \rightarrow f = 3,7 \cdot 10^{-3}$

$$\rightarrow \sum f \cdot \frac{L}{D} \cdot \frac{v^2}{2 \cdot g} = 3,7 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{5,14}{0,074} \cdot \frac{4}{2 \cdot 9,8} = 0,03[m]$$

Así,  $H_{ev}[m] = H_s - H_e + \Delta H = 1,3 + 0,03 = 1,33 [m]$

Luego, la potencia requerida de la bomba es igual a:

$$\rightarrow P_t = \frac{F \cdot g \cdot H_{ev}}{\eta} = \frac{8,6 \cdot 9,8 \cdot 1,33}{0,6} = 0,19[kJ s^{-1}] = 0,25[hp]$$

### 7.4.2.5 Bomba 6

Este calculo de bomba se realiza para el desplazamiento de la fase orgánica a través de las etapas de extracción por solventes 2 y su re-extracción, para lo que se estiman 18 bombas. Las propiedades del fluido son las que muestra la tabla 67.

Tabla 67: propiedades del fluido.

Densidad /kg m <sup>-3</sup>	Viscosidad /Pas	Flujo másico /kg s <sup>-1</sup>	Velocidad /m s <sup>-1</sup>
814	0,0019	6,4	2

Se calculan He [m] y Hs [m], y se pone por ejemplo He [m].

$$\rightarrow H_E = \frac{P_e}{\rho_f \cdot g} + \frac{v_e^2}{2 \cdot g} + h_e = \frac{101.325}{814 \cdot 9,8} + \frac{0^2}{2 \cdot 9,8} + 0,5 = 13,2[m]$$

Los resultados se muestran en la tabla 68.

Tabla 68: cálculo de energía de entrada y salida.

	Pi /Pa	Vi /m s <sup>-1</sup>	hi /m	Hi /m
Entrada	101.325	0	0,5	13,2
Salida	101.325	2	2,14	15,0
Total Hs-He /m				1,85

Para estimar el valor de  $\Delta H$ [m], se obtiene el diámetro, el N° de Re y se fija el largo de tubería considerando una distancia de 3 [m] entre equipos, junto con el valor de  $h_s = 2,14$ , implican  $L=5,14$ [m].

$$\rightarrow D = \sqrt{\frac{4 \cdot F}{v_c \cdot \pi \cdot \rho_c}} = \sqrt{\frac{4 \cdot 6,4[kg s^{-1}]}{2[m s^{-1}] \cdot \pi \cdot 814[kg m^{-3}]}} = 0,07$$

$$\rightarrow Re = \frac{\rho \cdot v \cdot D}{\mu} = \frac{814 \cdot 2 \cdot 0,07}{0,0019} = 6,1 \cdot 10^4$$

Ya que  $Re > 4000$ :

$$\frac{1}{\sqrt{f}} = -1,8 \cdot \log\left(\frac{6,9}{Re} + \frac{\frac{\varepsilon}{D}}{3,7}\right)^{1,11} \rightarrow f = 4,2 \cdot 10^{-3}$$

$$\rightarrow \sum f \cdot \frac{L}{D} \cdot \frac{v^2}{2 \cdot g} = 4,2 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{5,14}{0,07} \cdot \frac{4}{2 \cdot 9,8} = 0,03[m]$$

Así,  $H_{ev}[m] = H_s - H_e + \Delta H = 1,85 + 0,03 = 1,88[m]$

Luego, la potencia requerida de la bomba es igual a:

$$\rightarrow P_t = \frac{F \cdot g \cdot H_{ev}}{\eta} = \frac{6,4 \cdot 9,8 \cdot 1,88}{0,6} = 0,20[kJ s^{-1}] = 0,26[hp]$$



## 7.5 FLUJOS MÁSICOS Y TEMPERATURAS PROCESO

La tabla 69 resume los flujos másicos de las corrientes del proceso junto a la temperatura de la corriente. La numeración utilizada es la correspondiente al *flowsheet* del proceso que se muestra en la figura 49 de la Sección 7.3 de Anexos.

Tabla 69: flujos másicos y temperaturas del proceso.

<b>Corriente</b>	<b>t h<sup>-1</sup></b>	<b>Temperatura</b>	<b>K</b>	<b>Corriente</b>	<b>t h<sup>-1</sup></b>	<b>Temperatura</b>	<b>K</b>
F1	222,30	T1	288	F26	87,02	T26	338
F2	444,60	T2	288	F27	85,98	T27	338
F3	221,82	T3	298	F28	1,04	T28	338
F4	445,08	T4	298	F29	0,62	T29	723
F5	0,61	T5	288	F30	0,41	T30	1.173
F6	445,69	T6	300	F31	31,17	T31	288
F7	444,26	T7	300	F32	31,59	T32	289
F8	1,43	T8	300	F33	28,91	T33	293
F9	0,84	T9	723	F34	30,94	T34	293
F10	0,58	T10	1.173	F35	0,16	T35	288
F11	28,89	T11	288	F36	31,20	T36	304
F12	29,38	T12	289	F37	30,86	T37	304
F13	23,49	T13	323	F38	0,35	T38	304
F14	29,04	T14	293	F39	0,22	T39	723
F15	0,16	T15	288	F40	0,13	T40	1.173
F16	29,20	T16	305	F41	29,03	T41	293
F17	28,80	T17	305	F42	61,56	T42	288
F18	0,39	T18	305	F43	28,91	T43	293
F19	0,22	T19	723	F44	61,68	T44	293
F20	0,20	T20	1.173	F45	0,07	T45	288
F21	23,83	T21	293	F46	61,84	T46	295
F22	85,77	T22	288	F47	61,66	T47	295
F23	23,49	T23	323	F48	0,18	T48	295
F24	86,10	T24	323	F49	0,09	T49	723
F25	0,45	T25	288	F50	0,08	T50	1.173