

ESCUELA POLITÉCNICA DE INGENIERÍA DE MINAS Y ENERGÍA

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA



Trabajo Fin de Máster

Estudio para la Instalación de una Planta de Beneficio de Tierras Raras en el Complejo del Monte Galiñeiro (Pontevedra, Galicia)

Feasibility Study for a Rare Earth Processing Plant in Mount Galiñeiro (Pontevedra, Galicia)

> Para acceder al Título de MÁSTER UNIVERSITARIO EN INGENIERÍA DE MINAS

> > Autor: Saturnino Sainz Burón

Director: Carlos Sierra Fernández

Septiembre - 2016





ABSTRACT

Rare earth elements are a group of 15 chemical elements that are critical components of many electronical devices. Although there are present in earth's crust in significant amounts their beneficiation is usually a technological challenge, due to the difficulties of their concentration. This dissertation aims to discuss on possible mineral processing schemes for the peralkaline complex of Mount Galiñeiro (Galicia, Spain). To this end, we perform an exhaustive bibliographical compilation on both the physical and mineralogical characteristics of the ores as well as on their possible present-day beneficiation schemes. Moreover, the economic viability of the plant is also analyzed and the potential health risks of its construction discussed. As a result, we offer a possible treatment scheme in which through a subsequent crushing and grinding size mineral gets through 1 meter to 100 microns, then continuing in a preconcentration by shaking tables. Through three flotation stages separate minerals economic interest, monazite, zircon and bastnaesite, passing the bastnaesite to a chemical leaching and solvent separation. As end products obtained are: monazite and zircon in quantity and varying purity, 3.52 ton/day of cerium to 98%, 2.88 ton/day of lanthanum to 99.99% and 1.76 tons/day of a mixture praseodymium, neodymium, samarium, europium and gadolinium to be sent to separate France.

After an economic profitability analysis is determined with a TIR of 18% and Payback 5.8 years, and how sensitive are only possible fluctuations in the selling price and grade of ore. Finally, it is shown how the plant would affect the environment and health of people, manifesting themselves in this regard the goodness of mineral Mount Galiñeiro for its limited amount of radionuclides and heavy metals.

Las tierras raras son un grupo de 15 elementos químicos que son críticos en muchos dispositivos electrónicos. Aunque están presentes en cantidades significativas en la corteza terrestre su beneficio es generalmente un desafío tecnológico, debido a las dificultades para su concentración. Este estudio tiene como objetivo discutir un posible esquema de procesamiento del mineral del Complejo Perialcalino del Monte Galiñeiro (Galicia, España). Con este fin, se realiza una recopilación bibliográfica exhaustiva sobre las características mineralógicas y físicas del concentrado, así cómo sobre posibles actuales tratamientos de beneficio. Además, se analiza la viabilidad económica de la planta y los riesgos potenciales para la salud en su construcción y funcionamiento. Como resultado, ofrecemos un posible esquema de tratamiento en el que por medio de una trituración y posterior molienda se consigue pasar de un tamaño de todo-uno de 1 metro a 100 micras, continuando posteriormente en una preconcentración por mesas de sacudidas. Por medio de tres etapas de flotación separamos los minerales de interés económico, monacita, zircón y bastnasita, pasando esta última a una lixiviación química y separación por solventes. Como productos finales se obtienen: monacita y zircón en cantidad y pureza variable, 3,52 Ton/día de cerio al 98%, 2,88 Ton/día de lantano al 99,99% y 1,76 Ton/día de una mezcla de praseodimio, neodimio, samario, europio y gadolinio que se enviará a separar a Francia.

Tras un análisis económico se determina la rentabilidad de la planta, con un TIR del 18% y un Payback de 5,8 años, y cómo únicamente son sensibles las posibles fluctuaciones en el precio de venta y ley del mineral. Finalmente, se muestra como afectarían las instalaciones al medio ambiente y a la salud de las personas, poniéndose de manifiesto en esté sentido la bondad del mineral del Monte Galiñeiro por su limitada cantidad de radionucleidos y metales pesados.





ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE FIGURAS
ÍNDICE FOTOGRAFIAS9
ÍNDICE TABLAS9
1. INTRODUCCIÓN
1.1. Que son las tierras raras13
1.2. Propiedades de las tierras raras15
1.3. Aplicaciones18
1.4. Producción y consumo mundial20
1.5. Yacimientos y minerales que contienen tierras raras
1.5.1. Minerales con REE23
1.5.1.1. Bastnesita24
1.5.1.2. Monacita25
1.4.1.3. Xenotima26
1.5.2. Yacimientos de REE27
2. OBJETIVOS
3. SITUACIÓN
4. GEOLOGÍA
4.1. Geología del complejo Galiñeiro37
4.2. Geología del yacimiento41
5. MINERÍA
6. BENEFICIO
7. BENEFICIO FÍSICO
7.1. Liberación del mineral57
7.1.1. Trituración59
7.1.2. Molienda59
7.1.3. Circuito de molienda61
7.2. Preconcentración63





7.2.1. Separación por gravedad63
7.2.1.1. Espirales65
7.2.1.2. Mesas de sacudidas66
7.2.1.3. Concentrador knelson y concentrador falcon
7.2.2. Preconcentración por separación magnética69
7.2.3. Preconcentración por separación electroestática
7.3. Flotación71
7.3.1. Reactivos
7.3.1.1. Colectores74
7.3.1.2. Espumantes76
7.3.1.3. Reguladores77
7.3.2 Celdas de flotación80
8. BENEFICIO QUÍMICO83
8.1. Tostación con ácido sulfúrico y lixiviación con agua
8.2. Lixiviación con ácido clorhídrico87
9. SEPARACIÓN INDIVIDUAL
9.1. Oxidación selectiva90
9.2. Reducción selectiva91
9.3. Cristalización fraccionada92
9.4. Precipitación fraccionada93
9.5. Intercambio iónico93
9.6. Extracción por solventes95
10. POSIBLE ESQUEMA DE TRATAMIENTO98
10.1. Conminación
10.1.1. Trituración100
10.1.2. Molienda101
10.2. Preconcentración104
10.3. Flotación105
10.4. Beneficio químico108





10.5. Extracción por solventes110
10.5.1. Circuito del Cerio110
10.5.2. Circuito del Lantano111
10.6. Esquema general de la planta113
10.7. SIMULACIÓN CON MODSIM117
10.7.1. Que es MODSIM117
10.7.2. Modelización conminución117
10.7.3. Modelización preconcentración121
11. ANÁLISIS ECONÓMICO124
12. MEDIO AMBIENTE
12.1. Elementos contaminantes136
12.1.1. Emisiones gaseosas136
12.1.2. Productos químicos peligrosos137
12.1.2. Metales pesados137
12.1.3. Tierras raras137
12.1.4. Radionucleidos137
12.2. Marco regulatorio141
12.3. Potencialidades medioambientales de la Planta Galiñeiro144
13. CONCLUSIONES
REFERENCIAS147
Anexo I: Informes MODSIM152
ANEXO II: PRECIOS
ANEXO III: LEGISLACIÓN





ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1.1.	Situación de las REE en la tabla periódica. (Mining Press, 2003)13
FIGURA 1.2.	División de REE (Mining Press, 2003)14
FIGURA 1.3.	REE en estado natural. (UNAM, 2015)15
FIGURA 1.4.	Usos de las tierras raras en los vehículos eléctricos. (Molycorp Inc. 2010)18
FIGURA 1.5.	Usos según sectores. (Geological Survey Mineral Commodity Summary 2015). 19
FIGURA 1.6.	Usos de REE (Johnson Matthey Plc., 2011)19
FIGURA 1.7.	Producción de REE según países. (USGS, 2012)20
FIGURA 1.8.	Producción de óxidos de REE en toneladas métricas.(Geology.com, 2015)21
FIGURA 1.9.	Evolución del consumo según usos. (Roskill 10th RE conference ,2013)21
FIGURA 1.10.	Propiedades bastnasita. (Wikipedia)24
FIGURA 1.11.	Propiedades monacita. (Wikipedia)25
FIGURA 1.12.	Propiedades xenotima. (Wikipedia)26
FIGURA 2.1.	Situación de la mina y planta de beneficio Galiñeiro. (GoogleMap y SITGA)32
FIGURA 2.2.	Información del P.I. Galiñeiro. (Catastro Minero)35
FIGURA 4.1.	Esquema según el mapa tectónico zona. (Floor at al, 1966)
FIGURA 4.2.	Mapa geológico de Galicia. (IGM y SITGA)41
FIGURA 4.3.	Mapa geológico de la zona del Monte Galiñeiro. (IGM)42
FIGURA 4.4.	Diagrama normalizado comparativo de REE de las bastnasitas del Galiñeiro, Mountain Pass y Kazakhtan. (Corretgé, 1992)45
FIGURA 4.5.	Bastnasita, Allanita y Torita del Complejo de Galiñeiro en sección pulida y microscopía electrónica (SEM). (Martín-Izard, 2015)46
FIGURA 5.1.	Costes de las distintas operaciones con respecto a la cantidad explosivos utilizados en voladura. (Nielsen y Kristiansen, 1996)50
FIGURA 5.2.	Índice de Bond en función del consumo especifico de explosivo. (www.pitandquarry.com)51
FIGURA 6.1.	Diagrama de Ellimgham. (Metaltech.com)54
FIGURA 7.1.	Distribución de tamaños con distintos tiempos de molienda en material de Mountain Pass. (Schriner, 2004)57
FIGURA 7.2.	Imagen en falso color de bastnasita a un tamaño de 50 mesh. (Schriner, 2004)





FIGURA 7.3.	Imagen en falso color de bastnasita a un tamaño de 200 x 400 mesh con 90 minutos de molienda. (Schriner, 2004)
FIGURA 7.4.	Esquema de trituradora de mandíbulas. (chancadoras.org)59
FIGURA 7.5.	Imagen de molino de barras. (procesaminerales.blogspot)60
FIGURA 7.6.	Esquema de molino de bolas. (procesaminerales.blogspot)60
FIGURA 7.7.	Esquema de circuito inverso de molienda. (procesaminerales.blogspot)61
FIGURA 7.8.	Esquema de hidrociclón. (Catálogo ADVANCED MINERAL PROCESSING, S.L)62
FIGURA 7.9	Imagen de un equipo de bombeo. (Catalogo TUSA)62
FIGURA 7.10.	Tecnologías según criterio de partículas. (Wills y Napier-Munn, 2006)63
FIGURA 7.11.	Esquema de espiral. (Ampmineral)65
FIGURA 7.12.	Distintos modelos de espirales. Catálogo H.H.M. MACHINERY CO65
FIGURA 7.13.	Mesa de sacudidas. (Myaminerals.com)66
FIGURA 7.14	Movimiento partículas en mesa sacudidas. (Myaminerals.com)66
FIGURA 7.15.	Movimiento de partículas en mesa de sacudidas. (Myaminerals.com)67
FIGURA 7.16.	Concentrador Knelson y detalle interior. (Myaminerals.com)68
FIGURA 7.17.	Esquema de concentrador Falcon y detalle de toberas de recogida. (Myaminerals.com)68
FIGURA 7.18.	Esquema de funcionamiento de separador magnético de rodillo inducido. (Myaminerals.com)69
FIGURA 7.19.	Esquema de funcionamiento de corriente de campo de corriente de campo. (Myaminerals.com)69
FIGURA 7.20.	Separador electroestático. (Star Trace Private Ltd)70
FIGURA 7.21.	Separador de alta tensión. (Star Trace Private Ltd)
FIGURA 7.22.	Planta de flotación. (www.sitioandino.com)71
FIGURA 7.23.	Esquema de proceso de flotación. (Petrovskaya, 2009)72
FIGURA 7.24.	Representación visual de la ecuación de Young mostrando a la izquierda el ángulo de contacto en partículas hidrófobas y a la derecha el de hidrófilas. (F.I.R.P, 2007)
FIGURA 7.25.	Comportamiento electroestático de las partículas. (F.I.R.P, 2007)73
FIGURA 7.26.	Representación potencial zeta. (F.I.R.P, 2007)73
FIGURA 7.27.	Potencial zeta de bastnasita y monacita. (Jiake, 1984)74





FIGURA 7.28.	Agregación de las partículas a la burbuja según su ángulo. (F.I.R.P, 2007)74
FIGURA 7.29.	Comportamiento del colector. (F.I.R.P, 2007)75
FIGURA 7.30.	Ángulo de contacto de bastnasita función de la concentración de ácido hidroxámico a diferentes valores de pH con/sin solución de fondo. (Zhang at al. 2014)
FIGURA 7.31.	Colocación de los espumantes. (F.I.R.P, 2007)77
FIGURA 7.32.	Efectos del pH en la monacita, zircón y pirocloro. (Bulatovic, 2007)78
FIGURA 7.33.	Efectos de Na ₂ S en la recuperación de monacita, zircón y pirocloro. (Bulatovic, 2007)
FIGURA 7.34.	Efectos de la temperatura en la recuperación de la basnasita en Mountain Pass. (Bulatovic, 2007)79
FIGURA 7.35.	Zonas en la celda de flotación. (procesaminerales.blogspot)80
FIGURA 7.36.	Celda flotación por espumas. (procesaminerales.blogspot)81
FIGURA 7.37.	Tres esquemas típicos de asociación de celdas. (Salager y Forgiarini, 2007)82
FIGURA 8.1.	Procesos químicos de la bastnasita. (Gupta , 2005)
FIGURA 8.2.	Tostación con sulfúrico y lixiviación con agua. (Zhang y Zhao 2016)85
FIGURA 8.3.	Lixiviación con ácido clorhídrico de REE. (Zhang y Zhao, 2016)87
FIGURA 9.1.	Separación del cerio por oxidación selectiva. (Gupta, 2004)91
FIGURA 9.2.	Separación del europio por reducción selectiva. (Gupta, 2004)91
FIGURA 9.3.	Separación del lantano por cristalización fraccionada. (Gupta, 2004)93
FIGURA 9.4.	Diagrama extracción por solventes. (Gupta, 2004)95
FIGURA 10.1.	Diagrama de masas de la planta100
FIGURA 10.2.	Catálogos trituradores METSO
FIGURA 10.3.	Catálogo Strommasina Corp102
FIGURA 10.4.	Catálogo Daiwo Machinery102
FIGURA 10.5.	Catálogo Metso
FIGURA 10.6.	Catálogo Daiwo Machinery103
FIGURA 10.7.	Circuito de concentración por gravedad. (Schriner, 2007)104
FIGURA 10.8.	Catálogo Daiwo Machinery105
FIGURA 10.9.	Esquema asociación de celdas. (Salager y Forgiarini, 2007)105





TURNINO	SAINZ	ΒU	RÓ	N

FIGURA 10.10.	Catálogo Metso106
FIGURA 10.11.	Catálogo Tefsa
FIGURA 10.12.	Separación del cerio por oxidación selectiva. (Gupta, 2004)110
FIGURA 10.13.	Circuito de extracción del lantano. (Bazin at al., 2013)111
FIGURA 10.14.	Circuito de precipitación del lantano. (Bazin at al., 2013)112
FIGURA 10.15.	Resumen modelización trituración118
FIGURA 10.16.	Gráfica distribución de tamaños trituración118
FIGURA 10.17.	Parámetros molino de barras119
FIGURA 10.18.	Parámetros molino de bolas 1119
FIGURA 10.19.	Parámetros hidrociclón 1119
FIGURA 10.20.	Parámetros molino de bolas 2120
FIGURA 10.21.	Parámetros hidrociclón 2120
FIGURA 10.22.	Resumen modelización circuito molienda120
FIGURA 10.23.	Distribución de tamaño de partícula circuito de molienda
FIGURA 10.24.	Resumen modelización preconcentración122
FIGURA 10.25.	Distribución de tamaños preconcentración122
FIGURA 10.26.	Distribución de tamaños etapas intermedias preconcentración123
FIGURA 11.1.	Evolución del precio de REE en los últimos años. (TRU Rare Earth Events & Conferences, 2016)125
FIGURA 11.2.	Variación del VAN en función de diferentes parámetros130
FIGURA 11.3.	Variación de VAN con respecto al precio de venta131
FIGURA 11.4.	Variación del VAN con respecto a la variación de la ley del mineral131
FIGURA 12.1.	Riesgos en el procesamiento de REE. (Oko Institut e.V., 2011)136
FIGURA 12.2.	Serie del uranio 238. (Instituto Nacional de Seguridad e Higiene el Trabajo). 138
FIGURA 12.3.	Clasificación residuos radiactivos. (Geological Survey of Finland, 2014)139
FIGURA 12.4.	Restricciones del Reino Unido para la eliminación de residuos con componentes radioactivos. (Geological Survey of Finland, 2014)140
FIGURA 12.5.	Legislación ambiental referida a la minería y el beneficio (EURARE, 2013)142
FIGURA 12.6.	Legislación ambiental referida a la industria de REE (EURARE, 2013)142





ÍNDICE DE FOTOGRAFIAS

FOTOGRAFÍA 3.1 y 3.2.	Futuro emplazamiento de la planta de beneficio
FOTOGRAFÍA 3.3 al 3.5.	Fotografías emplazamiento de la futura mina. (Galicia Maxica)34
FOTOGRAFÍA 4.1.	Un afloramiento en campo de los gneises con aegirina-riebeckita del Complejo Peralcalino de Galiñeiro. (Martín-Izard, 2015)43
FOTOGRAFÍA 4.2 y 4.3.	Gneises con aegirina-riebeckita del Complejo Peralcalino de Galiñeiro en láminas delgadas (Martín-Izard, 2015)44
FOTOGRAFÍA 5.1.	Cantera de granito en Porriño. (El mundo.es)49

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 1.1.	Porcentajes de REE en la corteza terrestre. (Taylor y McClennan, 1985)14
TABLA 1.2.	Propiedades de las REE. (Gupta, 2004)16
TABLA 1.3.	Producción mundial REE en 2015. (Geology.com)20
TABLA 1.4.	Oferta/demanda de REE en 2014. (MineralUK.com)22
TABLA 1.5.	Principales minerales de REE. (Gupta, 2004)23
TABLA 4.1.	Medias de análisis de las facies Complejo del Galiñeiro. (Corretgé at al, 1992)39
TABLA 4.2.	Medias de análisis de REE facies Complejo Galiñeiro. (Corretgé at al, 1992)39
TABLA 4.3.	Yacimientos similares al Monte Galiñeiro. (Arias, 2012)40
TABLA 4.4.	Minerales en Monte Galiñeiro. (Arias, 2012)45
TABLA 4.5.	Concentraciones de REE, torio y uranio en zirconio, batnesita y parasita del monte Galiñeiro. (Montero, 1998)47
TABLA 4.6.	Composición de las rocas según facies. (Montero, 1998)47
TABLA 5.1.	Índice de Bond, abrasión, resistencia a la compresión y densidad de algunas rocas y minerales. (www. 911 Metallurgist.com)
TABLA 7.1.	Gravedad específica diferentes minerales. (Molycord, 2004)64
TABLA 7.2.	Efectos de los aceites modificados en la recuperación de la bastnasita. (Bulatovic, 2007)75
TABLA 7.3.	Efectos de diferentes colectores usando oleato sódico como activador. (Bulatovic, 2007)77
TABLA 7.4.	Efectos de los diferente dispersantes de la serie DQ sobre la monacita. (Bulatovic, 2010)79





TABLA 9.1.	Agentes extractores más utilizados. (Thakur, 2000)95
TABLA 10.1.	Parámetros generales de la planta99
TABLA 10.2.	Tabla reactivos flotación etapa 1106
TABLA 10.3.	Condiciones flotación etapa 1107
TABLA 10.4.	Tabla de reactivos flotación etapa 2107
TABLA 10.5.	Condiciones flotación etapa 2107
TABLA 10.6.	Tabla de reactivos flotación etapa 3108
TABLA 10.7.	Condiciones flotación etapa 3108
TABLA 10.8.	Tabla de reactivos para la lixiviación ácida109
TABLA 10.9.	Reactivos circuito del cerio111
TABLA 10.10.	Reactivos del circuito del Lantano
TABLA 11.1.	Costes de capital
TABLA 11.2	Costes operativos
TABLA 11.3	Flujos de caja, VAN, TIR, PAYBACK128
TABLA 11.4	Flujos de caja, VAN, TIR, PAYBACK130
TABLA 12.1.	Potenciales contaminantes en la minería y beneficio de REE. (EPA, 2012) 133
TABLA 12.2.	Riesgos para el medio ambiente durante la extracción, beneficio y almacenamiento de REE. (MIT, 2016)135
TABLA 12.3.	Concentraciones de REE en los tejidos y fluidos humanos (Redling, 2006)137
TABLA12.4.	Separación trabajadores según posible radiación. (IAEA Safety Guide, 2002)141





1. Introducción





SATURNINO SAINZ BURÓN

1.1. QUE SON LAS TIERRAS RARAS

"Tierras raras" es el nombre común que reciben 17 elementos químicos: los 15 elementos del grupo de los lantánidos (lantano, cerio, praseodimio, neodimio, prometio, samario, europio, gadolinio, terbio, disprosio, holmio, erbio, tulio, iterbio y lutecio) más el escandio y el itrio. Todos salvo el prometio aparecen en la naturaleza. En la Figura 1.1 se muestra su ubicación en la tabla periódica.

H																	2 He
Li ³	Be ⁴	57										B	C	N ⁷	0	۶ F	10 Ne
11 Na	12 Mg										9	AI	14 Si	15 P	16 S	CI	18 Ar
19 K	20 Ca	SC 21	Ti Ti	V ²³	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53	Xe Xe
Cs Cs	Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 TI	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Unq	105 Unp	106 Unh	107 Uns	108 Uno	109 Une	110 Unn								

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu Eu	64 Gd	Tb	66 Dy	67 H0	68 Er	Tm	Yb	Lu Lu
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

FIGURA 1.1. En color ocre la situación de las REE en la tabla periódica. (Mining Press, 2003).

Las tierras raras son muy similares químicamente, por lo que siempre aparecen juntas en diferentes proporciones según el mineral que las contenga, todas son trivalentes (a excepción del Ce⁺⁴ y Eu⁺²) y además tienen similar radio iónico (un aumento del número atómico no va acompañado de un aumento de valencia).

El descubrimiento de los elementos de tierras raras se inició en 1787 con el itrio y se prolongó durante cerca de 160 años, concluyendo en la década de 1940 con el prometio (Szabadvary, 1988).

Contrariamente a lo que expresa su nombre no son tan escasas. El cerio, el más abundante de las REE (ing: rare earth elements), tiene más presencia en la corteza terrestre que el plomo o el cobre (Taylor y McClennan, 1985). En la tabla 1.1 se pueden ver sus porcentajes en la corteza terrestre.





Element	Symbol	Atomic Number	Upper Crust Abundance, ppm	Chondrite Abundance, ppm [†]
Yttrium	Y	39	22	na‡
Lanthanum	la	57	30	0.34
Cerium	Ce	58	64	0.91
Praseodymium	Pr	59	7.1	0.121
Neodymium	Nd	60	26	0.64
Promethium	Pm	61	na	na
Samarium	Sm	62	4.5	0.195
Europium	Eu	63	0.88	0.073
Gadolinium	Gd	64	3.8	0.26
Terbium	ть	65	0.64	0.047
Dysprosium	Dy	66	3.5	0.30
Holmium	Ho	67	0.80	0.078
Erbium	Er	68	2.3	0.20
Thulium	Tm	69	0.33	0.032
Ytterbium	ΥЬ	70	2.2	0.22
Lutetium	Lu	71	0.32	0.034

TABLA 1.1. Porcentajes de REE en la corteza terrestre. (Taylor y McClennan, 1985).

Los elementos lantánidos tradicionalmente se han dividido en dos grupos: los elementos de tierras raras ligeras (LREEs; ing: light rare earth elements), del lantano al europio (Z = 57 a 63); y los elementos de tierras raras pesadas (HREEs, heavy rare earth elements), del gadolinio al lutecio (Z = 64 a 71). Aunque el itrio es la REE más ligera, normalmente se agrupa con los HREEs, ya que es química y físicamente similar. En la Figura 1.2 se aprecia esta división.



FIGURA 1.2. División de REE (Mining Press, 2003).

SATURNINO SAINZ BURÓN



interia de Winas y Lite



1.2. PROPIEDADES DE LAS TIERRAS RARAS.

En su forma elemental, las tierras raras son brillantes, de color gris hierro a plateados metálicos como se puede apreciar en la Figura 1.3. Son típicamente blandas, maleables, dúctiles y normalmente reactivas. Su reactividad es especialmente fuerte a temperatura elevada o cuando están finamente divididas.

Son muy buenos conductores de electricidad y destacan por sus propiedades magnéticas. Variando sus aleaciones, se puede modificar su magnetismo para crear imanes con comportamientos muy específicos.



FIGURA 1.3. REE en estado natural. (UNAM, 2015)

Sus propiedades se resumen en la Tabla 1.2.





TABLA 1.2. Propiedades de las REE. (Gupta, 2004).

Properties	Scandium	Yttrium	Lanthanum	Cerium	Praseodymium	Neodymium	Promethium	Samarium	Europium
		•		Atomic pro	perties				
Atomic number	21	39	57	58	59	60	61	62	63
Atomic weight	44.95591	88.90585	138.9055	140.115	140.90765	144.24	(145)	150.36	151.965
Crystal structure	cph <1337 bcc >1337	cph <1478 bcc >1478	dcph <1478 fcc >310 and <865 bcc >865	fcc <-148 dcph >-148 and <139 fcc >139 and <726 bcc >726	dcph <795 bcc >795	dcph <863 bcc >863	dcph <863 bcc >890	rhomb <734 cph >734 and <922 bcc >922	bcc
Atomic volume, cm ³ /mol at 24°C	15.059	19.893	22.602	17.2	20.803	20.583	20.24	20.000	28.979
Density, g/cm ³ at 24°C	2.989	4.469	6.146	8.16	6.773	7.008	7.264	7.520	5.244
Conduction electrons	3	3	3	3, 3.1	3	3	3	3	2
Valence in aqueous solution	3	3	3	3, 4	3	3	3	3, 2	3, 2
Color in aqueous solution, RE ³⁺	colorless	colorless	colorless	colorless	yellow green	rose	pink	yellow Sm ²⁺ is deep red	colorless Eu ²⁺ is pale yellow
Main absorption bands of RE ³⁺ ion in aqueous solution in the range 200 to 1000 nm	-	-	-	210.5, 222.0, 238.0, 252.0	444.5, 469.0, 482.2, 588.5	354.0, 521.8, 574.5, 739.5, 742.0, 797.5, 803.0, 868.0	548.5, 568.0, 702.5, 735.5	362.5, 374.5, 402.0	375.5, 394.1
Color of oxide, RE ₂ O ₃		white	white	off white (CeO ₂)	yellow green black (Pr ₆ O ₁₁) pale blue (Pr ₂ O ₃)	pale blue	pink	cream	white
Number of isotopes: natural (artificial)		1 (14)	2 (19)	4 (15)	1 (14)	7 (7)	(15 to 18)	7 (11)	2 (16)

Properties	Scandium	Yttrium	Lanthanum	Cerium	Praseodymium	Neodymium	Promethium	Samarium	Europium
Thermal neutron absorption cross section: for natur- ally occurring mixture of iso- topes, single iso- topes (mass num- ber of isotope), barns/atom		1.31	8.9	0.73	11.6	50	-	5600 66000 (149)	4300 9000(151) 5000(152) 420(153) 1500(154) 13000(155)
Ionization potential, eV/g·atom		6.6	5.61	5.65	5.76	6.31	-	5.6	5.67
Electronegativity		1.177	1.117	(+3) 1.123 (+4) 1.43	1.130	1.134	1.139	1.145	(+2) 0.98 (+3) 1.152
			Th	ermal, electrical, and	magnetic propertie	s			
Melting point, °C	1541	1522	918	798	931	1021	1042	1074	822
Boiling point, °C	2831	3338	3457	3426	3512	3068	-	1791	1597
Heat of fusion, kJ/mol	14.1	11.4	6.20	5.46	6.89	7.14	(7.7)	8.62	9.21
Heat of sublimation at 25°C, kJ/mol	377.8	424.7	431.0	422.6	355.6	327.6	(348)	206.7	175.3
Allotropic transformation temperature, °C	cph-bcc 1337	cph-bcc 1478	deph-fee 310 fee-bee 865	fcc-dcph-148 dcph-fcc 139 fcc-bcc 726	dcph-bcc 795	dcph-bcc 863	dcph-bcc 890	rhomb-cph734 cph-bcc 922	-
Heat of transformation, kJ/mol	cph-bcc 4.00	cph-bcc 4.99	deph-fee 0.36 fee-bee 3.12	fcc-dcph – dcph-fcc 0.05 fcc-bcc 2.99	dcph-bcc 3.17	dcph-bcc 3.03	dcph-bcc (3.0)	rhomb-cph 0.2 cph-bcc 3.11	-
Heat capacity at 298K, C _p , J/mol·K	25.5	26.5	27.1	26.9	27.4	27.4	(27.3)	29.5	27.7

Properties	Scandium	Yttrium	Lanthanum	Cerium	Praseodymium	Neodymium	Promethium	Samarium	Europium
Standard entropy, S ⁰ 298, J/mol·K	34.6	44.4	56.9	72.0	73.9	71.1	(71.6)	69.5	77.8
Coefficient of thermal expansion, per °C	10.2×10 ⁻⁶	10.6×10 ⁻⁶	12.1×10 ⁻⁶	6.3×10 ⁻⁶	6.7×10 ⁻⁶	9.6×10 ⁻⁶	(11×10 ⁻⁶)	12.7×10 ⁻⁶	35.0×10 ⁻⁶
Thermal conduc- tivity, W/(cm·K)	0.158	0.172	0.134	0.113	0.125	0.165	(0.15)	0.133	(0.139)
Magnetic moment (theoretical for 3+ ion), Bohr magnetons		0	0	2.5	3.6	3.6	-	1.5	3.5
Magnetic susceptibility, emu/g·atom		191×10 ⁻⁶	101×10 ⁻⁶	2430×10 ⁻⁶	5320×10 ⁻⁶	5650×10 ⁻⁶	-	1275×10 ⁻⁶	33100×10 ⁻⁶
Curie temperature, °C		none	none	none	none	none	-	none	none
Néel temperature, °C		none	none	-260.6	none	-253	-	-258	-165
Superconducting transition tem- perature, K	0.050 (at 18.6 GPa)	1.3 (at 11 GPa)	5.10	0.022 (at 2.2 GPa)					
Electrical resistiv- ity, µOhm cm	56.2	59.6	61.5	74.4	70.0	64.3	(75)	94.0	90.0
Hall coefficient, V · cm/A · Oe	$\frac{-0.13 \times 10^{-1}}{2}$	-	-0.35×10 ⁻¹	+1.81×10 ⁻¹²	+0.709	+0 971×10 ⁻¹²	-	-0.21×10 ⁻¹²	+24.4×10 ⁻¹²
Work function, eV	3.5	3.23	3.3	2.84	2.7	3.3	3.07	3.3	2.54
Density of liquid rare earth metal, g/cm ³	2.80	4.24	5.96	6.68	6.59	6.72	(6.9)	7.16	4.87





SATURNINO SAINZ BURÓN

Properties	Gadolinium	Terbium	Dysprosium	Holmium	Erbium	Thulium	Ytterbium	Lutetium	
	Atomic properties								
Atomic number	64	65	66	67	68	69	70	71	
Atomic weight	157.25	158.92534	162.50	164.93032	167.26	168.93421	173.04	174.967	
Crystal structure	cph <1235 bcc >1235	cph <1289 bcc >1289	cph <1381 bcc >1381	cph	cph	cph	cph <795 bcc >795	cph	
Atomic volume, cm ³ /mol at 24°C	19.903	19.310	19.004	18.752	18.449	18.124	24.841	17.779	
Density, g/cm ³ at 24°C	7.901	8.230	8.551	8.795	9.066	9.321	6.966	9.841	
Conduction electrons	3	3	3	3	3	3	2	3	
Valence in aqueous solution	3	3	3	3	3	3,2	3,2	3	
Color in aqueous solution, RE ³⁺	colorless	very pale pink	pale yellow green	yellow	pink	greenish tint	colorless Yb ²⁺ is yellow	colorless	
Main absorption bands of RE ³⁺ ion in aqueous solution in the range 200 to 1000 nm	272.9, 273.3, 275.4, 275.6	284.4, 350.3, 367.7, 487.2	350.4, 365.0, 910.0	287.0, 361.1, 416.1, 450.8, 537.0, 641.0	364.2, 379.2, 487.0, 522.8, 652.5	360.0, 682.5, 780.0	975.0	none	
Color of oxide, RE ₂ O ₃	white	brown (Tb ₄ O ₇)	yellowish white	yellowish white	pink	white, greenish tint	white	white	
Number of isotopes: natural (artificial)	7(11)	1(17)	7(12)	1(18)	6(12)	1(17)	7(10)	2(14)	
Thermal neutron absorp- tion cross section: for naturally occurring mix- ture of isotopes, single isotopes (mass number of isotope), barns/atom	46,000 70,000(155) 180,000(157)	46	950 130(161) 680(161) 240(162) 220(163) 2780(164)	64	160	125	37	80	
Ionization potential, eV/g·atom	6.16	6.74	6.82				6.25	5.0	

Properties	Gadolinium	Terbium	Dysprosium	Holmium	Erbium	Thulium	Ytterbium	Lutetium	
Electronegativity	1.160	1.168	1.176	1.184	1.192	1.200	(+2) 1.02 (+3) 1.208	1.216	
	Thermal, electrical, and magnetic properties								
Melting point, °C	1313	1356	1412	1474	1529	1545	819	1663	
Boiling point, °C	3266	3223	2562	2695	2863	1947	1194	3395	
Heat of fusion, kJ/mol	10.0	10.79	11.06	(17.0)	19.9	16.8	7.66	(22)	
Heat of sublimation at 25°C, kJ/mol	397.5	388.7	290.4	300.8	317.1	232.2	152.1	427.6	
Allotropic transformation temperature, °C	cph-bcc 1235	cph-bcc 1289	cph-bcc 1381				fcc-bcc 795		
Heat of transformation kJ/mol	cph-bcc 3.91	cph-bcc 5.02	cph-bcc 4.16				fcc-bcc 1.75		
Heat capacity at 298K, C _p , J/mol. K	37.1	28.9	27.7	27.2	28.1	27.0	26.7	26.8	
Standard entropy, S ⁰ ₂₉₈ , J/mol. K	67.9	73.3	75.6	75.0	73.2	74.0	59.8	51.0	
Coefficient of thermal expansion, per °C	9.4×10 ⁻⁶ (at 100°C)	10.3×10 ⁻⁶	9.9×10 ⁻⁶	11.2×10 ⁻⁶	12.2×10 ⁻⁶	13.3×10 ⁻⁶	26.3×10 ⁻⁶	9.9×10 ⁻⁶	
Thermal conductivity, W/(cm.K)	0.105	0.111	0.107	0.162	0.145	0.169	0.385	0.164	
Magnetic moment (theoretical for 3+ ion), Bohr magnetons	7.95	9.7	10.6	10.6	9.6	7.6	4.5	0	
Magnetic susceptibility, emu/g.atom	356,000×10 ⁻⁶	193,000×10 ⁻⁶	99,800×10 ⁻⁶	70,200×10 ⁻⁶	44,100×10 ⁻⁶	26,100×10 ⁻⁶	71×10 ⁻⁶	17.9×10 ⁻⁶	
Curie temperature, °C	17	-53	-185	-254	-253	(-241)	none	none	
Néel temperature, °C	none	-43	-97	-143	-188	-216	none	none	

Properties	Gadolinium	Terbium	Dysprosium	Holmium	Erbium	Thulium	Ytterbium	Lutetium
Superconducting transition temperature, K	-	-	-	-	-	-	-	0.022 (at 4.5 GPa)
Electrical resistivity, μOhm · cm	131.0	115.0	92.6	81.4	86.0	67.6	25.0	58.2
Hall coefficient, V · cm/A · Oe	-4.48×10 ⁻¹² (at 77K)	-	-	-	-	-1.8×10 ⁻¹²	3.77×10 ⁻¹²	-0.535×10 ⁻¹²
Work function, eV	(3.07)	(3.09)	(3.09)	(3.09)	(3.12)	(3.12)	(2.59)	(3.14)
Density of liquid rare earth metal, g/cm ³	7.4	7.65	8.2	8.34	8.6	(9.0)	6.21	9.3
Heat capacity of liquid rare earth metal, C _p , J/mol·K	37.2	46.5	49.9	43.9	38.7	41.4	36.8	(47.9)
Mechanical properties								
Yield strength, 0.2% offset, MPa	15	-	43	-	60	-	7	-
Ultimate tensile strength, MPa	118	-	139	-	136	-	58	-
Reduction in area, %	56.0	-	30.0	-	11.9	-	92.0	-
Young's modulus, GPa	54.8	55.7	61.4	64.8	69.9	74.0	23.9	68.6
Shear modulus, GPa	21.8	22.1	24.7	26.3	28.3	30.5	9.9	27.2
Bulk modulus, GPa	37.9	38.7	40.5	40.2	4.4	44.5	30.5	47.6
Poisson's ratio	0.259	0.261	0.247	0.231	0.237	0.213	0.207	0.261
Recrystallization temperature, °C	500	500	550	520	520	600	300	600
Vicker's hardness, 10 kg load, kg/mm ²	57	46	42	42	44	48	21	77
Compressibility at 25°C (cm ² /kg)	2.56×10 ⁻⁶	2.45×10 ⁻⁶	2.55×10 ⁻⁶	2.47×10 ⁻⁶	2.39×10 ⁻⁶	2.47×10 ⁻⁶	7.39×10 ⁻⁶	2.38×10 ⁻⁶





1.3. APLICACIONES

Sus aplicaciones son muy variadas, especialmente en el ámbito de las nuevas tecnologías. Las REE están unidas a la electrónica de última generación, a los superconductores, a la iluminación "led", fabricación de láseres, etc. Son elementos críticos e insustituibles en muchas de sus aplicaciones.

Uno de sus rasgos más interesante es que algunos son altamente magnéticos. Aleados con otros metales se pueden crear imanes potentes y de pequeño tamaño, perfectos para discos duros de ordenadores, motores eléctricos, micrófonos, y similares.

Son indispensables en las tecnologías llamadas "verdes", en las que los encontramos aleados en imanes de generadores eólicos, en los motores de coches eléctricos, etc. En la Figura 1.4 se puede ver ejemplo con su participación en un vehículo híbrido.



FIGURA 1.4. Usos de las tierras raras en los vehículos eléctricos. (Molycorp Inc. 2010).

Se utilizan en multitud de aleaciones con usos muy concretos. Por ejemplo, una aleación de hierro que contienen terbio y disprosio se expande y se contrae de manera eficiente en la presencia de un campo magnético, muy útil para sensores, actuadores, etc.

Por sus propiedades de fluorescencia, pueden absorber los rayos de luz visible o ultravioleta y volver a emitir la energía como una luz de ciertos colores específicos para cada elemento. Se utilizan en pantallas de televisor, teléfonos, etc.

En la industria armamentística tienen un papel esencial. El ejército las utiliza en componentes de gafas de visión nocturna, armas guiadas de precisión, equipos de comunicaciones, etc.





En las Figuras 1.5 y 1.6 se pueden ver sus usos según sectores:







FIGURA 1.6. Usos de REE (Johnson Matthey Plc., 2011).





1.4. PRODUCCIÓN Y CONSUMO MUNDIAL

El principal productor mundial es China como se aprecia en la Figura 1.7. Los Estados Unidos eran un productor importante antes de la década de 1990, pero los bajos precios a los que vendía China obligaron a cerrar las minas en los Estados Unidos y otros países. En 2009 y 2010, aprovechando su posición de monopolio, China subió los precios y limitó las exportaciones, aumentando rápidamente la puesta en marcha nuevas explotaciones y reapertura de antiguas en Australia y los Estados Unidos, además de empezarse a investigar nuevos recursos en todo el mundo.



FIGURA 1.7. Producción de REE según países. (USGS, 2012).

En la Tabla 1.3 se aprecia la producción mundial y las reservas en 2015 según países.

World Mine Production and Reserves (2015 Estimates)								
Country	Production (Metric Ton)	Reserves (Metric Ton)						
United States	4,100	1,800,000						
Australia	10,000	3,200,000						
Brazil		22,000,000						
China	105,000	55,000,000						
India		3,100,000						
Russia	2,500	?						
Thailand	2,100	not available						
Malaysia	200	30,000						
Other countries	not available	41,000,000						
World total (rounded)	110,000	140,000,000						

TABLA 1.3. Producción mundial REE en 2015. (Geology.com, 2015).







En la Figura 1.8 podemos ver la evolución de la producción de REO en los últimos años.

Se espera que el consumo de REE siga creciendo en los próximos años, ya que la industria tecnológica y de los productos llamados "verdes" aún tiene por desarrollar todo su potencial. En la Figura 1.9 se aprecia la evolución del consumo según actividades.



FIGURA 1.9. Evolución del consumo según usos. (Roskill 10th RE conference 2013).

FIGURA 1.8. Producción de óxidos de REE en toneladas métricas. (Geology.com, 2013).





Aunque la demanda es creciente en todos los elementos de las tierras raras, como se puede ver en la Tabla 1.4 en cuatro de ellos (Ne, Eu, Tb y Dy) la oferta no alcanza a la demanda.

	Demai	ıd	Supply/production			
	REO tonnes	%	REO tonnes	%	Surplus/ deficit	
Lanthanum	51050	28.4	54092	26.5	3042	
Cerium	65750	36.5	79156	38.9	13406	
Praseodymium	7950	4.4	9909	4.9	1959	
Neodymium	34900	19.4	33665	16.5	-1235	
Samarium	1390	0.8	4596	2.3	3206	
Europium	815	0.5	659	0.3	-156	
Gadolinium	2300	1.3	3575	1.8	1275	
Terbium	565	0.3	512	0.2	-53	
Dysprosium	2040	1.1	1830	0.9	-210	
Erbium	940	0.5	1181	0.6	241	
Yttrium	12100	6.7	12735	6.3	635	
Ho, Tm, Yb, Lu	200	0.1	1592	0.8	1392	
Total	180000	100	203502	100		

TABLA 1.4. Oferta/demanda de REE en 2014. (MineralUK.com).

1.5. YACIMIENTOS Y MINERALES QUE CONTIENEN TIERRAS RARAS

Como ya se ha mencionado anteriormente, las REE son relativamente abundantes en la corteza terrestre, pero no así su disponibilidad. Se pueden obtener como subproductos de otros minerales, o en algunos casos concretos, como producto primario o principal.

Sus yacimientos se localizan en depósitos dentro roca o en placeres. En los últimos años, se han convertido en importantes fuentes de REE en China los yacimientos de iones absorbidos en arcilla laterítica (Sáez Puche at al., 2000).

La variedad de minerales dentro un mismo yacimiento es, generalmente, muy amplia y en cada mineral están todos los elementos de REE en distintas proporciones. Además, en ocasiones, junto con estos aparecen otros elementos radiactivos no deseables como el torio o el uranio que pueden hacer inviable el yacimiento.



1.5.1. Minerales con REE

Las tierras raras aparecen dispersas en formaciones rocosas basálticas, granitos, gneis, esquistos, y silicatos en cantidades que varían de 10 a 300 ppm (Sabot y Maestro 1995). Su fuerte afinidad por el oxígeno hace que se encuentren sobre todo como compuestos óxidos, aunque es posible encontrar otras combinaciones.

SATURNINO SAINZ BURÓN

Actualmente se conocen unos 200 minerales en los que las REE forman parte de su composición, aunque apenas 10 son susceptibles de aprovechamiento económico, situándose la bastnasita, monacita y xenotime como los principales minerales para la extracción de tierras raras. La bastnasita se presenta con mayor frecuencia, monacita es el segundo, y el tercero a distancia es xenotime (Aplan, 1998). En la Tabla 1.5 se pueden ver los principales minerales de REE.

Mineral	Formula	Rare earth content, %	Other constituents, %
Aeschynite	(Ce,Ca,Th)(Ti,Nb) ₂ O ₆	Ce ₂ O ₃ 15.5–19.5; (Y,Er) ₂ O ₃ 0.9–4.5	TiO ₂ 21.2–24; Nb ₂ O ₅ 23.8–32.5; Ta ₂ O ₅ 0–7; ThO ₂ 11.2–17.5; CaO 2.3–2.7; FeO 2.2–4.3 also Sn, Mn, Mg
Bastnasite	(Ce,La,Pr)(CO3)F	Ce ₂ O ₃ 36.9-40.5; (La,Pr,) ₂ O ₃ 36.3-36.6	CO ₂ 19.8-20.2 F 6.2-8.5
Euxenite	(Y,Ce,Ca,U,Th)(Ti, Nb,Ta) ₂ O ₆	(Y,Er) ₂ O ₃ 18.2-27.7 (Ce,La,) ₂ O ₃ 16-30	TiO ₂ 16-30; Nb ₂ O ₅ 4.3-47.4; Ta ₂ O ₅ 1.3-23; ThO ₂ 1-5; UO ₂ 0.4-12
Fergusonite	(Y,Sr,Ce,U)(Nb,Ta, Ti)O ₄	Y ₂ O ₃ 31-42; (Ce,La,) ₂ O ₃ 0.9-6; Er ₂ O ₃ 0-14	$\begin{array}{l} (Nb,Ta)_2O_5 \ 46-57.5; \ ThO_2 \\ 1-3.4; \ UO_2 \ 1.2-6; \ TiO_2 \ 0-6; \\ also \ ZrO_2, \ SnO_2, \ WO_3 \end{array}$
Gadolinite	(Y,Ce) ₂ FeBe ₂ Si ₂ O ₁₀	Y ₂ O ₃ 30.7-46.5 (Ce,La,) ₂ O ₃ 5.23	FeO 10-13.7; SiO ₂ 23-24.5; ThO ₂ 0.3-0.4; BeO 9-10.2; also Ca, Mg
Loparite	(Na,Ca,Ce,Sr) ₂ (Ti,Ta, Nb) ₂ O ₆	(Ce,La,) ₂ O ₃ 32-34	TiO ₂ 39.2–40; (Nb,Ta) ₂ O ₅ 8–11; CaO 4.2–5.2; Na ₂ O 7.8–9; also Sr, K, Si, Th
Monazite	(Ce,La)PO4	(Ce,La,)2O3 50-68	$\begin{array}{l} P_2O_522{-}31.5;ThO_24{-}12;U\\ 0.1{-}0.3;ZrO_20\ to\ 7;SiO_2\\ 0\ to\ 6 \end{array}$
Orthite	(Ca,Ce) ₂ (Al,Fe) ₃ Si ₃ O ₁₂ [O,OH]	Ce ₂ O ₃ 0-6; La ₂ O ₃ 0-7 Y ₂ O ₃ 0-8	BeO 3.8; also ThO ₂
Parisite	Ca(Ce,La) ₂ (CO ₃)F ₂	Ce ₂ O ₃ 26-31; (La,Nd,) ₂ O ₃ 27.3-30.4 Y 8	CaO 10.4-11.4; CO ₂ 23-24.5; F 6-7
Priorite	$(Y,Er,Ca,Th)(Ti,Nb)_2O_6$	(Y,Er) ₂ O ₃ 21.1-28.7 Ce ₂ O ₃ 3.7-4.3	TiO ₂ 21.8–34; Nb ₂ O ₅ 15–36.7; Ta ₂ O ₅ 0–1.3; CaO 1–4.1; ThO ₂ 0.6–7.9; UO ₂ 0.5–3; FeO 1.4–5.6; SnO ₂ 0–0.3; PbO 0.08; MnO 0–2
Samarskite	(Y,Er,U,Ce,Th)4 (Nb, Ta) ₆ O ₂	$\begin{array}{l} Y_2O_3 \ 6.4{-}14.5; \ Er_2O_3 \\ 2.7{-}13.4; \ Ce_2O_3 \\ 0.25{-}3.2; \ La_2O_3 \ 0.37{-}1; \\ (Pr,Nd)_2O_3 \ 0.74{-}4.2 \end{array}$	Nb ₂ O ₅ 2.7–46.8; Ta ₂ O ₅ 1.8–27; ThO ₂ 0–4.2; UO ₂ 4–16 also Ti, Zr, Sn
Thorite	ThSiO ₄		U3O810-16
Xenotime	YPO4	Y ₂ O ₃ 52-62	$ \begin{array}{l} ThO_2, UO_2 \text{ up to } 5; ZrO_2 3; \\ SnO_2, SiO_2 9 \end{array} $
Yttrocerite	(Ca,Y,Ce,Er)F ₂ -3H ₂ O	Ce 8.5-11.5; Y 14.3-37.7	Ca 19.7-32.7 F 37.7-41.6

TABLA 1.5. Principales minerales de REE. (C.K. Gupta, 2004).





1.5.1.1. Bastnesita

La bastnasita es un mineral perteneciente a la clase de los carbonatos, según la clasificación de Strunz. La bastnasita forma un subgrupo compuesto por tres variedades minerales: bastnasita-(Ce) de fórmula (Ce, La)CO₃F, bastnasita-(La) de fórmula (La, Ce)CO₃F, y bastnasita-(Y) de fórmula (Y, Ce)CO₃F. Predomina la bastnasita-(Ce), siendo el cerio la tierra rara más común en este grupo mineral.

En la Figura 1.10 se pueden ver sus características.

	General
Categoría	Minerales carbonatos y nitratos
Clase	5.BD.20a (Strunz)
Fórmula química	(Ce,La,Y)CO ₃ F
Prop	oiedades físicas
Color	Amarillo ambarino, marrón rojizo
Raya	Blanca
Lustre	Vítreo - graso
Sistema cristalino	Hexagonal - Ditrigonal Bipiramidal
Hábito cristalino	Tabular; también granular y masivo
Exfoliación	De imperfecta a indistinta
Fractura	Desigual
Dureza	4 - 5
Peso específico	4,95 - 5,0
Índice de	nω = 1.717 - 1.722 nε =
refracción	1.818 - 1.823
Birrefringencia	δ = 0.101 max.
Pleocroismo	Débil
Propiedades ópticas	Uniaxial (+)
Otras características	Alta piezoelectricidad; catodoluminiscencia roja oscura

FIGURA 1.10. Propiedades bastnasita. (Wikipedia).

En cuanto al entorno geológico, la bastnasita se encuentra en depósitos de veta, zonas de contacto, rocas metamórficas y pegmatitas. Se presenta como venas o disperso en complejos de rocas de carbonato-silicato, que se relacionan con intrusivos alcalinos.





<u>1.5.1.2. Monacita</u>

Se compone de cuatro minerales distintos de la clase de los minerales fosfatos, según la clasificación de Strunz. Atendiendo a su composición, podemos encontrar hasta cuatro tipos diferentes de monacita:

- Monacita-(Ce), de fórmula: CePO₄.
- Monacita-(La), de fórmula: LaPO₄.
- Monacita-(Nd), de fórmula: NdPO₄.
- Monacita-(Sm), de fórmula: SmPO₄.

Todas estas especies de monacita tienen la misma estructura cristalina, y pueden variar de color según las especies, e ir acompañada de otros minerales secundarios. El color puede variar de pardo amarillento o rojizo pardo, verdoso o casi blanco (Figura 1.11). La sílice, SiO₂, aparece en pequeñas cantidades, así como el uranio. Su contenido en torio y uranio es variable dependiendo del yacimiento.



FIGURA 1.11. Propiedades monacita. (Wikipedia).

La monacita se encuentra en muchos entornos geológicos. Se presenta como un mineral accesorio en rocas ígneas ácidas, en las rocas metamórficas, y en ciertos depósitos de veta. Debido a su estabilidad química también se convierte en mineral detrítico en depósitos de placer y arena de playa (Aplan, 1988). Los depósitos de monacita primarios han sido útiles como recursos de tierras raras en unos pocos casos, no así en forma de placeres donde es un importante recurso.





<u>1.4.1.3. Xenotime</u>

El xenotime es el nombre de dos minerales de la clase de los minerales fosfatos, la xenotima-(Y) y la xenotima-(Yb). Sinónimos poco usados son: xenotima, castelnaudita, hussakita, tankelita y xenotimita. En la Figura 1.12 se ven sus características.

	Ponent
Categoría	Minerales fosfatos
Clase	8 AD 35 (Strunz)
Fórmula	(YYb)PO4
química	(1,10) 04
Propiedades físicas	
Color	Pardo amarillento a rojizo, rojo sanguíneo, blanco grisáceo, o amarillo pálido
Raya	Blanca
Lustre	Vítreo, resinoso
Transparencia	Translúcido a opaco, transparente con iterbio
Sistema cristalino	Tetragonal, dipiramidal
Hábito cristalino	Cristales prismáticos, cortos o largos, agregados cristalinos en roseta
Fractura	Irregular
Dureza	4 - 5 (Mohs)
Tenacidad	Quebradizo
Densidad	4,4 - 5,1 g/cm ³
Pleocroísmo	Débil, amarillo a rosa
Solubilidad	Ligeramente en ácidos
Magnetismo	Paramagnético
Radioactividad	La de iterbio es algo

FIGURA 1.12. Propiedades xenotime. (Wikipedia).

Este mineral es un componente menor en el granito o gneis (Aplan, 1988). Puede sufrir una meteorización, transporte, y concentración similar a la de la monacita, de hecho se suelen dar juntos en los mismos depósitos de placer, aunque en menor medida. Por lo general, el contenido de xenotime puede variar entre 0,5 y el 5% de la monacita presente.





1.5.2. Yacimientos de REE.

Los yacimientos de REE se encuentran en depósitos primarios, dentro de diferentes rocas, o secundarios en placeres. Químicamente pueden formar:

• Carbonatos.

Son la fuente primaria principal de tierras raras. Se forman en magmas profundos, ricos en dióxido de carbono y bajo contenido en sílice, que penetran en la corteza terrestre y se solidifican. Los magmas que se forman cerca de la superficie, por lo general pierden el dióxido de carbono y otros agentes volátiles y no poseen tierras raras. Estos carbonatos contienen casi exclusivamente elementos de tierras raras ligeras contenidas en minerales como bastnasita, allanita, y apatita. La Monacita, cuando está presente, contiene su cantidad máxima de tierras raras y una mínima cantidad de calcio y el torio.

Pegmatitas.

Son yacimientos primarios de tierras raras que nacen como magmas graníticos formados por refusión de materiales de la corteza (Jackson y Christiansen, 1993). A medida que el magma se enfría, se incorporan cristales de elementos de tierras raras pesadas a los iniciales. Esto es seguido por una cristalización del líquido residual, que es relativamente rico en elementos de tierras raras más ligeros. Por lo tanto la monacita y allanita en pegmatitas tienden a ser más rica en las tierras raras pesadas que cuando se encuentran en otras rocas. El contenido de tierras raras general de monacita es, sin embargo, más reducido debido a que es probable que tengan más calcio y torio.

• Depósitos asociados a rocas ígneas alcalinas.

Estos depósitos se forman por fraccionamiento de mantos alcalinos ricos en volátiles en los que se produce una diferenciación magmática con fluidos residuales extremadamente enriquecidos en flúor al que acompañan otros elementos accesorios como son las REE y el circón.

• Depósitos hidrotermales.

Los elementos de tierras raras pueden ser transportados por soluciones hidrotermales que se desarrollan a través la interacción del agua subterránea caliente con material de la corteza (Jackson y Christiansen, 1993). Los elementos de tierras raras ligeras son menos solubles que los elementos más pesados, y por lo tanto tienden a depositarse en primer lugar, dejando el líquido más concentrado en elementos pesados. Por esta razón, los depósitos hidrotermales contienen minerales como el xenotime, que están enriquecidos en REE pesadas.

• Depósitos meteorizados.

La profunda erosión química de los carbonatos provoca la disolución de la calcita, dolomita y apatita. Las tierras raras liberadas como resultado de esta actividad tienen una afinidad por el radical fosfato y forman monacita. En general, los minerales de tierras raras ligeras se convierten en minerales de tierras raras pesadas (Jackson y Christiansen, 1993). Un tipo peculiar de depósito de tierra rara se puede formar como resultado de la meteorización in situ de las rocas ígneas.





En esta las rocas ricas anfitrionas sometidas a condiciones de intemperie prolongadas, con erosión limitada, pueden dar lugar a la adsorción de iones formando depósitos del tipo en el que la arcilla absorbe iones de tierras raras (Clark y Zheng ,1991).

• Placeres.

Yacimientos importantes de minerales de tierras raras, tales como monacita y xenotime están contenidos en placeres. Estos minerales se caracterizan por un alto peso específico e inercia química. Por tanto, son estables durante los ciclos de erosión y transporte. Los placeres se encuentran localizados en ríos, deltas y costas. Los minerales pesados se concentran a lo largo de la costa por una combinación de acción de las mareas, las corrientes longitudinales, olas, vientos, y trampas naturales. Placeres recientes, importantes para la minería, se han formado en playas y dunas a lo largo de las costas, así como algunos depósitos más antiguos que han quedado enterrados por la elevación de la tierra o la retirada del mar.

• Yacimientos como mena secundaria.

Las REE están presentes en multitud de yacimientos de otros metales, aunque no siempre es económico beneficiarles. Ejemplos podemos encontrar en la minería de casiterita en el sureste de Asia, y en algunos casos como un subproducto de oro de placer (Aplan, 1988). Las tierras raras se han recuperado como un subproducto de la extracción de uranio en las minas Denison, Elliot Lake en Canadá. Actualmente la mayor parte de la producción de tierras raras del mundo proviene de su recuperación como un subproducto de la extracción de mineral de hierro en Bayan Obo, China, pudiéndose incluso decir que se ha convertido en la mena principal del yacimiento. En la antigua Unión Soviética, está asociado con la minería del titanio en la península de Kola. De hecho, se cree que una fuente futura de REE serán las escombreras y balsas del tratamiento de yacimientos en los que no se aprovecharon estos minerales.





2. Objetivos





El geólogo Peter Floor, de la universidad holandesa de Leiden, confirmó la riqueza de tierras raras ligeras del Monte Galiñeiro en un trabajo de 1966. Los estudios de Pilar Montero en la década de los noventa ampliaron y precisaron los descubrimientos de Floor. En el año 2012 la empresa canadiense Umbono solicito a la Xunta de Galicia un permiso de investigación para REE de 10 cuadriculas mineras en las proximidades del Monte Galiñeiro, en la provincia de Pontevedra. Debido a diferentes problemas internos que tuvo la empresa y al gran rechazo social del proyecto, la Xunta confirmó la renuncia a seguir con los trabajos de la empresa en el 2013 (El Faro de Vigo, 4 abril de 2013), habiéndose llevado a cabo tan solo trabajos muy preliminares.

El presente estudio pretende determinar las características más generales que debería reunir una hipotética planta de beneficio para el yacimiento del Monte Galiñeiro. Se estudiará qué tipo de rocas y minerales posee el depósito para su posterior tratamiento, considerando las diferentes alternativas técnicas y económicas en su beneficio hasta llegar a un concentrado "vendible" en el mercado internacional. Además, se realizará una modelización con MODSIM que respalde el dimensionamiento y resultado del estudio. Finalmente, debido a la gran controversia que suscita este tipo de instalaciones, se expondrán los potenciales riesgos para el medio ambiente y como afectan estos al yacimiento e instalaciones expuestas en este trabajo.

La realización de un estudio de este tipo, previo a la explotación de un yacimiento, no es una cuestión secundaria, máxime en yacimientos de tierras raras, puesto que dada la complejidad de los minerales y la dificultad de separar unos elementos de otros, puede llegar a ser inviable la explotación, incluso poseyendo el yacimiento altas leyes.





3. Situación





El área de interés está situada en la provincia de Pontevedra (Comunidad Autónoma de Galicia), a unos 11 kilómetros al sur de la ciudad de Vigo.



FIGURA 3.1. Situación de la mina y planta de beneficio Galiñeiro. (GoogleMap y SITGA).





SATURNINO SAINZ BURÓN

En la Figura 3.1 se puede apreciar en azul el permiso de investigación. En parte de él se situará la futura mina. En verde se indica el lugar donde se localizará la planta de beneficio y las diferentes instalaciones auxiliares. Se trata de una parcela semillana, en la cota más baja del permiso, próxima a la aldea de Herville. En las Fotografías 3.1 y 3.2 de divisa la parcela del futuro emplazamiento de la planta.



FOTOGRAFIA 3.1 y 3.2. Futuro emplazamiento de la planta de beneficio.

El P.I. (permiso de investigación) comprende un total de 10 Cuadrículas Mineras, ha sido designado con el nombre "GALIÑEIRO", y pertenece a los términos municipales de Mos y Porriño dentro de la provincia de Pontevedra. El principal acceso al área del P.I. es por su extremo noroccidental, por la carretera AG-57. Además el área del P.I. está atravesada por varias carreteras secundarias como son la PO-342, y la PO-2401,.....

Dentro del área del proyecto hay varias poblaciones, en su totalidad pequeñas aldeas, como son A Granxa, As Abas, A Carballa, Prado,... El uso de la tierra es una combinación de bosque, suelo agrícola y pastizales. El Monte Galiñeiro está situado dentro del área del proyecto y es el punto más alto, alcanzando una cota por encima de 709 m sobre el nivel del mar. Esta zona se utiliza con fines recreativos para actividades al aire libre y pasto del ganado. En las fotografías 2.3, 2.4, y 2.5 se muestra donde se comenzará a explotar la mina.











SATURNINO SAINZ BURÓN



FOTOGRAFIAS 3.3, 3.4 y 3.5.Diferentes fotografías del emplazamiento de la futura mina. (Galicia Maxica).

El P.I. "GALIÑEIRO", queda definido por las siguientes coordenadas geográficas que aparecen en el registro minero según se muestra en la Figura 3.2.

ORGANISMO	PONTEVEDRA
TIPO DE DERECHO MINERO	Permiso de Investigación
FRACCION	00
NUMERO DE REGISTRO	3128
NOMBRE	GALIÑEIRO
SUSTANCIA/S EXPLOTADA/S	Tierras raras
SUPERFICIE	10.0 Cuadrículas Mineras
SECCION	c
PARAJE	Desconocido
FECHA/S	Solicitud : 26/04/2011
DIRECTOR FACULTATIVO	
OTROS	Solicitante: CONSULTING DE GEOLOGÍA Y MINERÍA, S.L.
SITUACION GENERAL	Trámite/otorgamiento
MUNICIPIO/S	Mos, Porriño (O)
HOJA/S 50	TUY
VERTICES	(8.0° 40.0° 0.0° W, 42.0° 9.0° 20.0° N) (8.0° 39.0° 20.0° W, 42.0° 9.0° 20.0° N) (8.0° 39.0° 20.0° W, 42.0° 8.0° 40.0° N) (8.0° 39.0° 40.0° W, 42.0° 8.0° 40.0° N) (8.0° 39.0° 40.0° W, 42.0° 8.0° 20.0° N) (8.0° 40.0° 0.0° W, 42.0° 8.0° 20.0° N) (8.0° 40.0° 0.0° W, 42.0° 7.0° 40.0° N) (8.0° 41.0° 0.0° W, 42.0° 7.0° 40.0° N) (8.0° 41.0° 0.0° W, 42.0° 8.0° 0.0° N) (8.0° 40.0° 20.0° W, 42.0° 8.0° 0.0° N) (8.0° 41.0° 0.0° W, 42.0° 8.0° 40.0° N) (8.0° 41.0° 0.0° W, 42.0° 8.0° 0.0° N) (8.0° 40.0° 20.0° W, 42.0° 8.0° 0.0° N) (8.0° 40.0° 20.0° W, 42.0° 8.0° 40.0° N) (8.0° 40.0° N) (8.0° 40.0° 0.0° W, 42.0° 8.0° 40.0° N) (8.0° 40.0° 0.0° W, 42.0° 9.0° 20.0° N)

INFORMACIÓN EXTENDIDA DEL DERECHO MINERO

FIGURA 3.2. Información del P.I. Galiñeiro. (Catastro Minero).





4. Geología


4.1. GEOLOGÍA DEL COMPLEJO GALIÑEIRO

El Complejo Peralcalino de Galiñeiro, se emplaza en el extremo sureste de la Unidad Malpica-Tuy, en las proximidades de Vigo. Se trata de un complejo alóctono basal, con una estructuración en "Pila de Cabalgamientos" (Nappe Stack). Tiene una forma circular aproximada de 10 km². Su magmatismo primigenio corresponde a las fases más tardías de la actividad ígnea ordovícica, deformados y metamorfizados durante la Orogenia Varisca (Fernández y Martínez-Catalán, 2009). En esta última fase, es cuando tiene lugar una recristalización total del conjunto original en las fases anfiobiticas inferiores causando la foliación y lineación característica de las rocas de este complejo.



FIGURA 4.1. Esquema según el mapa tectónico de la zona. (A y B Pin et al. 1992; Floor ,1966).





En la Figura 4.1 podemos ver en A el mapa tectoestratigráfico del cinturón oeste ibérico Hercinico: 1 Parautóctono de Galicia Tras-os-Montes, 2 Unidad basal con rocas perialcalinas, 3 Complejo ofiolítico y 4 Alóctono superior con granulitas y eclogitas de HT/HP. En B vemos el mapa simplificado del sur de Malpica – Tuy: en 1 tenemos esquistos y paraneises, en 2 ortoneises biotiticos y en 3 rocas acidas perialcalinas. Por ultimo en C podemos ver las cuatro facies que se presentan: 1 Gneis radiactivos, 2 Gneis con magnetita, 3 Facies Galiñeiro y 4 Facies Zorro.

El Complejo de Galiñeiro ha sido dividido en cuatro facies ígneas por Floor (1996), aunque según Montero et al. (2009), estas facies no muestran diferencias químicas significativas:

- Facies Galiñeiro (o facies «normal»).
- Facies Zorro.
- Gneises Radiactivos.
- Gneises con magnetita (Considerados por el autor una facies marginal con tránsito gradual con la facies Galiñeiro).

Todas estas facies, excepto los Gneises Radioactivos son bastante semejantes entre sí, tanto en su aspecto macroscópico como composición, variando las proporciones de alguno de sus componentes minerales. Así, la principal diferencia petrográfica entre los tipos Galiñeiro y Zorro es el tamaño de los blastos de albita y microclina, más grandes las albitas en los primeros y más grandes las microclinas en los segundos (González y Montero, 1992); la facies con magnetita se diferencia esencialmente en su mayor proporción de este óxido en relación al resto de las facies. La composición de estas rocas es típica de una serie peralcalina, con presencia de anfíbol y piroxeno sódico, que junto con albita, microclina y cuarzo constituyen la mineralogía principal. Es de destacar el alto contenido en circón y fluorita y la presencia de minerales accesorios portadores de tierras raras y HFS.

La mineralogía de las facies Galiñeiro, Magnetita y Zorro está pues constituida por albita y microclina prácticamente puras, cuarzo, anfíbol sódico (riebeckita, arfvedsonita y magnesio-arfvedsonita, egirina, y ocasionalmente biotita); los minerales accesorios son en muchos casos muy abundantes (Corretge et al., 1992), destacan circón, fluorita, bastnasita, monacita, allanita, xenotima, esfena, astrofilita, pirocloro, torita, ferrotorita, clorita, anatasa, rutilo y apatito. Son algunos de estos minerales accesorios los que nos interesa explotar.

Respecto a los Gneises Radiactivos, ésta es la facies más peculiar, especialmente por su composición química. Es de destacar aquí la ausencia total de piroxenos, la escasa cantidad de anfíboles (riebeckita y grunerita) en favor de la biotita y la mayor proporción de algunos de los minerales accesorios citados, especialmente aquellos cuya composición puede incorporar gran cantidad de tierras raras.

La tabla 4.1 refleja la media de las composiciones químicas de las facies peralcalinas del complejo del Galiñeiro.



	F. GALIÑEIRO		F. MAGN	ETITA	F. RADIA	CTIVOS	F. ZORRO		
	X=56		X=24		X=50		X=4		
	Media	D. Stand.	Media	D. Stand.	Media	D. Stand.	Media	D. Stand.	
SiO2	73,00	4,60	72,60	6,90	71,70	5,70	74,90	1,47	
TiO2	0,30	0,30	0,23	0,10	0,50	0,20	0,18	0,01	
AI2O3	10,80	1,50	11,10	3,30	11,80	3,00	11,50	0,20	
FeO	5,70	2,50	5,60	1,50	4,00	1,60	2,80	0,40	
MgO	0,20	0,30	0,10	0,20	0,50	0,80	0,01	0,01	
MnO	0,09	0,04	0,05	0,03	0,10	0,10	0,04	0,01	
CaO	0,30	0,40	0,10	0,10	0,50	0,60	0,19	0,10	
Na2O	4,10	1,30	3,60	1,40	4,40	1,60	4,40	0,70	
K2O	3,90	1,30	3,90	1,00	2,30	2,00	5,20	0,40	
P2O5	0,04	0,06	0,04	0,05	0,10	0,17	0,02	0,01	
TOTAL	98,90	1,25	98,60	0,05	96,80	2,97	99,60	0,19	
Li	45,00	53,00	18,60	28,50	37,80	63,40	13,70	14,00	
Rb	213	107	201	91	106	96	163	28	
Be	39	210	39	149	17	16	6	2	
Sr	14	22	12	16	57	43	6	5	
Ba	32	127	10	12	115	172	7	3	
Sc	22	88	34	126	80	146	5	8	
V	16	30	9	6	20	37	4	2	
Cr	349	340	402	329	69	53	306	182	
Co	3	4	3	1	3	5	2	2	
Ni	7	15	4	3	6	7	2	1	
Cu	5	16	3	5	66	72	1	1	
Zn	490	407	365	314	1231	1705	180	59	
Y	380	1384	317	583	1940	2095	44	28	
Zr	2945	2466	2798	968	14606	13827	670	284	
Nb	402	238	462	280	2260	2262	129	41	
Mo	1	5	2	6	50	128	1	1	
Та	20	15	19	9	68	69	14	9	

TABLA 4.1. Medias de análisis químicos de las facies del Complejo del Galiñeiro. (Corretgé at al., 1992).

La Tabla 4.2 muestra las medias de los análisis de REE, sin normalizar, para cada facies del complejo:

TABLA 4.2. Medias de análisis de REE de las facies del Complejo del Galiñeiro. (Corretgé at al, 1992).

	F. GALIÑE	IRO	F. MAGN	ETITA	F. RADIA	CTIVOS	F. ZORRO		
	X=50	D Stand	X=22	D Stand	X=49 Media	D. Stand.	X=4 Media	D. Stand.	
	Media	D. Stand.	202	10. Stand.	1402	1001	109	126	
La	343	780	303	490	0007	2400	147	167	
Ce	561	1256	468	609	2927	2490	147	107	
Nd	238	666	131	147	1236	1182	62	72	
Sm	58	189	27	29	304	315	8	8	
Eu	2	7	1	2	14	14	> 0	0	
Gd	38	105	24	29	315	344	7	9	
Dv	31	72	22	32	341	389	7	2	
Tm	2	4	2	2	15	21	1	1	
Yb	14	24	13	13	134	134	3	5	
Lu	2	4	2	2	17	17	> 0	0	





Ejemplos de cuerpos ígneos de similares características que contienen recursos económicos o sub-económicos de estos elementos se muestran en la Tabla 4.3.

TABLA 4.3. Yacimientos similares al Monte Galiñeiro. (Arias, 2012).

País	Complejo	Actividad	Mineralización
Groenlandia	llimaussaq	Greenland Minerals & Energy llevando a cabo un proyecto de exploración en Kvanfjeld para Tierras Raras, U, Zn	Zr, U
Rusia	Khibina		Tierras Raras
Rusia	Lovozero		Zr, Nb, Tierras Raras
	Strange Lake	Quest Rare Minerals lleva a cabo proyectos de exploración en pegmatitas con Tierras Raras y Zr, Y, Nb, Be.	Zr, Y, Nb, Tierras Raras
Canadá	Thor Lake	Avalon Rare Metals está llevando a cabo varios proyectos de exploración de Tierras Raras	Zr, Y, Nb, Tierras Raras, Be
Canada	Kipawa	Matamec Explorations, and Fieldex está llevando a cabo varios proyectos de exploración de Tierras Raras	Zr, Y, Tierras Raras
	Red Wine- Letitia Lake	Playfair Mining está llevando a cabo varios proyectos de exploración de Tierras Raras	Zr, Y, Nb, Tierras Raras, Be
Namibia	Amis	En Geosites y Parques Nacionales	Zr, Nb, Tierras Raras
Sudáfrica	Pilanesberg	En Parque Nacional	Zr, Nb, Tierras Raras
Suecia	Norra Karr	Tasman Metals está llevando a cabo varios proyectos de exploración de Tierras Raras	Zr, Hf, Nb, Tierras Raras





4.2. GEOLOGÍA DEL YACIMIENTO

El yacimiento objetivo de estudio se encuentra en el Complejo Peralcalino de Galiñeiro. En el mapa geológico de Galicia de la Figura 4.2 se puede ver su localización, resaltado la zona en morado.



FIGURA 4.2. Mapa geológico de Galicia. (IGM y SITGA).

Si realizamos un zoom en el recuadro, Figura 4.3, podremos ver el tipo de rocas y facies de la zona. Recuadrado en amarillo aparece la zona que pretendemos explotar.







CONTACTOS_GALICIA

- Contacto discordante
 - Contacto intrusivo
 - Falla
 - Falla supuesta (oculta)
 - ц ц Límite de terraza
- 107 Anfibolitas / Ortoanfibolitas (PALEOZOICO) 105 - Esquistos, esquistos ricos en plagioclasa y paragneises (PALEOZOICO)

108 - Ortogneises peralcalinos / Ortogneises con anfibol (PALEOZOICO)

36 - Facies de grano medio (PENSILVANIENSE) 6 - Diques ácidos sin diferenciar (PERMICO)

110 - Ortogneises radiactivos (PALEOZOICO)

112 - Ortogneises con anfíbol y biotita (PALEOZOICO) 111 - Ortogneises de riebeckita y microclina (PALEOZOICO)

106 - Ortogneises félsicos biotíticos (PALEOZOICO)

109 - Ortogneises de riebeckita y magnetita (PALEOZOICO)

FIGURA 4.3. Mapa geológico de la zona del Monte Galiñeiro. (IGM).



En el área de nuestra explotación aflora el Complejo Alcalino de Galiñeiro, con una edad de cristalización de 482 ± 2 Ma (Montero et al., 2009) y que es el mayor complejo peralcalino en el basamento pre-Varisco de la Península Ibérica. El yacimiento está compuesto predominantemente (aproximadamente 95%) por ortogneises con aegirina-riebeckita y ha sufrido un metamorfismo Varisco en facies de anfibolitas (Montero et al., 2009). Se considera que estos gneises peralcalinos han sido granitos tipo A, formados en un ambiente intraplaca. Se trata en general de rocas grisáceas de grano bastante fino y con marcada foliación.

En el yacimiento encontramos la facies Galiñeiro. Desde un punto de vista petrológico, los gneises con aegirina-riebeckita consisten en alternancias de bandas claras y oscuras (Foto 4.1). Estas últimas contienen abundantes agregados de grano fino con una gran variedad de minerales accesorios.



FOTOGRAFIA 4.1. Un afloramiento en campo de los gneises con aegirina-riebeckita del Complejo Peralcalino de Galiñeiro. (Martín-Izard, 2015).







Ae: Aegirine. Rie: Riebeckite. Ab: Albite.Mc: Microcline

FOTOGRAFIA 4.2 y 4.3. Gneises con aegirina-riebeckita del Complejo peralcalino de Galiñeiro en láminas delgadas (Martín-Izard, 2015).

El mineral Aegirina es un miembro del grupo piroxeno, y forma una serie con la Augita mineral. La riebeckita es un mineral del grupo de los silicatos, subgrupo inosilicatos y dentro de ellos pertenece a los anfíboles. Suele presentarse en agregados de cristales, columnares o fibrosos, con tonalidad azul.Forma parte de varias series de solución sólida. En las fotografias 4.2 y 4.3 ilustra una muestra en lámina delgada de estos minerales en el yacimiento.

El objetivo final es recuperar algunos de los minerales accesorios presentes en los gneises peralcalinos. Los principales se pueden observar en la Tabla 4.4.





TABLA 4.4. Minerales en Monte Galiñeiro. (Arias, 2012).

Mineral	Fórmula	Comentarios
Bastnäesita*	(Ce,La,Y)CO ₃ F	Mineral más importante con Tierras Raras
Parisita	Ca(Ce,La) ₂ (CO ₃) ₃ F ₂	No abundante
Fergusonita	REE,NbO ₄	Segundo en importancia con Tierras Raras.
Formanita	YTaO₄	
Samarskita	(Y,Fe,U,Th, Ca) ₂ (Nb,Ta) ₂ O ₈	
Aeschynita	(Ce,Ca,Fe,Th)(Ti,Nb) ₂ (O,OH) ₆	
Pyrochloro	(Na,Ca) ₂ (Nb,Ti,Ta) ₂ O ₆	
Allanita*	(Ce,Ca,Y,La) ₂ (AI,Fe) ₃ (SiO ₄₎₃ (OH)	Bastante abundante y con Tierras Raras
Thalenita	Y ₃ (Si ₃ O ₁₀)(OH)	
Yttrialita	(Y,Th) ₂ Si ₂ O ₇	
Monazita	(Ce,La)PO ₄	
Xenotima	YPO ₄	De los más abundantes con Tierras Raras
Thorita*	(Th,U)SiO₄	Escasa y de composición muy variable.
Huttonita	ThSiO₄	
Titanita	CaTiSiO₅	No abundante
Fluocerita	(Ce,La)F ₃	
Fluorita	CaF ₂	
Astrophyllita	(K,Na) ₃ (Fe,Mn) ₇ Ti ₂ Si ₈ O ₂₄ (O,OH) ₇	
Zircón	ZrSiO ₄	El mineral accesorio más común

La bastnasita será nuestra principal mena. En el diagrama de la Figura 4.4 se puede comprobar su cantidad de elementos de tierras raras en comparación con otros dos importantes yacimientos mundiales.



FIGURA 4.4. Diagrama normalizado comparativo de REE de las bastnaesitas del Galiñeiro, Mountain Pass y Kazakhtan.(Corretgé, 1992).





La bastnasita en el yacimiento puede presentarse de las siguientes formas:

- Como cristales aislados, localmente incluidos en feldespatos. Generalmente son de tamaño inferior a 200-300 micras.
- Formando agregados con otras fases accesorias.
- Llenando pequeñas venillas y cavidades de pequeño tamaño.

En la figura 4.5 vemos una sección de una muestra pulida al microscopio.



FIGURA 4.5. Bastnasita - Allanita y Torita del Complejo de Galiñeiro en sección pulida y microscopía electrónica (SEM). (Martín-Izard, 2015).

Su composición contiene altos contenidos en cerio y lantano con muy bajas concentraciones de ytrio y no detectables concentraciones de torio. Posee una muy baja concentración de tierras raras pesadas. En la Tabla 4.5 vemos la concentración de REE en la bastnasita del yacimiento.

La

Ce

Pr

Nd

Sm

Eu

Gd

Tb

Dy

Ho

Er

Τm

Yb

Lu

1.65

5.37

0.50

3.34

2.45

1.15

8.90

4.41

47.3

19.0

82.5

20.4

187

27.1

1.63

3.16

0.47

1.31

0.45

0.05

0.53

0.13

0.74

0.23

0.96

0.16

1.20

0.26

207500

254400

25400

78900

9800

950

3730

n.d.

n.d.

n.d.



SATURNINO SAINZ BURÓN

	Zirco	n		Bastnäs	ite		Parisi	te
_	1	2	7	8	3	2	1	2
(ppm)								
Ŷ	139	0.97	1343	2686	948	790	6557	1106
U	259	0.76	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Th	28.1		-		-	-	21500	9800

180900

247500

27100

96900

20200

1640

8940

n.d.

n.d.

n.d.

-

192800

262400

27000

87800

11200

1550

5380

n.d.

n.d.

n.d.

212600

264000

25100

79600

9486

1120

3470

n.d.

n.d.

n.d.

116400

279900

40400

78800

850

n.d.

78

n.d.

n.d.

518

÷

109900

281200

38800

78800

1440

n.d.

n.d.

n.d.

TABLA 4.5. Concentraciones de REE, torio y uranio en zirconio, batnesita y parasita del monte Galiñeiro. (Montero, 1998).

En cuanto a las rocas que serán la ganga de nuestro yacimiento, las principales, los gneises de aegirina y riebeckita, contienen un rango del 70-75 % en peso de SiO_2 . En la Tabla 4.6 se ve la composición de las rocas en las diferentes facies.

TABLA 4.6. Composición de las rocas según facies. (Montero, 1998).

	Amph	ibole-bi	otite gri	eisses			Ae	girine-ri	iebecki	e gneis	ses						R-gn	eisses			
					(Gali	heiro fa	icies)	(Mag	netite fa	icies)	(Zo	rro fac	ies)			<u>(R-1)</u>	0			(R-2)	
Samp.	_ER-15	ER-23	ER-25	ER-30	ER110	ER-77	ER-80	ER-90	ER-3	ER46	ER-40	ER-7	ER-70	ER-57	\$3-6	S3-13	83-19	\$4B4	S5B11	S7B-5	S6B-9
(wt%)	66 84	50 27	66.14	00	75.07	*		60.00	F1 47			-									
302	1.25	39.37	1.07	03.04	15.07	39.40	/4./4	73.28	71.47	64.03	76.85	73.53	74.03	74.18	79.45	71.18	68.58	74.45	77.65	76.26	76.25
102	17.56	10.77	14.27	14 84	10.17	0.05	0.27	0.24	0.21	0.38	0.17	0.20	0.19	0.41	0.39	0.91	0.51	0.36	0.16	0.26	0.24
A1203	17.30	5.05	14.5/	14.54	4 91	13.95	9.48	10.40	8.80	15.55	11.61	11.44	11.27	8.83	8.35	12.29	12.07	9.74	9.09	12.92	9.16
MeO	1.42	2.67	1.17	0.93	0.02	0.34	0.00	4.40	5.80	0.40	2.41	2.88	3.33	4.82	3.06	5.41	5.15	3.78	5.30	2.08	0.47
MnO	0.21	0.09	0.12	0.10	0.08	0.09	0.15	0.04	0.09	0.05	0.03	0.04	0.01	0.08	0.00	0.08	0.33	0.00	0.03	0.15	0.40
CaQ	3.65	1.06	2.56	2.09	0.20	1.49	0.47	0.01	0.15	0.66	0.09	0.22	0.39	2.05	0.05	0.27	0.98	0.18	0.00	0.04	2.01
Na ₂ O	6.44	3.44	3.80	6.40	4.32	5.80	3.79	2.25	6.58	7.81	3.56	5.40	4.76	4.75	3.80	4.74	4.10	4.42	1.44	3.43	3.19
K20	3.06	7.62	3.83	5.15	4.57	1.73	3.54	3.83	5.72	2.19	5.01	5.93	5.10	0.16	0.18	1.00	2.60	3.23	4.87	4.11	0.38
P2O5	0.42	0.10	0.34	0.33	0.07	0.12	0.03	0.03	0.02	0.07	0.00	0.02	0.03	0.03	0.19	0.23	0.05	0.19	0.03	0.01	0.02
L.O.I	0.66	0.36	0.85	0.22	0.21	2.52	0.11	0.89	0.19	0.54	0.10	0.14	0.30	0.40	0.61	0.41	0.85	0.32	0.34	0.28	0.19
Total CIPW	98.94 normal	99.81 ive com	100.50 ponents	99.80 r	99.75	96.78	98.62	96.57	99.18	97.98	99.83	99.81 **	99.48 ***	95.84	96.20	96.99	95.42	96.91	98.95	99.53	98.36
Q		3.50	21.28	3.73	32.78	14.2	38.31	44.79	29.45	8.14	36.43	27.74	29.35	44.23	58.53	40.05	33.18	37.39	50.19	40.34	45.43
Or	18.31	45.12	22.62	30.46	27.06	10.74	21.17	23.59	34.06	13.23	29.64	35.10	30.33	0.99	1.11	6.10	16.2	19.70	29.10	24.44	2.22
Ab	54.82	29.17	32.13	47.71	27.23	51.58	29.40	19.84	13.83	67.57	30.16	25.87	29.76	41.99	33,50	41.38	36.57	33.15	12.32	29.21	26.63
Na	0.20	4.62	10.47		-	0.95	-		-	0.93	0.45	-	-	2.40	-	-	4.78	-	-	0.13	9.43
Сп	0.20	2.79	0.13			0.12		2.66			0.17	-	-	-	1.98	3 52	0.89		147	2 80	-
Ac	-	-	0	5.73	7.75	-	2.69		9.40	~		4.64	5.42	-	-		-	4.80			-
Di	4.43	-	0	6.85	0.48		1.93	-	0.55	1.69		0.86	1.56	4.04		-	-		-	-	0.23
Hy	2 42	8.30	4.70	1.79	4.09	5.81	2.36	4.88	4.89	2.22	0.88	1.96	2.07	•	1.06	2.12	2.86	3.05	2.23	0.87	10.44
π ¹	2.40	1.47	2 03	1.56	0.32	13	0.52	0.48	0 40	0.74	0 32	0.38	0.36	0.81	0.77	179	1.02	0.71	0.21	0.50	0.45
Mag	6.31	4.80	5,84	1.39	-	9.00	3.54	3.69	0.40	5.32	1.94		0.50	4.06	2.57	4.50	4.37	0.74	4.32	1.69	5.14
Hem	-	-	-	-	-	-	-		-			-	-		•			-			-
Ap	1.01	0.24	0.80	0.78	0.17	0.30	0.07	0.07	0.05	0.17		0.05	0.07	0.07	0.47	0.56	0.12	0.46	0.07	0.02	0.05
A1	0.79	0.76	0 723	1.085	37.06	/0.53	88.89	88.21	1.35	88.93	96.2	88.71	89.44	87.21	93.14	87.52	85.94	90.24	91.61	93.99	74.27
<u></u>	0.79	0.70	0.723	1.065	1.176	0.02	1.00	0.75	1.92	0.98	0.97	1.34	1.18	0.91	0.77	0.72	0. /9	1.11	0.84	0.78	0.62

* Anomalous samples, excluded from statistics. TTI=Differentiation Index. ** Contains 3.41% of Na metasilicate. *** contains 1.07% of Na metasilicate.





5. Minería



Los depósitos primarios de tierras raras se explotan tanto por métodos a cielo abierto como subterráneos. Normalmente, si las REE son la mena principal lo hacen a cielo abierto, como son los casos de Bayan Obo en China o Mountain Pass en USA. Si son minas subterráneas, suelen ser una mena secundaria, se explotan por el método de cámaras y pilares como en el caso de las minas de uranio y tierras raras de Elliot Lake, Ontario (Drew et al. 1991).

En el yacimiento de estudio la explotación se llevará a cabo por medio de una corta, con de banqueo ascendente y avance frontal, aprovechando la morfología del terreno y optimizando la distancia a la planta de tratamiento. Morfológicamente será muy parecida a las canteras de granito de la localidad vecina de Porriño (Fotografía 5.1), pero lógicamente de mayores dimensiones.



Fotografía 5.1.Cantera de granito en Porriño. (El mundo.es).

El método de explotación será el de perforación, carga, voladura y transporte.

Como los gneis con los que se trabajará son rocas duras que dificultan la trituración, como se puede comprobar en la Tabla 5.1, y contienen importantes cantidades de sílice y óxidos de aluminio que aumenta el desgaste de los molinos por su gran abrasión, utilizáramos el concepto "mine to mill" en la explotación. Así, no se entenderá en este estudio la mina y la planta de beneficio como entes separados, sino como un todo en el que se aprovechara el poder rompedor del explosivo en la mina para conseguir un abaratamiento en los costes de la planta, aumentando la capacidad de producción y reduciendo esfuerzos y desgastes en la maquinaria.

TABLA 5.1. Índice de Bond, abrasión, resistencia a la compresión y densidad de algunas rocas y minerales. (www. 911 Metallurgist.com).

values are only	indicative				1	
Name of rock	Type of rock	Impact Work Index (WI)	Compact Density (t/m ³)	Bulk Density (t/m ³)	Abrasion Index (Al)	Compressive Strength * (MPa)
Amphibolite	Metamorphic	16 ± 4	2,7-3,3	1,8	0,2-0,6	
Andesite	Igneous	17 ± 3	2,4-3,0	1,6	0,1-0,6	170-300
Basalt	Igneous	20 ± 4	2,8-3,2	1,8	0,1-0,3	300-400
Diabase (Dolerite)	Igneous	18 ± 4	2,7-3,0	1,7	0,1-0,4	250-350
Diorite	Igneous	19 ± 4	2,7-2,9	1,7	0,1-0,4	170-300
Dolomite	Sedimentary	13 ± 3	2,4-2,9	1,6	0,01-0,04	50-200
Gabbro	Igneous	22 ± 3	2,8-3,1	1,8	0,4-0,6	170-450
Gneiss	Metamorphic	16 ± 4	2,6-2,9	1,7	0,3-0,6	200-300
Granite	Igneous	16 ± 6	2,6-2,8	1,6	0,3-0,7	200-300
Greywacke	Sedimentary	17 ± 2	2,6-2,8	1,6	0,1-0,4	150-300
Gritstone	Sedimentary	16 ± 3	2,6-2,8	1,8	0,1-0,3	
Hornfels	Metamorphic	18 ± 3	2,7-3,1	1,8	0,2-0,6	150-300
Limestone, massive	Sedimentary	13 ± 2	2,3-2,8	1,5	0,001-0,2	80-180
Limestone, nconsolidated	Sedimentary	7 ± 3	2,2-2,7	1,5	0,001-0,2	80-180
Marble	Metamorphic	12 ± 3	2,3-2,8	1,5	0,001-0,2	80-180
Porphyry	Igneous	18 ± 2	2,7-3,0	1,7	0,2-0,9	180-300
Quartzite	Metamorphic	15 ± 4	2,6-2,7	1,6	0,7-0,9	150-300

En la Figura 5.1 se aprecia el gráfico que compara el coste unitario de las diferentes operaciones en comparación con el aumento de la carga unitaria de explosivos en la mina. De ella podemos deducir que se reducen todos los costes de operación, excepto los de perforación y voladura como es lógico. Sumándolos todos existirá un coste mínimo óptimo de las operaciones que deberemos determinar para nuestra explotación.



FIGURA 5.1. Costes de las distintas operaciones con respecto a la cantidad explosivos utilizados en voladura. (Nielsen and Kristiansen, 1996).





El principal motivo del ahorro económico en las operaciones de conminación, que viene dado por un menor consumo de energía y desgaste de las maquinas, se debe a que los bloques de tamaño mediano de roca fragmentada mediante explosivos presentan una resistencia estructural interna inferior a la de bloques de igual tamaño no arrancados por voladura (teoría de las microfracturas). Las menores necesidades energéticas para la trituración de material volado frente al no volado se justifican por aplicación directa de la ley de Bond (MAXAM, 2012), la cual establece una relación entre la energía necesaria para romper un material y la superficie de fractura creada. Es decir, un mismo material presenta menos resistencia a ser fragmentado según su resistencia estructural se vea afectada por la voladura.

La Figura 5.2 muestra un gráfico con el descenso del índice de Bond (ó work index) en función del consumo específico de explosivo (powder factor).



FIGURA 5.2. Índice de Bond en función del consumo especifico de explosivo. (www.pitandquarry.com).





6. Beneficio





Entendemos por beneficio la modificación mecánica y/o química del mineral extraído de la mina para separar la mena de la ganga y obtener así un producto final o intermedio vendible en el mercado. El proceso se basa en ir eliminando impurezas, pero en el caso de las REE, además hay que separar unos elementos de otros, porque como ya se mencionó anteriormente todos los minerales tienen todos los elementos en distintas proporciones, y estos tienen un comportamiento químico muy similar.

El beneficio lo dividimos en dos partes principales:

- Beneficio físico.
- Beneficio químico.

En cuanto al beneficio físico, solo si las REE son la mena principal tiene un tratamiento propio, sino no es así, este será el mismo que el de los otros elementos a beneficiar, diferenciándose en la etapa posterior de beneficio químico. Este último se realiza con operaciones hidrometalúrgicas o pirometalúrgicas, estando las primeras más desarrolladas por aprovechar las sutiles diferencias en la basicidad de los elementos de las REE que facilitan su separación. Al final de la etapa de beneficio obtendremos un producto de óxidos mixtos de tierras raras. Este ya se puede vender en los mercados internacionales.

Para separar unos elementos de otros se usan técnicas como el intercambio de iones y la extracción por solventes, con las que se obtiene un producto refinado de óxidos de tierras raras individuales al 99,99 %.

Para obtener los elementos en forma de metal hay que reducir los óxidos. Esta operación resulta bastante complicada ya que los óxidos son muy estables (variación de la entalpia de Gibbs de formación del óxido muy negativa, como se puede ver en el diagrama de Ellimgham, Figura 6.1). Ejemplos de métodos para la reducción pueden ser la conversión en haluros y su reducción posterior o la electrolisis de sal fundida. Con estas técnicas se obtienen metales entre un 98-99 % de pureza. Por ello, es necesario efectuar un refinado, que se realizara con diferentes métodos según la pureza que se necesite en cada aplicación.

En el estudio de la Planta de Galiñeiro nos quedaremos en un producto final en forma de óxidos individuales de REE, que se venderán en el mercado de productos intermedios.







FIGURA 6.1. Diagrama de Ellimgham. (Howard, 2006).





7. Beneficio Físico





Entendemos por beneficio físico aquellas operaciones o procesos de carácter físico por las cuales se separa la ganga de la mena. Entre ellos podemos destacar: trituración, molienda, clasificación, concentración,...

Para realizar la concentración se usan métodos por gravedad, pero cuando los tamaños son muy pequeños y la mena está dispersa, los métodos de gravedad no funcionan debido a que son poco eficaces. Se usa entonces la flotación. Esta se puede realizar de manera eficiente utilizando ácidos grasos o ésteres de ácido fosfórico como colectores (Ferron et al, 1991). La selección de colector depende de la facilidad de desorción antes de la separación.

En la mayoría de las plantas de tratamiento del mundo, se necesita una concentración mayor de REE de la que se tiene de forma natural en los depósitos antes de llevarse a cabo la separación real de los minerales individuales (Bashir, 1988). Por ejemplo, un depósito empobrecido que contiene 2-5% de REE se preconcentra primero en un 20-30%, para en pasos posteriores llegar al 80 % en REE.

Para realizar el beneficio físico no solo hay que fijarse en el tipo de mineral de nuestra mena, sino que también en la ganga. De hecho, hay muchas instalaciones en el mundo que concentran bastnasita y casi todas son diferentes, en función de los minerales que rodean a ésta.

Se expondrán unos ejemplos. En Mountain Pass junto con las tierras raras se tiene aproximadamente un 60 % de calcita, un 20 % de barita y un 10 % de cuarzo. Su beneficio comienza con una trituración y molienda fina a un tamaño de 150 mesh. Posteriormente se le somete a 6 procesos de acondicionamiento en tanques, añadiendo vapor de agua y químicos. Finalmente se lleva la pulpa a un una flotación por espumas en caliente en dos estepas, primero una flotación gruesa y posteriormente otra más fina en la que se separan aquellos minerales que tienen una flotabilidad parecida a la bastnasita. El concentrado final seco de Mountain Pass contiene 60% de REO y la recuperación global es del 65-70% (Pradip y Fuerstenau, 1988). Se obtuvo una mayor recuperación del 88% con un colector especialmente desarrollado (Ferron et al. 1991).

En Bayan Obo múltiples minerales se encuentran íntimamente unidos, tales como magnetita, hematites, fluorita, REE y oxido de niobio (Aplan 1988, Fangji et al. 1988). Todos ellos son recuperados como subproductos. Tras la trituración y la molienda a un tamaño de 74 micras se somete a una separación magnética para retirar magnetita y hematites, y al resto se le lleva a una cadena de flotaciones consecutivas donde se irán recuperando cada uno de los minerales de interés empleándose distintos reguladores, depresores y colectores. Finalmente se le somete a un tratamiento de limpieza de alta intensidad magnética. En cuanto a lo que se refiere a las tierras raras se obtienen conjuntamente bastnasita y monacita con concentraciones del 68 % y 36 % respectivamente y unas recuperaciones del 61 %.

Como se puede ver, en ambos procesos se beneficia la bastnasita pero son totalmente diferentes, condicionados por los minerales que acompañan a ésta. Por lo tanto, nuestro siguiente paso será buscar una planta que trabaje con una mineralización igual o parecida a la del Monte Galiñeiro y adaptarla a nuestro caso.



Tras una exhaustiva búsqueda podemos decir que no existe ninguna planta similar en do. Sí existen yacimientos muy parecidos al de Galiñeiro: Ilimaussaq (Groenlandia),

el mundo. Sí existen yacimientos muy parecidos al de Galiñeiro: Ilimaussaq (Groenlandia), Khibina (Rusia), Pilanesberg (Sudáfrica), Kipawa y Thor Lake (Canadá) ó el Complejo de Amis (Namibia). Sin embargo nunca se han llegado a explotar o tienen una mineralización algo diferente.

Se nos presenta un problema, ya que tendríamos que proceder a realizar exhaustivos estudios, realización de múltiples experimentos, construcción de una planta piloto, etc. (Pongamos como ejemplo que en Mountain Pass, les llevo 15 años de estudios y aun siguen investigando en optimizar el proceso). Todo ello resultaría excesivamente caro y prolongado en el tiempo.

Sin embargo, echando un vistazo a la composición de los minerales de nuestro yacimiento (sílice 73 %, FeO 5,6 %, etc.) **esta recuerda bastante a una arena.** Y sí existen numerosas explotaciones a lo largo del mundo que benefician arena de playas en los que se ha concentrado monacita de forma natural por medio de las corrientes marinas, trampas geográficas,... en las cuales la tecnología está sobradamente probada. Fabricaremos nuestra *"arena artificial"* y posteriormente, con ligeros retoques adaptaremos esos procesos para conseguir una concentración de bastnasita adecuada.

7.1. LIBERACIÓN DEL MINERAL.

Entendemos por liberación aquella operación que nos permite poder separar el mineral de interés del estéril. Para realizarlo se procede a la reducción del todo-uno a un tamaño adecuado para su concentración posterior.

Para el presente trabajo hemos estimado, por medio de una interpretación de los datos geológicos disponibles (Schriner, 2004), que para nuestro mineral se consigue la liberación a un tamaño de 100 micras para un d₈₀. Para tener la certeza que esto es así tendríamos que realizar ensayos en el laboratorio. Tomaríamos muestras que dividiríamos en lotes, a los cuales les someteríamos a molienda, realizando posteriormente su distribución de tamaño de partícula para distintos tiempos de molienda, como se aprecia en la Figura 7.1.



FIGURA 7.1. Distribución de tamaños con distintos tiempos de molienda en material de Mountain Pass. (Schriner, 2004).

Página 57 de 177





A continuación se observa las muestras por medio de microscopios electrónicos para comprobar el grado de liberación. Una técnica habitual es utilizar la difracción de rayos x y el posterior tratamiento de las imágenes por medios informáticos.

En las figuras 7.3 y 7.4 se puede ver unas imágenes en falso color de la fracción de tamaño más grande del mineral con una ligera molienda, y una muestra del mismo material con 90 minutos de molienda a una fracción de tamaño de 200 x 400 mesh. La reducción del tamaño de partícula es obvia, así como el aumento de la liberación debido a la molienda.



FIGURA 7.2.Imagen en falso color de bastnasita a un tamaño de 50 mesh. Los valores de la derecha son valores en % de superficie. (Schriner, 2004).



FIGURA 7.3. Imagen en falso color de bastnasita a un tamaño de 200 x 400 mesh con 90 minutos de molienda. Los valores de la derecha son valores en % de superficie. (Schriner, 2004).





7.1.1. Trituración

Es la primera fase en la conminución. Para realizarla utilizaremos una trituradora de mandíbulas. En la de estudio pasamos del todo-uno con un tamaño máximo de 100 cm a uno de salida de 6 cm.

Esta máquina, como se aprecia en la figura 7.4., tiene dos placas de hierro instaladas una en frente de la otra, donde una de ellas se mantiene fija (mandíbula fija) y la otra posee un movimiento alternativo de acercamiento y alejamiento a la placa fija (mandíbula móvil), durante el cual se logra fragmentar el material que ingresa al espacio comprendido entre las dos placas (cámara de trituración). La rotura se produce casi exclusivamente por compresión. Su consumo medio se sitúa entre 0.5 y 1.5 kw·h por tonelada tratada.



FIGURA 7.4. Esquema de trituradora de mandíbulas. (chancadoras.org).

7.1.2. Molienda

Mediante la molienda, se continúa reduciendo el tamaño de las partículas que componen los minerales, para obtener la granulometría que permite finalmente la liberación de la mayor parte de los minerales de REE en forma de partículas individuales.

Como debemos pasar de un tamaño de 6 cm a 100 micras realizaremos el proceso en tres etapas. Para la molienda primaria usaremos un molino de barras, obteniendo un tamaño a la salida de 4 mm, para la secundaria usaremos un molino de bolas, llegándose a un tamaño de 700 micras, y finalmente realizaremos un remolido para llegar a las 100 micras. En los dos últimos molinos el mineral se mezcla con agua para lograr una molienda homogénea y eficiente.

El molino de barras, Figura 7.5., tiene en su interior barras de acero de 3,5 pulgadas de diámetro, que son los elementos de molienda. El molino gira con el todo-uno proveniente de la trituradora, el cual llega por una cinta transportadora. El material se va moliendo por la acción del movimiento de las barras que se encuentran libres y que caen sobre el mineral.





El mineral molido continúa el proceso, pasando en línea al molino de bolas. Opera en circuito abierto, sin clasificadores intermedios.



FIGURA 7.5. Imagenes de molino de barras. (Procesaminerales.blogspot).

La molienda secundaria se realiza en molinos de bolas, Figura 7.6., aunque también se podría utilizar esta máquina para molienda primaria. Los molinos de bolas para molienda primaria son de forma cilíndrica y de gran tamaño y en su interior la carga moledora o bolas también son de gran diámetro (3-4 1/2"), ocupan el 45% del volumen del molino y trabajan en circuito abierto. En el caso de molinos de bolas de molienda secundaria y de remolienda, por lo general son de forma tubular, es decir, su diámetro es ligeramente menor que su longitud y trabajan en circuito cerrado con clasificadores mecánicos (rastrillos, espirales) o hidrociclones para maximizar su rendimiento y para evitar sobremolienda, que es perjudicial para la etapa de concentración posterior.



FIGURA 7.6. Esquema de molino de bolas. (procesaminerales.blogspot).

Página 60 de 177





A la salida de este molino se deben instalar rejillas o tromeles que recojan las bolas que accidentalmente puedan salir, impidiendo así dañar a los equipos posteriores.

7.1.3. Circuito de molienda

Como consecuencia de los avances en la trituración, la alimentación a los molinos de barras es más fina actualmente y por ello, igualmente la descarga de los mismos, conteniendo un importante porcentaje de partículas inferiores al tamaño final deseado. Estas partículas finas una vez entran al molino de bolas son sobremolidas dando lugar a una producción elevada de partículas ultrafinas difíciles de recuperar en la flotación y que además causan problemas de filtración en los concentrados finales, y de sedimentación en los estériles.

Para reducir la cantidad de ultrafinos usaremos el circuito de molienda inverso, Figura 7.7, llamado así no porque se invierta nada sino simplemente para distinguirlo del directo. La descarga del molino de barras es conducida junto con la descarga del de bolas al clasificador, y la fracción gruesa del clasificador es en este caso la alimentación al molino de bolas, obteniéndose así un circuito cerrado para ambos molinos.



FIGURA 7.7 Esquema de circuito inverso de molienda. (procesaminerales.blogspot).

Este tipo de circuitos permite disminuir considerablemente la carga de alimentación al molino de bolas, amén de las ventajas antes mencionadas de reducción del efecto de sobremolienda, y esto en general puede traducirse en un aumento de la capacidad de tratamiento del circuito.

Al estar formados estos circuitos por molinos de barras y tener un tamaño límite, las capacidades no son muy elevadas y en general la etapa de clasificación está constituida bien con uno o dos hidrociclones de 650 mm de diámetro, o con tres o cuatro de 500 mm, dependiendo del tamaño final deseado d₈₀, que suele ser del orden de 100/300 micras.

En raras ocasiones la clasificación se realiza con hidrociclones más pequeños y lógicamente en mayor número, a excepción claro está de los circuitos de remolienda, donde se emplean generalmente ciclones de 150 a 375 mm de diámetro, dado el tamaño de partícula deseado que puede legar a 38/53 micras.





El principal objetivo de los hidrociclones, Figura 7.8, es el de separar un determinado caudal en dos productos, uno llamado descarga (under flow) que debería llevar la parte más gruesa de retorno al molino y la otra parte, llamada rebose (over flow), es el que lleva la parte más fina de determinado tamaño de corte a las posteriores operaciones. El punto de corte o tamaño de separación del hidrociclón frecuentemente se define como aquel punto sobre la curva de partición para el cual el 50% de las partículas se presentan en el vórtice, es decir, las partículas de ese tamaño tienen una igual oportunidad de ir con el over flow o con el under flow. Normalmente se hace referencia a este punto como tamaño d₅₀.



FIGURA 7.8. Esquema e imagen de hidrociclón. (Catálogo ADVANCED MINERAL PROCESSING, S.L).

Antes del hidrociclón se situará el sistema de bombeo, Figura 7.9, que conducirá el producto de la molienda de la salida del molino de bolas a la entrada del hidrociclón con la velocidad adecuada. Estos equipos deben de tener la capacidad adecuada para manejar un rango de caudales variable como consecuencia de las fluctuaciones de la carga circulante. Para que el hidrociclón funcione bien es necesario que trabaje a una presión constante.



FIGURA 7.9 Imagen de un equipo de bombeo. (Catalogo TUSA).





7.2. PRECONCENTRACIÓN.

El proceso que se realizará es original y personalizado para el yacimiento, pero como el 95 % de las plantas del mundo, basándonos en conocimientos empíricos de otras instalaciones. Gracias a estas podemos decir que si el tamaño de partículas es grande (superior a medio milímetro) usaremos únicamente métodos gravimétricos y si son menores habrá que usar flotación. Pero por razones económicas antes de esta se debe hacer una preconcentración. Así, se obtiene un preconcentrado de ley baja, pero que reduce mucho el volumen a procesar con posterioridad por otras técnicas más caras y eficaces.

Para la preconcentración se puede ir por tres caminos distintos, intercalándolos según nuestras necesidades: separación por gravedad, separación magnética y separación por corrientes eléctricas.

En la gráfica 7.10 se aprecian distintos métodos de separación según el tamaño de partícula. Como nuestro tamaño se sitúa en 100 micras se puede observar la diferente tecnología que nos serviría.



FIGURA 7.10. Tecnologías según criterio de partículas. (Wills and Napier-Munn, 2006).

7.2.1. Separación por gravedad.

Cuando tenemos elementos de tamaño similar pero con distinta densidad, como es el caso de las *"arenas"* de éste estudio, la gravedad puede ordenar fácilmente los distintos materiales. Cuanto más dispar sea la gravedad específica de cada mineral, mejor será la separación.





El criterio de concentración de Taggart se utiliza como una primera estimación del éxito relativo de la separación por gravedad. Se comparan los pesos específicos de las partículas pesadas D_h , las partículas ligeras D_l y líquido (normalmente agua) D_f .

Criterio de Concentración =
$$CC = \frac{(Dh - Df)}{(Dl - Df)}$$

Criterios de concentración superior a 2,5 indican que la separación por gravedad es viable, mientras que los que estén por debajo 1,25 será prácticamente imposible su separación por estos métodos. Valores intermedios indican que se podría realizar utilizando los equipos adecuados y controlando la alimentación. En la tabla 7.1 se muestra el peso específico de la bastnasita y otros minerales que la suelen acompañarla.

TABLA 7.1. Gravedad específica diferentes minerales. (Molycord, 2004).

Mineral	Formula	SG
Monazite	(Ce,La)PO ₄	5.2
Bastnaesite	(Ce,La)FCO ₃	5.0
Barite	BaSO ₄	4.5
Parisite	Ca(Ce,La) ₂ (CO ₃) ₃ F ₂	4.4
Rutile/Anatase	TiO ₂	4.1
Strontianite	SrCO ₃	3.8
Ankerite	Ca(Fe,Mg)(CO ₃) ₂	3.0
Chlorite	(Mg,Al,Fe) ₁₂ [(Si,Al) ₈ O ₂₀](OH) ₁₈	2.9
Calcite	CaCO ₃	2.7
Quartz	SiO ₂	2.7
Feldspar	(K,Na,Ca…) _X (Al,Si) ₃ O ₈	2.7

Si calculamos el criterio de concentración de la bastnasita con respecto al cuarzo, principal componente de la ganga tendremos:

$$CC = \frac{5-1}{2,7-1} = 1,85$$

Como podemos ver, nos encontramos a mitad de camino entre 1,25 y 2,5, lo cual corrobora lo visto en la Figura 7.10, ya que estamos en el límite de tecnologías gravimétricas como son: espirales, conos, mesas de sacudidas. La experiencia en diferentes plantas de beneficio de REE nos demuestra que son útiles para realizar la concentración: en la mina de Sichuan en China se utilizan mesas de sacudidas y posteriormente una flotación (Zhi Li y Yang, 2014), se utilizan espirales en Congolone, Mozambique (Ferron et al., 1991), etc. Las mesas de sacudidas son un método probado y demostrado de separar mineral, con un intervalo de tamaño ligeramente más fino que las jigs y las espirales. Los concentradores centrífugos han demostrado su utilidad en los tamaños más finos, aunque no están todavía muy implantados industrialmente para las tierras raras.



7.2.1.1. Espirales.

Las espirales, Figura 7.11, son el método más sencillo y barato para concentrar minerales. Consisten en un canal helicoidal alimentado por la parte superior por el que desciende la pulpa, segregándose las partículas como combinación de la fuerza centrifuga y de la película fluente.



FIGURA 7.11. Esquema de espiral. (Ampmineral).

Nada más entrar la pulpa por la parte superior, las partículas con mayor peso específico se depositan en el fondo, mientras que las más ligeras son arrastradas por la corriente hasta el final de la espiral. Las más pesadas se mueven lentamente hasta la parte central más baja donde se sitúan los orificios de extracción.

La alimentación se realiza con una pulpa de entre 15 a 45 % de sólidos. Tienen una capacidad de producción de entre 1 y 9 ton/h como se aprecia en la Figura 7.12.

Modelo	Diámetro del espiral	Velocidad de rotación del	Longitud (mm<=)	Potencia del n	notor (kw<=)	Dimens	iones (m	m<=)	Peso (t)
	(mm)	espiral (min.)		Para la conducción	Para elevación	Largo	Ancho	Alto	<=
<u>FG-3</u>	300	12-30	3000	1.1		3850	490	1140	0.7
<u>FG-5</u>	500	8-12.5	4500	1.1		5430	680	1480	1.6
<u>FG-7</u>	750	6-10	5500	3		6270	980	1820	2.7
FG-10	1000	5-8	6500	5.5		7590	1240	2380	4
FC-10			8400	7.5	1	9600	1240	2680	6
<u>FG-12</u>	1200	4-6	6500	7.5	2.2	8180	1570	3110	8.5
FC-12			8400	7.5	2.2	10370	1540	3920	11
2FG-12			6500	15	4.4	8230	2790	3110	15.8
2FC-12			8400	15	4.4	10370	2790	3920	17.6
FG-15	1500	4-6	8300	7.5	2.2	10410	1880	4080	12.5
FC-15			10500	7.5	2.2	12670	1820	4890	16.8
2FG-15			8300	15	4.4	10410	3390	4080	22.1
2FC-15			10500	15	4.4	12670	3370	4890	30.7
FG-20	2000	3.6-5.5	8400	11-15	3	10790	2530	4490	20.5
FC-20			12900	11-15	3	15610	2530	5340	28.5
2FG-20			8400	22-30	6	11000	4600	4490	35.5
2FC-20			12900	22-30	6	15760	4600	5640	48.7
FG-24	2400	3.67	9130	15	3	11650	2910	4970	25.7
FC-24	1		14130	18.5	4	16580	2930	7190	41

FIGURA 7.12. Distintos modelos de espirales. Catálogo HENAN HONGJI MINE MACHINERY CO.





7.2.1.2. Mesas de sacudidas

Las mesas de sacudidas, Figura 7.13, son mesas de forma rectangular en las que hay unas aristas o listones transversales a través de los cuales fluye una película de agua.



FIGURA 7.13. Mesa de sacudidas. (Myaminerals.com).

Se produce un accionamiento mecánico a lo largo del eje longitudinal de la mesa, perpendicular al flujo del agua. El agua arrastra las partículas suspendidas a través de los listones lo que hace que las partículas de mayor densidad caigan detrás de estos, mientras que las partículas con menor densidad son transportadas en la película rápidamente fuera de la mesa. El proceso se esquematiza en la Figura 7.14.



FIGURA 7.14. Movimiento partículas en mesa sacudidas. (Myaminerals.com).

La acción de la mesa es tal que las partículas depositadas más densas se mueven en diagonal, en una acción combinada de sacudida y película fluente, hacia el extremo más alejado de la alimentación según su densidad y tamaño.

En la Figura 7.15 se puede ver el lugar donde se recogen las diferentes partículas en función de su tamaño y densidad. Los círculos oscuros corresponden a un menor peso específico, los tamaños son orientativos.







FIGURA 7.15. Esquema movimiento de partículas en mesa de sacudidas. (Myaminerals.com).

Las características de la alimentación, las dimensiones, inclinación y movimiento de la mesa, así como el tamaño y altura de los listones deberán ser ajustados para un obtener un resultado óptimo. Unos parámetros adecuados para nuestra instalación podían ser:

- Alimentación con 20-25 % solidos.
- Dimensiones 5 por 2 metros.
- Amplitudes de 10 a 25 mm con frecuencias de 240- 290 mim⁻¹.
- Inclinación de la mesa 5 grados.
- Capacidad de producción 0,5 ton/h.

7.2.1.3. Concentrador Knelson y Concentrador Falcon

Los concentradores centrífugos también han demostrado su capacidad a nivel de laboratorio para los tamaños más finos, pero aún no se han implementado a nivel industrial en el ámbito de las REE, aunque si en otros metales. Ambos utilizan la fuerza centrífuga para ampliar la fuerza de la gravedad con el fin de separar los elementos más densos de los menos densos.

Los Knelson, Figura 7.16, giran una cámara interior con aceleraciones hasta 200·g, atrapando las partículas más densas en los anillos interiores de la cámara, las ligeras son arrastradas hacia afuera. Pueden operar tanto en continuo como en discontinuo. El concentrador Knelson es la unidad centrífuga más ampliamente aceptada.







FIGURA 7.16. Concentrador Knelson y detalle interior. (Myaminerals.com).

La diferencia entre un Falcón y Knelson radica en su diseño interior. Factores tales como la altura de cámara, ángulo de la pared, el radio de las secciones de la cámara, y el tamaño y la colocación de los puertos de recogida varían entre las dos marcas. En particular, el Knelson utiliza para la recogida toda la altura de la cámara, mientras que un Falcon, Figura 7.17, recoge el concentrado en varias toberas de apertura variable en la parte superior de la cámara.





FIGURA 7.17. Esquema de concentrador Falcon y detalle de toberas de recogida. (Myaminerals.com).





7.2.2. Preconcentración por separación magnética.

Con éste método la separación se consigue mediante la explotación de ligeras diferencias en el magnetismo. Por ejemplo, imenita, granate, xenotime, monacita y bastnasita, tienen orden decreciente magnetibilidad (Aplan, 1988), así xenotime es más fuertemente magnético que la monacita y esta que la bastnasita. Aunque este método no es muy preciso para separar los distintos minerales de REE entre sí en tamaños muy pequeños, si es acto para realizar una preconcentración, ya que elementos de la ganga como la sílice no son magnéticos.

Para la preconcentración del mineral de trabajo nos bastará con separadores magnéticos de gradiente abierto como son los de rodillo inducido, Figura 7.18.



FIGURA 7.18. Esquema de funcionamiento de separador magnético de rodillo inducido. (Myaminerals.com).

O generadores de corriente de campo, Figura 7.19.



FIGURA 7.19. Esquema de funcionamiento de corriente de campo de corriente de campo. (Myaminerals.com)

Página 69 de 177





7.2.3. Preconcentración por separación electroestática.

Con estos métodos la separación se consigue mediante la explotación de pequeñas diferencias en el diferente potencial superficial de ionización entre los diversos minerales concurrentes (Aplan, 1988).

En la separación electrostática, ilmenita y rutilo se comportan como minerales conductores bajo unas determinadas condiciones y en bajo otras se comportan como no conductores. Xenotime es un conductor eléctrico pobre y fácilmente se separa electrostáticamente de ilmenita.

Al igual que en el caso magnético, se necesita ser muy preciso si las conductividades son parecidas como es el caso de los minerales de REE, pero si es muy válido para separar cierta parte de la ganga.

En este sistema, como se observa en la Figura 7.20, la alimentación cae sobre un tambor conectado a tierra, enfrentado a un electrodo de potencial negativo de hasta 50 KV que origina la ionización del aire. De esta manera, las partículas no conductoras reciben una carga superficial que las fija a la superficie del rotor. Las conductoras permiten el paso de la carga a través de ellas y siguen la trayectoria marcada por la fuerza centrífuga del rodillo. Seguido del electrodo de la corona se coloca un electrodo estático generando un campo electroestático que atrae a las partículas lanzadas desde el rodillo mejorando así la separación.



FIGURA 7.20. Separador electroestatico. (Star Trace Private Ltd, Chennai Tamil Nadu).



FIGURA 7.21. Separador de alta tensión. (Star Trace Private Ltd, Chennai Tamil Nadu).





7.3. FLOTACIÓN

En la flotación, la separación se produce mediante la adhesión selectiva de partículas minerales a burbujas de aire. En la Figura 7.22 se aprecia una planta de flotación. Los principios básicos en que se fundamenta el proceso incluyen la hidrofobicidad de los minerales, su potencial eléctrico y el de la solución, la disolución de los distintos minerales, el área de superficie expuesta, la adsorción de los reactivos en las superficies minerales, etc., muchos de los cuales son afectados por la temperatura. Para establecer estos principios se requiere la adición de reactivos químicos al sistema. Estos reactivos son: los colectores, depresores, activadores y modificadores, cuyas acciones principales son las de inducir o inhibir hidrofobicidad a las partículas y darle estabilidad a la espuma formada.



FIGURA 7.22. Planta de flotación. (www.sitioandino.com).

Los reactivos se eligen específicamente para favorecer la adsorción selectiva del mineral deseado en las burbujas de aire. El mineral se eleva entonces a través de la pulpa unido a la burbuja, pegándose a las otras burbujas en la espuma. Esta se retira por rebose quedando en el fondo los minerales no deseados. Un esquema del proceso de flotación se muestra en la Figura 7.23.







FIGURA 7.23. Esquema de proceso de flotación. (Petrovskaya, 2009).

El agua, elemento con el que se forma la pulpa, se va a juntar y mojar a las superficies hidrófilas, y no se va a unir a una sustancia hidrófoba. El azufre y el grafito por ejemplo son muy hidrófobos, mientras que la calcita, cuarzo, y el yeso son materiales hidrófilos. La fuente de esta atracción está en las energías interfase del sólido/aire, sólido/líquido, y líquido/aire relacionados por la ecuación de Young, representada visualmente en la Figura 7.24.

 $y_{SA} = y_{SL} + y_{LA} \cos \theta$



FIGURA 7.24. Representación visual de la ecuación de Young mostrando a la izquierda el ángulo de contacto en partículas hidrófobas y a la derecha el de hidrófilas. (F.I.R.P, 2007).

Estudios sobre bastnasita y monacita han demostrado que, como la mayoría de los minerales, su superficie es hidrófila (Bulatovic., 2010). La flotación es por tanto una cuestión de hacer de forma selectiva hidrófobas las superficies minerales, por lo que se convertirán en aerófilas, se unirán a las burbujas de aire, y flotaran. Esta operación no resulta nada sencilla ya que la ganga que las acompaña tiene generalmente características similares de flotabilidad.

Para que una partícula sea más o menos hidrófoba entran en juego las fuerzas electroestáticas en la capa superficial de los minerales. Así, las moléculas del líquido rodean al sólido en una capa difusa, Figura 7.25.






FIGURA 7.25. Comportamiento electroestático de las partículas. (F.I.R.P, 2007)

La capa difusa, o al menos parte de ella, puede moverse bajo la influencia de la tensión tangencial. Existe un plano de deslizamiento convencionalmente introducido que separa el fluido móvil del líquido que permanece unido a la superficie. El potencial eléctrico en este plano se denomina potencial electrocinético o potencial zeta (también indicado como ζ -potencial). Se representa en la Figura 7.26.



FIGURA 7.26. (F.I.R.P, 2007)

El potencial zeta es la diferencia de potencial entre el medio de dispersión y la capa estacionaria de fluido unido a las partículas dispersas. Es un indicador clave de la estabilidad de las dispersiones coloidales. La magnitud del potencial zeta indica el grado de repulsión electrostática entre las partículas adyacentes con carga similar en una dispersión. Para las moléculas y partículas que son lo suficientemente pequeñas, un alto potencial zeta confiere estabilidad, es decir, la solución o dispersión se resistirá a la agregación. Cuando el potencial es pequeño, las fuerzas de atracción pueden superar esta repulsión y la dispersión se pueden romper y flocular.





Con los reactivos adecuados podemos cambiar el potencial zeta de los minerales durante la flotación mediante la adhesión a sus superficies, y por lo tanto, el cambio de su carga.

El potencial zeta está muy influenciado por el pH. En el gráfico de la Figura 7.27 se puede ver como varia el potencial zeta en función del pH para la bastnasita y la monacita.



FIGURA 7.27. Potencial zeta de bastnasita y monacita. (Jiake, 1984)

7.3.1. Reactivos

7.3.1.1. Colectores

Los colectores tienen como misión obtener un aumento de la hidrofobicidad en la superficie de las partículas para favorecer la adhesión burbuja-partícula de forma selectiva. Si el mineral es no polar, con θ (ángulo de contacto) entre 60° y 80°, poseerán una flotabilidad natural por lo que no será necesario colector, en cambio si θ es menor de 60° será necesario un colector para hidrofobizar su superficie; se ilustra en la Figura 7.28. Al adsorberse el colector se reduce la estabilidad de la capa líquida que separa el mineral y la burbuja de aire, permitiendo la unión.



FIGURA 7.28. Agregación de las partículas a la burbuja según su ángulo. (F.I.R.P, 2007).





Los colectores deben tener dos partes funcionales: una de tipo iónico (polar) que facilite la adsorción física o química sobre la superficie y otra de tipo no polar, que genere la hidrofobicidad. Se aprecia bien en la Figura 7.29.



FIGURA 7.29. Comportamiento del colector. (F.I.R.P, 2007).

Se suelen clasificar en ionizables, se disocian en iones en el agua, y no ionizables, suelen ser hidrocarburos no polares que hidrofibizan por recubrimiento. Para flotar REE se usan los ionizables, formados por moléculas con una estructura asimétrica y heteropolar, con una parte polar que reaccionara con el agua y otra parte con un marcado carácter hidrófobo. Según sea esta última se clasifican en iónicos o catiónicos.

La bastnasita y la monacita usan colectores catiónicos como pueden ser el ácido oleico o el oleato de sodio, con un intervalo de pH entre 7 y 11. El tipo exacto depende de la ganga y de las impurezas que las acompañen. Cuando la bastnasita se encuentra en carbonatos como en Mountain Pass se usan colectores de ácidos grasos, mientras que si se encuentra en depósitos pegmatíticos (parecidos al nuestro) se usan una gran variedad, destacando los aceites de cadena larga modificados con aminas secundarias o hidrocarburos de cadena larga con grupos sulfonato.

En la tabla 7.2 se pueden ver los resultados en la flotación de la bastnasita aplicando estos colectores.

Collector	Product	Weight (%)	Total % REO assays	% REO recovery
Tall oil fatty acid	REO concentrate	10.77	48.5	73.8
	REO combined tail	89.23	2.07	26.2
	Feed	100.00	7.08	100.0
Tall oil modified with	REO concentrate	10.59	60.1	90.5
Secondary amine	REO combined tail	89.41	0.74	9.5
(amine acetate)	Feed	100.00	7.02	100.0
Tall oil modified with	REO concentrate	10.45	62.2	92.3
Petroleum sulphonate	REO combined tail	89.55	0.61	7.7
	Feed	100.00	7.05	100.0

TABLA 7.2. Efectos de los aceites modificados en la recuperación de la bastnasita. Bulatovic, 2007.





El problema con el uso de colectores de ácidos grasos es el bajo nivel de selectividad (Pradip y Fuerstenau, 1988). Hidroxamatos, tales como hidroxamato alquilo, hidroxamato de octilo de potasio, así como los ácidos hidroxámicos modificados (MOHA), son colectores más adecuados debido a la especificidad del grupo funcional para los cationes de tierras raras en comparación con cationes alcalinotérreos. De esta manera, los hidroxamatos exhiben mejor selectividad que los ácidos grasos en la flotación de bastnasita (Pradip y Fuerstenau, 1988; Pradip y Fuerstenau, 1985;. Ren et al, 1997). La flotabilidad de minerales de tierras raras con hidroxomatos es pH dependiente, obteniéndose la flotabilidad máxima de la bastnasita a aproximadamente pH 9 (Fuerstenau y Pradip, 1984).

La concentración del colector también es una cuestión importante. En la Figura 7.30 se puede observar como el ángulo de contacto aumenta con un aumento en la concentración de hidroxamato y su densidad de adsorción correspondiente, lo que indica un aumento de la hidrofobicidad de la superficie bastnasita.



FIGURA 7.30. Ángulo de contacto de bastnasita como una función de la concentración de ácido hidroxámico a diferentes valores de pH con/sin solución de fondo. (Zhang at al. 2014).

7.3.1.2. Espumantes

Los espumantes dan estabilidad a la unión burbuja partícula, situándose en la interfase líquido/gas. Su funcionamiento se ilustra en la Figura 7.31. Los dipolos de agua se combinan rápidamente con los grupos polares y el grupo no polar se dispone hacia la fase aérea. Su poder espumante dependerá de la facilidad de ser absorbido en la interfase, reduciendo así la tensión superficial y estabilizando la burbuja. Aunque se pueden utilizar productos derivados de plantas, fenoles o sulfonatos de alquil-laurilo para las tierras raras está prácticamente generalizado el uso del metil-isobutil carbinol (MIBC).







FIGURA 7.31. Colocación de los espumantes. (F.I.R.P, 2007).

7.3.1.3. Reguladores

Su acción se dirige a la modificación de las condiciones en la celda de flotación, variando así la acción de los colectores. Pueden ser:

• Activadores, alteran químicamente la superficie del mineral para mejorar la acción del colector. Para la monacita se suele usar el oleato de sodio. En la tabla 7.3 se puede ver sus efectos para distintos colectores.

TABLA 7.3. Efectos de diferentes colectores usando oleato sódico como activador. (Bulatovic, 2007).

Collector	Additions (g/t)	% Monazite concentration	% Monazite recovery
Sulphonate 231	900	91.0	90.9
Aeropromoter 710	4000	92.1	98.5
R260	600	85.1	96.5
R376	650	90.5	85.0
R276R	700	85.5	90.5
R376	900	90.2	93.3

- Depresores: hidrofilizan ciertos minerales que no son interesantes aumentando el rendimiento de la operación. Su uso es más delicado que el de los activadores. En la flotación de la bastnasita se utilizan el quebrancho (árbol Schinopsis Balansae.), el ácido tánico o diferentes clases de sulfato de lignito. Este último, con pesos moleculares medios, es el mejor.
- Modificadores del pH. Existe un pH crítico por encima del cual un mineral no flotará. Este valor depende del mineral, del colector, de la concentración, de la temperatura, etc. Para regularlo, si lo que deseamos es subir el pH usaremos cal, carbonato de sodio, hidróxido sódico o amoniaco. Si lo que queremos es bajarlo usaremos ácidos como el sulfúrico. La bastnasita y la monacita no flotan en pH ácidos. Su intervalo esta entre 7 y 11, siendo las proximidades del pH 9 el ideal.





En la Figura 7.32 se puede apreciar los efectos del pH en la recuperación de la monacita en la flotación por espumas.



FIGURA 7.32. Efectos del pH en la monacita, zircón y pirocloro. (Bulatovic, 2007).

El Na₂S.9H₂O es un magnifico regulador en la flotación de la monazita actuando sobre el pH. Si añadimos de 2-3 kg/ton, el zircón y el pirocloro se deprimen mientras que la monacita flota como se aprecia en la Figura 7.33.



FIGURA 7.33. Efectos de Na₂S en la recuperación de monacita, zircón y pirocloro. (Bulatovic, 2007).





 Dispersantes: A veces la flotación se puede ver afectada por la presencia de lamas, que al recubrir la superficie de las partículas provocan excesivos consumos de colector. Estas se componen en un 80 % de ultrafinos de tamaño entre 2 a 3 micras. En este caso, es útil el empleo de dispersantes como silicatos, fosfatos y carbonatos que favorecen el mantenimiento en suspensión de dichas lamas.

En las REE se usa la serie DQ cuyos componentes están formados por una mezcla de ácidos acrílicos de bajo peso molecular modificados con surfactante. En la Tabla 7.4 se muestran algunos tipos de DQ y su efectividad con monacita.

TABLA 7.4. Efectos de los diferente dispersantes de la serie DQ sobre la monacita. (Bulatovic, 2010).

Desliming size (µm)	Dispersa	int	Slime fraction				
	Туре	Additions (g/t)	Weight (%)	% Monazite assay	% Monazite recovery		
4	None	_	25.0	17.8	28.7		
4.2	DQ2	800	23.3	15.6	23.4		
4.1	DQ3	800	23.1	13.3	19.8		
4.0	DQ4	800	21.5	9.4	13.0		
4.3	DQ6	800	22.2	12.0	17.1		
4.0	DQ8	800	23.4	11.8	17.8		

- Floculantes. En métodos de flotación basados en aglomeración de partículas mediante floculación selectiva se usan polímeros (incluido almidón y derivados, poliacrilamidas, etc.) que producen la formación selectiva de flóculos.
- La temperatura. Podemos decir que, en general, un aumento de la temperatura aumenta la selectividad y flotabilidad y reduce las interferencias de las lamas, como se aprecia en la figura 7.34.



FIGURA 7.34. Efectos de la temperatura en la recuperación de la bastnasita en Mountain Pass. (Bulatovic, 2007).





7.3.2 Celdas de flotación.

El equipo donde se realiza la flotación se llama celda de flotación. En su construcción se busca:

- Mantener en suspensión las partículas de la pulpa que ingresa a la celda de flotación, evitando la segregación de los sólidos por el tamaño o por la densidad.
- Formar y diseminar pequeñas burbujas de aire por toda la celda. Los volúmenes de aire requeridos dependerán del peso de material alimentado.
- Promover los choques entre partículas minerales y las burbujas de aire con el fin de que el conjunto mineral-burbuja formado tenga una baja densidad y puede elevarse desde la pulpa a una zona de espumas, las cuales serán evacuadas de la celda conteniendo el concentrado.
- Mantener condiciones de quietud en la columna de espumas para favorecer su estabilidad. También permitir una adecuada evacuación tanto de relaves como de concentrados, así como la fácil regulación del nivel de pulpa en las celdas, de su aireación y del grado de agitación.

En las celdas se generan tres zonas, Figura 7.35:

- Zona de mezcla; aquella en la cual las partículas minerales toman contacto con las burbujas de aire.
- Zona de separación o mineralización; en la que las burbujas de aire se condensan una con otra y se eliminan partículas indeseables que pudieran haber sido arrastradas por atrapamiento u otro motivo.
- Zona de espumas; en la que las espumas mineralizadas deberán tener estabilidad y ser evacuadas de la celda conteniendo el concentrado.



FIGURA 7.35. Zonas en la celda de flotación. (procesaminerales.blogspot).

Existen dos tipos las celdas:

- Las celdas mecánicas, las más utilizadas, que combinan la suspensión por aire con la agitación mecánica.
- Las celdas neumáticas, que no tienen impulsor mecánico.





Las mecánicas suele ser un recipiente cilíndrico, Figura 7.36, aunque las hay rectangulares, con deflectores en las paredes. En su centro se sitúa el sistema de agitación que produce un movimiento centrífugo de la dispersión sólido-líquido. Según el modelo, se inyectará aire a través de difusores por diferentes métodos que provocarán la turbulencia que dará lugar a las burbujas. A menudo el eje vertical posee un sistema rotor-estator que trabaja a la vez por impacto y por cizallamiento para dividir las burbujas de aire. Con este sistema se obtienen burbujas de tamaño de entre 0,5 y 2 mm.



FIGURA 7.36. Celda flotación por espumas. (procesaminerales.blogspot).

Dentro de las celdas mecánicas encontramos diferentes modelos como son: Agitair, Denver, Morococha, Outokumpu, Wenco, etc.

Las celdas de flotación tienen un tamaño máximo de 50 m³, aunque generalmente no superan los 10 m³. Por lo general se agrupan en secciones, conteniendo cada una de ellas entre 3 y 15 celdas montadas en serie. Existen tres clases de secciones:

- Tipo rougher o celdas extractoras; las primeras en la cadena, separan la mayor parte del mineral objetivo.
- Tipo cleaner o limpiadoras; recogen el mineral flotado de las rougher y se flota nuevamente.
- Tipo scaverger o despojadoras; recogen el hundido en las rougher y lo flotan nuevamente.

En la Figura 7.37 se pueden apreciar las tres disposiciones más habituales.







FIGURA 7.37. Tres esquemas típicos de asociación de celdas. (Salager y Forgiarini, 2007).





8. Beneficio químico





Una vez realizado el beneficio físico tendremos por un lado bastnesita y por otro monacita. Pero las cantidades de monacita que contiene el mineral de Galiñeiro no son grandes y por lo tanto la cantidad recuperada tampoco lo será. Por esta razón no se continuará con el procesamiento de la monacita, ya que no saldría rentable una explotación para tan poca producción. Este material, tal y como está no tiene mercado, pero si sería posible venderlo para su beneficio a otras explotaciones con acuerdos individuales. En este sentido, la operación sería fácil con la futura explotación Matamuelas, en Ciudad Real.

Con el tratamiento químico de la bastnasita pretendemos pasar de una concentración de óxidos de REE de entre el 60 al 70 % (final del beneficio físico) a una del 90-95 % y casi la total eliminación de las impurezas. Para ello se utilizan tratamientos hidrometalúrgicos y dentro de estos los que están más extendidos y estudiados son los de lixiviación ácida. Para su realización se utilizan ácidos fuertes como son el clorhídrico, el sulfúrico o el nítrico (Gupta y Krishnamurthy, 2005). Además, se suelen utilizar algunos otros compuestos o materiales añadidos al ácido en la etapa de lixiviación, que mejoran la recuperación y producción de tierras raras. Por ejemplo, la tio-urea se ha utilizado en la lixiviación con ácido sulfúrico (Yorukoglu et al., 2003). Otro estudio utilizó MgO y cloruro de amonio para mejorar la recuperación de tierras raras de bastnasita (Chi et al., 2004).

En la Figura 8.1 se pueden ver las tres vías de tratamiento químico con ácidos que podríamos utilizar.



FIGURA 8.1. Procesos químicos de la bastnasita. (Gupta y Krishnamurthy, 2005).





Hay algunos otros procesos distintos a la lixiviación ácida, tales como el transporte de vapor por carbocloración química (Wang et al., 2002) o el tratamiento mecánico-químico (Zhang y Saito, 1997). El tratamiento alcalino también se puede utilizar en el tratamiento químico de bastnasita utilizando soluciones alcalinas concentradas (Habashi, 1997). Todos estos métodos están menos difundidos.

8.1 TOSTACIÓN CON ÁCIDO SULFÚRICO Y LIXIVIACIÓN CON AGUA

Este proceso puede ser de dos tipos: tostado de baja temperatura (< 300 °C) o tostado a alta temperatura (> 300 °C). Los de baja temperatura están cayendo en desuso porque requieren tratamientos posteriores largos y complejos para eliminar impurezas de la solución de lixiviación. El tostado ácido de alta temperatura es relativamente sencillo pero tiene el problema de la generación de gases peligrosos en su proceso como el fluoruro de hidrógeno (HF), dióxido de azufre (SO₂), trióxido de azufre (SO₃) y tetrafluoruro de silicio (SiF₄). Normalmente, se utiliza un lavado inicial de gases con agua para capturar la mayor parte de los gases de escape. En un segundo lavado, usando una solución de carbonato sodio diluido se acaban de purificar los gases antes de ser liberados.

En la Figura 8.2 se puede ver un esquema del proceso:



FIGURA 8.2. Tostación con sulfúrico y lixiviación con agua. (Zhang y Zhao, 2016).

Para el tostado ácido se utilizan hornos rotatorios. Para separar el lixiviado del residuo se pueden utilizar filtros o espesadores.





Una relación ácido/concentrado más alta de lo necesario provocará el efecto indeseado de la disolución del torio y el uranio presentes. Con la cantidad de ácido adecuada y el control de la temperatura siempre por encima de los 300 °C los elementos radiactivos formarán impurezas insolubles, tales como el ThP₂O₇, que se quedarán en el residuo.

Las reacciones principales que se producen son (Chi y Wang, 1996):

$$2RECO_{3}F + 3H_{2}SO_{4} \longrightarrow RE_{2}(SO_{4})_{3} + 2HF \uparrow + 2CO_{2}\uparrow + 2H_{2}O$$

$$2REPO_{4} + 3H_{2}SO_{4} \longrightarrow RE_{2}(SO_{4})_{3} + 2H_{3}PO_{4}$$

$$ThO_{2} + 2H_{2}SO_{4} \longrightarrow Th(SO_{4})_{2} + 2H_{2}O \uparrow$$

$$2U_{3}O_{8} + O_{2} + 6H_{2}SO_{4} \longrightarrow 6UO_{2}SO_{4} + 6H_{2}O \uparrow$$

$$RE_{2}O_{3} + 3H_{2}SO_{4} \longrightarrow RE_{2}(SO_{4})_{3} + 3H_{2}O \uparrow$$

Y las secundarias:



Normalmente la relación en masa ácido/concentrado esta entre 1/1 y 2/1 dependiendo de la calidad del concentrado de mineral de tierras raras y los minerales de la ganga. Cuando la concentración es alta, el consumo de ácido es relativamente bajo. El consumo de ácido aumentará si el contenido de carbonato, fluoruro y / o minerales de hierro es alto. A su vez, el consumo de ácido se ve afectado por el tiempo y la temperatura de tostación. Una temperatura de tostación alta en un corto tiempo se puede utilizar para reducir el consumo de ácido mientras se mantiene la misma eficacia de la descomposición. Sin embargo, el aumento de la temperatura de tostado puede reducir la conversión de elementos de tierras raras a sulfatos solubles y reducir la recuperación. Un color blanco o rojizo en el producto de la tostación es uno de los indicadores de exceso de tostado. Sin embargo, un color verde oscuro indica una tostación deficitaria.





La solubilidad de los sulfatos de tierras raras también se reducirá con un aumento de la temperatura de lixiviación. Por ello, la lixiviación con agua se lleva a cabo normalmente a temperatura ambiente. Para reducir las pérdidas de tierras raras por absorción en el residuo de lixiviación, la lixiviación es relativamente diluida, con una relación en masa entre 7 y 15.

8.2 LIXIVIACIÓN CON ÁCIDO CLORHÍDRICO

El HCl concentrado se utiliza para descomponer la bastnasita, destruyendo la matriz de fluorocarbonato y disolviéndose fácilmente los elementos de REE a temperatura ambiente. Se obtiene un producto final que es una solución de cloruro de tierras raras concentrado, aprovechable como materia prima para la extracción por solventes en la separación las tierras raras en productos individuales. El esquema del proceso se muestra en la Figura 8.3.



FIGURA 8.3. Lixiviación con ácido clorhídrico de REE. (Zhang; Zhao, 2016).





La principal reacción que se produce es la siguiente:

$$3RECO_3F + 6HCI \longrightarrow 2RECI_3 + REF_3 \downarrow + 3H_2O + 3CO_2 \uparrow$$

Tras la descomposición con el ácido, los fluoruros de tierras raras permanecen en el residuo. A continuación se realiza una primera separación sólido-líquido y se añade NaOH para convertir los fluoruros en hidróxidos como muestra la siguiente ecuación:

 $REF_3 + 3 NaOH \longrightarrow REOH_{+} 3 NaF$

Después de una segunda separación sólido-líquido, los hidróxidos de tierras raras se combinan con la solución RECl₃ de la principal reacción y se disuelven por el exceso de HCl.

 $RE(OH)_3 + 3HCI \longrightarrow RECI_3 + 3H_2O$

De esta manera hemos conseguido además de que precipite el RE(OH)₃, neutralizar en parte la solución final de RECl₃ eliminando el exceso de clorhídrico.

Tras esta operación se eliminan las pequeñísimas impurezas que pudieran quedar en la solución de cloruro de tierras raras. Para ello tras el análisis necesario y siempre a pH=3, se añaden las cantidades de reactivos necesarios para su completa purificación (serán siempre muy pequeñas cantidades). Así, añadiremos hidróxido a la solución calentada para precipitar completamente hidróxido de hierro. Se añadirá una pequeña cantidad de ácido sulfúrico para precipitar el plomo en forma de sulfato de plomo, y después se añadirá cloruro de bario para precipitar el exceso de sulfato y para actuar como un portador en la eliminación de cualquier **producto del torio que no se haya eliminado en la flotación**. A este pH, el hidróxido de torio también es insoluble y se eliminará cualquier traza del mismo. Con una filtración final, se obtiene una solución totalmente purificada de cloruros de tierras raras dejando todas las impurezas restantes en la torta que se mandara a las balsas de residuos.





9. Separación Individual





Los diversos procesos para la separación de tierras raras individuales a partir de mezclas de tierras raras procedentes de la lixiviación anterior, utilizan esencialmente las pequeñas diferencias en basicidad resultantes de disminución del radio iónico entre el lantano y el lutecio. Estas diferencias influyen en la solubilidad de las sales, la hidrólisis de los iones, y la formación de especies complejas. Estas propiedades son la base de procedimientos tales como la separación por cristalización fraccionada, precipitación fraccionada, intercambio de iones, o extracción con solventes (Gupta, 2005).

Además de un estado de oxidación trivalente, el Ce, Pr, y Tb pueden presentarse en el estado tetravalente, y el Sm, Eu, Yb pueden exhibir divalencia. La oxidación selectiva o reducción de estos elementos es otro método útil en su separación efectiva, ya que en los estados divalentes y tetravalentes muestran un marcado diferente comportamiento químico en comparación con el que en el estado trivalente.

A continuación se explicarán brevemente los métodos de separación que se pueden utilizar, aunque hay que decir que actualmente la separación de elementos de tierras raras se lleva a cabo en la mayoría de los casos por extracción con solventes aplicado a una solución acuosa que contiene más de 10 elementos valiosos de diferentes precios. La economía del proceso de separación puede conducir a la producción de óxidos de tierras raras individuales de diversos grados de pureza, o la producción de un material compuesto de diferentes elementos que se venden para una separación adicional posterior.

9.1 OXIDACIÓN SELECTIVA

El elemento más abundante de tierras raras, el cerio, se puede separar de manera relativamente fácil y rápida en la secuencia de separación. Esto simplifica la separación posterior de los restantes elementos. El cerio se elimina de la mezcla de tierras raras después de su oxidación de origen natural Ce (III) a Ce (IV). Este cambio de valencia se produce, por ejemplo, cuando la bastnasita se calienta en aire a 650 ° C o cuando los hidróxidos de tierras raras se secan al aire a 120-130 ° C. En las suspensiones acuosas de hidróxido, la oxidación se efectúa por cloración o electrólisis (Bauer et al., 1960). Otro método consiste en realizar la oxidación-precipitación usando ozono como agente oxidante.

Una vez oxidado, Ce (IV) se separa de los componentes trivalentes en la mezcla de hidróxido de tierras raras, ya sea por disolución selectiva de especies trivalentes con ácido diluido o por la completa disolución en ácido concentrado seguido por precipitación selectiva. La precipitación de hasta el 99,8% de sales de cerio puro no elimina por completo el cerio de la solución, y son necesarias medidas adicionales de eliminación de cerio para que no interfiera en la separación posterior de otros elementos.

Un proceso considerado particularmente eficaz para la recuperación de cerio de cualquier solución de lixiviado ácido que contiene tierras raras utiliza la oxidación al aire y la extracción posterior con solvente. Un número gran número de reactivos se han estudiado para la extracción con solvente del compuesto de Ce (IV) pero es el TBP (tributil fosfato) es el preferido para operaciones a gran escala (Douglas y Bauer, 1959).

Otro sistema más económico y sencillo (aunque algo menos eficaz) es la oxidación en horno a baja temperatura y extracción por lixiviación con ácido nítrico, Figura 9.1.







FIGURA 9.1. Separación del cerio por oxidación selectiva. (Gupta, 2004).

9.2 REDUCCIÓN SELECTIVA

El samario, europio, e iterbio se puede separar fácilmente del resto de las tierras raras después de reducirlos de un estado trivalente a un estado divalente.

A escala industrial el proceso se realiza en una solución de cloruro, en la que el Eu (III) se reduce a Eu (II) por adición zinc, recuperando el Eu disuelto como sulfato. Un esquema del proceso se muestra en la Figura 9.2.



FIGURA 9.2. Separación del europio por reducción selectiva. (Gupta, 2004).





El zinc no reduce Sm o Yb, quedando para etapas posteriores. Cuando el Eu sólo está presente en una concentración baja, el EuSO₄ se recupera mediante coprecipitación con BaSO₄. La mezcla de sulfato precipitado se lava con una solución oxidante de ácido para oxidar y disolver Eu (III), dejando BaSO₄ sin disolver.

La pureza de Eu recuperado en este proceso puede ser mejorado a 99,9% por precipitación $EuCl_2 \cdot 2H_2O$ con HCl concentrado. A continuación, el $EuCl_2$ se une a una mezcla de etanol y el isopropanol, y como su solubilidad en estos compuestos es baja se produce la precipitación y por lo tanto la separación de $EuCl_2$ de las otras tierras raras en la mezcla. Con el fin de precipitar $EuCl_2$, el contenido de agua de la mezcla de alcohol debe mantenerse baja.

Recientemente, la separación de Eu se ha logrado por medio fotoquímicos. El europio se puede separar de otras tierras raras por una reducción fotoquímica al estado divalente seguida por precipitación del europio divalente como sulfato o cloruro (Shastri et al., 1988).

9.3. CRISTALIZACIÓN FRACCIONADA

En la cristalización fraccionada, una parte de la sal en solución se precipita por un cambio de temperatura o por evaporación de una solución saturada. Si la solubilidad de diversos componentes en la solución difiere, la composición de los cristales creados será diferente de la de la solución original. Mientras que el conjunto de cristales creados se enriquece en el componente menos soluble, al mismo tiempo, los componentes más solubles se enriquecerán en el licor.

Se utilizan diferentes sales y sales dobles para la separación por cristalización fraccionada. Los compuestos más adecuados han sido los nitratos de amonio dobles RE(NO₃)₃·2NH₄NO₃·4H₂O para la eliminación de lantano y separación de praseodimio, neodimio, y los nitratos doble magnesio 2RE(NO₃)₃·3Mg(NO₃)₂·24H₂O para la obtención de concentrados que contienen samario, europio y gadolinio. Los nitratos dobles de manganeso 2RE(NO₃)₃·3Mn(NO₃)₂·24H₂O también se han utilizado en la separación del cerio. En la separación del itrio, los bromatos de RE(BrO₃)₃· 9H₂O y sulfatos de etilo RE(C₂H₅SO₄)₃·9H₂O se han encontrado útiles.

En la Figura 9.3 se puede ver el esquema de trabajo.







FIGURA 9.3. Separación del lantano por cristalización fraccionada. (Gupta, 2004).

9.4. PRECIPITACIÓN FRACCIONADA

La precipitación fraccionada se basa en la retirada paulatina de parte de las tierras raras de la solución mediante la adición de un reactivo químico que formará un compuesto nuevo menos soluble. Las tierras raras que aún permanecen en solución se recuperan en forma del mismo compuesto por precipitación adicional o por precipitación completa como oxalato, hidróxido, u otro compuesto.

Los reactivos más utilizados son hidróxidos y sulfatos. Los sulfatos dobles tales como el $RE_2(SO_4)_3 \cdot Na_2SO_4 \cdot nH_2O$ precipitan mediante la adición de sulfato de sodio a la solución de tierras raras. Así, los elementos La, Ce, Pr, Nd, Sm forman sulfatos dobles poco solubles en tanto que las de Ho, Er, Tm, Yb, Lu, e Y son solubles; Eu, Gd, Dy forman dobles sulfatos de solubilidad intermedia.

En general, el uso de este método se limita a la separación en bruto de la mezcla de tierra rara en los tres grupos anteriormente mencionados.

9.5. INTERCAMBIO IÓNICO

Este método se fundamenta en que uno de los iones de una sal iónica puede unirse a una matriz orgánica insoluble (Kleber y Amor, 1963), que llamaremos resina. En una resina de intercambio aniónico la carga del ion es negativa mientras que en la catiónica será positiva. Cuando la resina de intercambio de iones entra en contacto con una solución de sal, el ion móvil en la matriz de resina puede ser desplazado. En general podemos decir que se cumple:

- Un ion de carga superior desplaza un ion de carga inferior.
- Entre los iones cargados de manera similar, el de un radio más grande desplaza al de radio más pequeño.
- Se produce el desplazamiento de acuerdo con la ley de la acción de masas.





La técnica de intercambio iónico implica esencialmente una etapa de adsorción en la que los iones de la solución se cargan o adsorben en el intercambiador o resina y una etapa de elución durante el cual, por un cambio de las condiciones, los iones se salen del intercambiador y entran en otra solución. En ambas etapas se producen intercambio de iones. La separación efectiva se produce cuando en una solución con varios iones hay una cierta selectividad en el intercambio.

De acuerdo con la ley de distribución o partición (Kleber y Amor, 1963) bajo condiciones de equilibrio, cuando se distribuye una sustancia entre dos fases, la relación de la concentración de la sustancia en las dos fases tendrá un valor constante. Por ejemplo, si la concentración de equilibrio de la sustancia A en la fase 1 es CA1 y en la fase 2 es CA2 entonces Da, llamado el coeficiente de distribución, es:

$$DA = \frac{CA1}{CA2}$$

Si hay otra sustancia B con distribución similar:

$$DB = \frac{CB1}{CB2}$$

Por lo general, los valores de DA y DB son diferentes. Comparando los valores de DA y DB obtendremos información de cuál de las dos sustancias se concentra preferentemente. En el intercambio iónico, la fase 1 puede ser tomada como la fase de la resina, y en la extracción por solventes, que estudiaremos más tarde, la fase 1 puede ser tomada como la fase orgánica. La otra fase, la fase 2, es la fase acuosa en ambas técnicas. La relación de los coeficientes de distribución, α , se llama factor de separación. Si α está próximo a 1 la separación no se puede llevarse a cabo, y será tanto más factible cuanto más alejado esté, tanto por encima como por debajo del 1.

$$\propto A/B = \frac{DA}{DB}$$

Como resinas se suelen utilizar compuestos como el ácido amino poliacético (NTA) o el ácido acético tetradimetil etileno (EDTA). Este último puede separar efectivamente todas las tierras raras, además del itrio, con la excepción de los pares Eu-Gd y Yb-Lu debido a la pequeña diferencia en el factor de separación y los efectos cinéticos adversos. La separación Dy-Y también es muy lenta con EDTA a causa de la pequeña diferencia en la estabilidad de los dos complejos.





El hecho de que sea factible separar una mezcla de 15 tierras raras en sus componentes, con una pureza superior al 99,99%, en una sola pasada a través del sistema y que el proceso se puede escalar hasta cantidades de varias toneladas en peso con posibilidades de recuperar y reciclar el agua, y la retención de iones y resinas, ha llevado al uso comercial continuado del intercambio iónico incluso después de la entrada de la extracción con solventes.

9.6. EXTRACCIÓN POR SOLVENTES

Este método se basa en la distribución preferencial de las tierras raras individuales (ya sea en la forma catiónica o aniónica, como complejos o como una especie neutra) entre dos fases líquidas inmiscibles que están en contacto entre sí.

Una de las fases líquidas es una solución acuosa y la otra es una fase orgánica. Las expresiones dadas anteriormente para el coeficiente de distribución y el factor de separación, en el apartado anterior de separación de intercambio iónico, también se pueden usar para la separación de extracción con solvente. La fase 1 es la fase orgánica y la fase dos es la fase acuosa.



En la Figura 9.4 se puede ver el diagrama típico de la extracción por solventes.

FIGURA 9.4. Diagrama extracción por solventes. (Gupta, 2004).

Hay muchas ventajas en el uso de extracción con solventes como proceso para la separación de tierras raras. Uno de ellas es que las tierras raras cargadas en el disolvente/agente de extracción puede ser muy alta (~ 180 gr REO/L). Por lo tanto soluciones acuosas con concentraciones de 100 a 140 g REO/L suelen ser utilizadas. Esto hace que el equipo requerido para el proceso sea muy compacto (McGill, 1993).





La fase orgánica usada en la extracción por solventes por lo general consta de dos o más sustancias. El agente de extracción adecuado es responsable de recoger las especies de tierras raras en la fase orgánica, pero este es por lo general demasiado viscoso para ser utilizado en un sistema práctico por lo que se disuelve en un disolvente adecuado para asegurar un buen contacto con la fase acuosa.

Los disolventes suelen ser queroseno o ciertos compuestos aromáticos. Una sustancia conocida como "modificador" también se suele añadir a la fase orgánica para mejorar la hidrodinámica del sistema.

Por lo general, la transferencia de iones metálicos a partir de la fase acuosa a la fase orgánica no se produce totalmente en un solo contacto. Son necesarios múltiples contactos. Esto también es válido para el lavado (el contacto de la fase orgánica cargada con una solución acuosa para recoger las impurezas extraídas por el disolvente) y en la extracción (el contacto de la fase orgánica lavada anteriormente con una solución acuosa para recuperar las principales especies extraídas de la fase orgánica, de nuevo a una fase acuosa).

Existen numerosos agentes extractores que han dado resultado a nivel de laboratorio, pero solo unos pocos se han implementado a nivel industrial. En la Tabla 9.1 se pueden ver los más usados.

Extractant	Molecular formula
Tributyl-phosphate (TBP)	(C ₄ H ₉ O) ₃ PO
Di-2-ethyl-hexyl-phosphoric acid (HDEHP)	(C ₈ H ₁₇ O) ₂ POOH
2-ethyl-hexyl-2-ethyl-hexyl-phosphonic acid (EHEHPA) Trade names: PC88A, Ionquest 801	(C ₈ H ₁₇ O)C ₈ H ₁₇ POOH
Versatic acid Versatic 10	$(R_1.R_2.R_3).C.COOH$ $C_9H_{19}C.COOH; (R_1.R_2.R_3 = C_8H_{19})$
Trialkyl-methyl-ammonium-chloride Trade name: Aliquat 336	$R_3CH_3N^+Cl^-$

TABLA 9.1. Agentes extractores más utilizados. (Thakur, 2000).

En general, el factor de separación no se ve influenciado en gran medida por la concentración total del elemento de tierras raras y tampoco por las concentraciones relativas de los diversos elementos (McGill, 1993). Los coeficientes de distribución de tierras raras disminuyen con el aumento de la temperatura, y el efecto de la temperatura es mayor para las tierras raras pesadas. Se ha demostrado que el coeficiente de distribución es dependiente del diluyente para los ácidos orgánicos con fósforo y disminuye en el orden de queroseno> ciclohexano> CCl4> xileno> benceno. HDEHP en queroseno se elige generalmente como el agente de extracción.





Todos los procesos industriales se basan en equipos mezcladores colocados en cascada que ponen en contacto las fases, limpian las impurezas y recuperan el metal. La secuencia de trabajo es la siguiente:

- 1. Separación de las tierras raras en conjunto en el estado trivalente.
- 2. Fraccionamiento de las tierras raras en tres o cuatro grupos.
- 3. Separación preferencial de itrio.
- 4. Extracción selectiva de cerio y europio usando su estado de valencia Ce^{4+} y Eu^{2+} .
- 5. Separación individual del resto de tierras raras a la pureza requerida.





10. Posible esquema de tratamiento





Para dimensionar la planta es necesario conocer la producción diaria, no solo de las instalaciones en su conjunto, sino que también la de cada sección. Esta previsto que nuestra planta entren unos 650 t/día de todo-uno procedentes de la mina. Como se va a trabajar en dos turnos de 8 horas y restando el tiempo necesario para el mantenimiento, tiempos entre operaciones discontinuas, preparación de acopios de reserva, etc., nos sale una producción horaria de 40 t/hora en cabeza de planta.

A partir de aquí tendremos que tener en cuenta los porcentajes de recuperación para cada tratamiento específico, es decir, la eficiencia y rendimiento del proceso. La recuperación pone en relación la parte de mineral valioso que se obtiene en el concentrado, con respecto del mineral valioso contenido en el mineral de cabeza.



Las recuperaciones de cada proceso se muestran en la Figura 10.1 junto a la riqueza del concentrado en cada momento.

Todas las máquinas estarán sobredimensionadas un 10 % para absorber posibles pequeños picos de producción. Si en un momento dado fuera necesario ampliar la producción en mayor cantidad se procedería a implementar a un tercer turno nocturno. La producción es un proceso continuo hasta llegar a la lixiviación ácida. Tanto en ella como en la extracción por solventes el proceso de trabajo será por lotes.

En la Tabla 10.1 se muestran los parámetros generales de la planta. En la Figura 10.1 se ofrece el diagrama de masas de la planta.

Parámetros Generales						
Capacidad de la planta	960 Tn/día					
Entrada todo-uno procedente	650 Ton/día					
Ley en REE	Mínimo 4 %					
	Cerio al 98 %	3,52 Ton/día				
Salida da la planta	Lantano al 99,99 %	2,88 Ton/día				
Salida de la platita	Mezcla Pr,Nd,Sm,Eu,Gd	1,76 Ton/día				
	Zircón	Variable, en torno a 5 Ton/día				
Horas diarias de producción	16 Horas					
Días al año de trabajo	350 Días					

TABLA 10.1. Parámetros generales de la planta.







FIGURA 10.1. Diagrama de masas de la planta.

10.1. CONMINUCIÓN

10.1.1. Trituración

Como se ya se mencionó, a la planta entrarán unas 40 ton/h de todo-uno en tamaños que no superaran los 100 cm, gracias a que utilizaremos el sistema "mine to mill". No obstante, la trituradora tendrá una criba que rechazará los tamaños mayores, que se romperán con un martillo de una retroexcavadora cada cierto tiempo según necesidades.

Para la trituración se utilizará una machacadora de mandíbulas de 80 x 100 cm (modelo METSO C80 o similar, Figura 10.2), colocándose los reglajes para obtener un producto final de 60 mm. Junto con la trituradora es necesario construir:

- Rejilla de acero con una luz no superior a 100 cm, que rechace el material de mayor tamaño, con la inclinación necesaria que lo conduzca a la zona reservado para ello.
- Tolva de acero que guíe el material a la trituradora.





- Muelles que permitan la descarga directa de los camiones en la tolva. Estos serán de hormigón armado y aprovecharan el desnivel del terreno para alcanzar la altura suficiente.
- Cintas transportadoras que conduzcan el triturado a los molinos o a los acopios.

Nordberg[®] C Series[™]

	C80**	C100"	C96**	C106"	C116**	C120**	C130"	C150"	C160**	C200**
Technical specifications										
Power	75 kW (100 hp)	110 kW (150 hp)	90 kW (125 hp)	110 kW (150 hp)	132 kW (175 hp)	160 kW (200 hp)	160 kW (250 hp)	200 kW (300 hp)	250 kW (350 hp)	400 kW (500 hp)
Speed	350 rpm	260 rpm	330 rpm	280 rpm	260 rpm	230 rpm	220 rpm	220 rpm	220 rpm	200 rpm
Basic crusher weight *)	7 670 kg 16 900 lbs	20 060 kg 44 240 lbs	9 759 kg 21 520 lbs	14 350 kg 31 650 lbs	18 600 kg 40 920 lbs	26 000 kg 57 200 lbs	40 100 kg 88 500 lbs	51 200 kg 113 000 lbs	76 500 kg 168 300 lbs	121 510 kg 267 930 lbs
Operational crusher weight **)	9 520 kg 21 000 lbs	23 300 kg 51 390 lbs	11 870 kg 26 170 lbs	17 050 kg 37 590 lbs	21 500 kg 47 300 lbs	29 300 kg 64 700 lbs	44 000 kg 97 000 lbs	61 430 kg 135 200 lbs	88 500 kg 194 700 lbs	137 160 kg 302 440 lbs
Feed opening										
Width	800 mm (32*)	1 000 mm (40")	930 mm (37*)	1 060 mm (42*)	1 150 mm (45*)	1 200 mm (47*)	1 300 mm (51°)	1 400 mm (55*)	1 600 mm (63*)	2 000 mm (79*)
Depth	510 mm (20°)	760 mm (30*)	580 mm (23*)	700 mm (28*)	800 mm (32*)	870 mm (34*)	1 000 mm (39")	1 200 mm (47*)	1 200 mm (47*)	1 500 mm (59*)
Capacity										
Closed side setting					Capa	tity				
40 mm	55 - 75									
13/4"	60 - 80									
50 mm	65 - 95									
2*	75 - 100									
60 mm	80 - 110		105 - 135							
2 ³ /a*	90 - 120		115 - 150							
70 mm	95 - 135	125 - 175	125 - 155	150 - 185	165 - 205	175 - 240				
23/4*	110 - 145	140 - 190	135 - 170	160 - 205	180 - 225	195 - 265				
80 mm	110 - 150	145 - 200	140 - 180	165 - 215	180 - 235	195 - 270				
31/e*	120 - 165	160 - 215	155 - 200	185 - 240	200 - 260	215 - 295				
90 mm	125 - 175	160 - 220	160 - 200	190 - 235	205 - 255	210 - 305				
31/2*	140 - 190	175 - 240	175 - 220	205 - 260	225 - 280	235 - 330				
100 mm	140 - 190	180 - 250	175 - 225	205 - 265	225 - 285	235 - 325	270 - 369			
4*	150 - 210	200 - 275	195 - 250	230 - 295	245 - 315	260 - 360	297 - 406			
125 mm	175 - 245	220 - 310	220 - 280	255 - 325	270 - 345	285 - 395	325 - 446	340 - 470		

FIGURA 10.2. Catálogo trituradoras METSO.





10.1.2. Molienda

Con la molienda pretendemos pasar de un tamaño en el todo-uno de 6 cm a 100 micras, con la menor cantidad de ultrafinos que perjudicarán a la posterior etapa de flotación. Para reducir estos usaremos el circuito de molienda inverso. Estará compuesto por:

• Un molino de barras de 1500 x 3000 mm (el modelo SM6002A de Strommasina Corp. o similar, Figura 10.3).

Mill type	MSC
Mill index	SM6002A
Rated drum volume, m3	4,2
Drum inner diameter without lining, mm	1500
Drum length (without lining), mm	3100
Rated rotation frequency of the drum, rpm.	25
Capacity when grinding ore with hardness, t/h	10-18
Overall dimensions (length x width x height), mm	6300x3500x2500
Mill weight without grinding bodies, t	21
Weight of grinding bodies, t	10,5
Installed power, kW	90
Rotation frequency, rpm.	1480
Reduction ratio	12,5

FIGURA 10.3. Catálogo Strommasina Corp.

• Un molino de bolas para molienda de 3200x 4500 mm (de la marca Daiwo Machinery o similar, Figura 10.4).

Technical	Technical Parameter Of Ball Mill:										
Madel	Inner Dia.	Length	RotateSpeed	Power	Ball Load	Feed Size	Capacity	Weight			
Model	(mm)	(mm)	(t/min)	(kw)	(t)	(mm)	(t)	(t)			
900*1800	900	1800	37	15	1.8	≤15	0.5-2	3			
900*2100	900	1800/300	37	18.5	1.73	≤15	0.4-2	4			
1200*2000	1200	2000	35	30	2.81	≤25	1.1-2.5	8			
1200*2400	1200	2400	35	37	3.52	≤25	1.3-3.2	9			
1200*2800	1200	2400/400	35	37	4.22	≤25	1.5-3.7	10			
1200*4500	1200	4500	35	45	5.2	≤25	2.7-6.79	14			
1500*3000	1500	3000	29	75	6.8	≤25	3.3-8.2	14			
1500*3500	1500	3000/500	29	75	8.55	≤25	3.3-8.5	16			
1500*4500	1500	4500	29	90	13	≤25	4.5-12	20			
1500*5700	1500	5700	29	110	15	≤25	2.6-14	25			
1830*3000	1830	3000	24	135	13	≤25	4-15	25			
1830*4500	1830	4500	24	155	15	≤25	4-19	32			
2100*3000	2100	3000	22	210	19.3	≤25	6.4-28	41			
2100*3600	2100	3000/600	22	210	22.9	≤25	7.6-28	44			
2200*3600	2200	3600	19	245	25	≤25	5.2-32	44			
2400*3600	2400	3600	18	320	32	≤25	8-60	57			
2700*3600	2700	3600	18	400	39	≤25	12-80	78			
3200*4500	3200	4500	17	800	65	≤25	30-120	128			
3600*4500	3600	4500	16.4	1250	88	≤25	35-200	165			

FIGURA 10.4. Catálogo Daiwo Machinery.

Página 102 de 177



- Un molino de bolas para remolido de 2700 x 3600 mm (de la marca Daiwo Machinery, o similar).
- Tres hidrociclones de 500 mm de diámetro (MHC-500 de la marca Metso o similar, Figura 10.5).

Model name	Diameter (mm)
MHC-100	100
MHC-150	150
MHC-250	250
MHC-375	375
MHC-500	500
MHC-650	650
MHC-800	800

FIGURA 10.5.	Catálogo Metso.
--------------	-----------------

• Cuatro bombas para el movimiento del producto molido de 913 m³/hora (el modelo 300ZJ-I-A100 de Daiwo Machinery o similar, Figura 10.6). Además será necesaria la tubería correspondiente.

Performance Parameter Table Of WZJ slurry pump:										
Туре	Speed	Capacity	Head	Power of shaft	Eff.			(NPSH)r	Mote	ors
	n	Q	н	Pa	η	Weight	size			
									Туре	power voltage
	r/min	m3/h	m	KW	%	Kg	mm	m		KW/V
		913	65.2	243	66.7				Y450-10	315/6000
	590	1785	59.7	361	80.4	5265	88	4.1	Y500-10	450/6000
0007114400		1826	59.3	365.4	80.7				Y500-10	450/6000
300ZJ-I-A100		758	45	139.3	66.7				Y450-12	185/6000
	490	1482	41.2	206.8	80.4	5265	88	3	Y450-12	250/6000
		1517	40.9	209.4	80.7				Y450-12	250/6000
		867	58.8	217.9	63.7	5220 8	88	4.1	Y450-10	280/6000
	590	1696	53.9	321.6	77.4				Y500-10	400/6000
		1735	53.5	325.3	77.7				Y500-10	400/6000
300ZJ-I-A95	490	720	40.6	125	63.7		88	3	Y450-12	180/6000
		1408	37.2	184.3	77.4	5220			Y450-12	220/6000
		1441	36.9	186.4	77.7				Y450-12	220/6000
		922	79.9	290.3	69.1		85	5.7	Y450-8	355/6000
	730	1648	73.6	410.3	80.5	5005			Y500-8	500-600
200711400		1844	70.7	436.2	81.4				Y500-8	560-600
300ZJ-I-A90		745	52.2	153.3	69.1				Y450-10	185/6000
	590	1332	48.1	216.7	80.5	5005	85	3.9	Y450-10	280-600
		1490	46.2	230.3	81.4				Y450-10	280-6000
		871	71.3	255.9	66.1				Y450-8	315/6000
	730	1556	65.6	358.7	77.5	4965	85	5.6	Y450-8	450/6000
200711405		1742	63.1	381.8	78.4				Y450-8	450/6000
300ZJ-I-A85		704	46.6	135.2	66.1				Y355L2-10	160/380
	590	1258	42.9	189.6	77.5	4965	85	3.8	Y450-10	220/600
		1408	41.2	201.5	78.4				Y450-10	250/6000
					_					

FIGURA 10.6. Catálogo Daiwo Machinery.

La molienda comienza en el molino de barras que nos dará un producto de un tamaño de 4 mm, el cual se unirá a la descarga del primer molino de bolas en un mezclador y ambas serán conducidas a un hidrociclón que hará una primera clasificación en la que el underflow se guiará de nuevo al primer molino y el overflow, con un d₈₀ de 0,7 mm, se conducirá al segundo molino de bolas para efectuar la remolienda. Concluida esta y tras pasar por el segundo hidrociclón nos quedarán ultrafinos que se depositaran en el vertedero y un producto final con un d₈₀ de 100 micras que se preconcentrará en la siguiente etapa.





10.2. PRECONCENTRACIÓN

Para la preconcentración se opta por mesas de sacudidas. Con ellas se alcanzan recuperaciones del 30 %. Sin embargo, las podemos colocar en forma de circuito roughing – cleaning – scavenging (Figura 10.7), es decir, a las colas de una primera mesa se las lleva a una segunda en las que se las trata con diferente régimen de alimentación, distinta velocidad de sacudida y distinta geometría. Los concentrados de ésta y los provenientes de la primera mesa se tratan en una tercera en la que se les somete a una limpieza más fina. Así, conseguimos recuperaciones del 48% con una ley aproximada del 30%.

Aunque no se ha optado por los concentradores centrífugos para la planta en estudio, no por ser instalaciones con una mayor inversión y costes operativos sino porque para las tierras raras no hay ninguno actualmente en funcionamiento, se tiene el convencimiento de que al aumentar la recuperación hasta un 56 % quedarían perfectamente amortizados sus mayores costes, por lo que parece aconsejable realizar un estudio detallado comparando ambos métodos de preconcentración antes de la instalación final en la planta.



FIGURA 10.7. Circuito de concentración por gravedad. (Schriner, 2007).

Para realizar la preconcentración se instalarán 27 mesas de sacudidas agrupadas en grupos de 3, de 30 ton/día cada una de capacidad (del modelo S-6 de Daiwo Machinery o similar, Figura 10.8).





Technical Parameter:

Name	Unit	Coarse Sand Table	Fine Sand Table	Slimer
	Length	mm	4450	4450
Table Size	Driving Part Width	mm	1855	1855
	Concentrating End Width	mm	1546	1546
Max Feed Size	mm	2	0.5	0.15
Capacity	T/d	30-60	10-20	15-25
Feeding Concentration	%	25-30	20-25	15-25
Distance	mm	16-22	11-16	8-16
Frequency	F	15-48	48-53	50-57
Table-board	T/d	80-150	30-60	10-17
Water Quantity		00 100		
Transverse Slope		2.5-4.5	1.5-3.5	1-2
Longitudinal Gradient	%	1.4	0.92	
Table-Board Tip		22-42	40	12
Extinguish Angle		32-42	40	42
Beneficiation Area		7.6	7.6	7.6
Table-Board		2.6	2.6	2.6
Length Ratio		2.0	2.0	2.0
Motor Power	Kw	1.1	1.1	1.1

FIGURA 10.8. Características de mesa de sacudidas S-6. Catálogo Daiwo Machinery.

10.3. FLOTACIÓN

Para la flotación se usará el esquema clásico circuito roughing – cleaning – scavenging (Figura 10.9).



FIGURA 10.9. Esquema asociación de celdas. (Salager y Forgiarini, 2007).





Para ello se instalará dos líneas paralelas e iguales que aportarán 0,385 ton/hora de concentrado cada una. En cada línea habrá tres etapas que corresponden a la separación de tierras raras, la separación de la bastnasita de la monacita y la separación del zircón. Cada etapa tendrá 6 celdas rougher, 3 cleaner y 3 scavenger. Cada celda será de 3 m³ (modelo RCS 3 de Metso o similar, Figura 10.10).

	Volumen de celda ⁽¹⁾		e celda ()	Motor conectado ⁽²⁾		Requisitos de aire ⁽²⁾				
		m		KW	пр	m-/min	крад	Actm	psig	
RCS	0,8	0,8	28	5,5	7,5	1	11	35	1,6	
RCS	3	3	1 05	11	15	2	17	70	2,5	
RCS	5	5	175	15	20	3	19	110	2,8	
RCS	10	10	355	22	30	4	22	140	3,2	
RCS	15	15	530	30	40	6	25	210	3,6	
RCS	20	20	705	37	50	7	27	250	3,9	
RCS	30	30	1060	45	60	9	31	320	4,5	
RCS	40	40	1410	55	75	10	34	350	4,9	
RCS	50	50	1765	75	100	12	38	420	5,5	
RCS	70	70	2470	90	125	15	41	530	5,9	
RCS	100	100	3530	110	150	19	47	670	6,8	
RCS	130	130	4590	132	200	23	51	810	7,4	
RCS	160	160	5650	160	200	25	55	880	8,0	
RCS	200	200	7060	200	250	30	59	1060	8,6	

(1) Volumen efectivo (2) Por celda, lodo 1.35 S.G.

FIGURA 10.10. Catálogo Metso.

Además se necesitarán 12 bombas para lodos de 913 m³/hora (el modelo 300ZJ-I-A100 de Daiwo Machinery, o similar). Será necesaria la tubería correspondiente y 5 depósitos para reactivos de 2000 litros.

La flotación se llevará a cabo en tres etapas, conteniendo cada una de ellas sus respectivas sub-etapas de roughing – cleaning – scavenging.

La primera etapa separa los minerales que poseen tierras raras del resto. La operación se realizará a pH 9 por lo que habrá que ajustar la basicidad con hidróxido sódico. Para mejorar el rendimiento se subirá la temperatura de la mezcla a 80 °C. Como colector se empleará ácido hidroxómico. Se obtienen leyes del 70 % con recuperaciones del 70 %. Los reactivos y las condiciones de trabajo se resumen en las tablas 10.2 y 10.3.

TABLA 10.2. Tabla reactivos flotación etap	oa 1.
--	-------

TABLA DE REACTIVOS FLOTACION ETAPA 1				
Colector	Ácido hidroxómico modificado (MOHA)	0,32 kg/Ton mineral		
Espumante	Metil-isobutil carbinol (MIBC)	0,05 kg/Ton mineral		
Activador	Sulfanato amónico de lignito	2,5 kg/Ton mineral		
Regulador de pH	Hidróxido sódico	2 kg/Ton mineral		
Dispersante	Ácido acrílico modificado (DQ4)	0,8 kg/Ton mineral		





TABLA 10.3. Condiciones flotación etapa 1.

CONDICIONES DE LA FLOTACION ETAPA 1			
Densidad de la pulpa	35 % en masa de sólidos en la alimentación		
рН	9		
Temperatura	80 ° C		
Diámetro de las partículas a tratar	100 μm		

Llegados a este punto se tiene por un lado un concentrado de bastnasita-monacitaxenotime y por otro un rechazo con el resto de los minerales.

En este rechazo tan solo encontraremos en condiciones interesantes de aprovechamiento el zircón (ya se mencionó anteriormente que es el mineral accesorio más abundante). La razón de no haberlo separado antes es porque deseábamos dar preferencia a las tierras raras, evitando pérdidas en la separación entre ambos, ya que estas últimas tienen un precio muy superior.

Para recuperar el zircón de las colas de la anterior flotación se llevan éstas a una segunda flotación. Esta flotación se realizará en condiciones ácidas por lo que primero habrá que añadir ácido sulfúrico hasta llegar a tener un pH=3. Como colector se usa ácido fosfórico o aminas, dando mejor resultado estas últimas. Este colector presenta el problema de recoger también el óxido de titanio, presente en pequeñas cantidades en el mineral de trabajo, por lo que se debe añadir almidón de maíz como depresor del mismo. Se obtienen así concentraciones de zircón del 70 % y recuperaciones del 90%. Los reactivos y las condiciones de trabajo se resumen en las tablas 10.4 y 10.5.

TABLA DE REACTIVOS FLOTACION ETAPA 2			
Colector	Aminas	0,32 kg/Ton mineral	
Espumante	Metil-isobutil carbinol (MIBC)	0,05 kg/Ton mineral	
Depresor	Almidón de maíz	3kg/Ton mineral	
Regulador de pH	Ácido sulfúrico	2 kg/Ton mineral	
Dispersante	Ácido acrílico modificado (DQ4)	0,8 kg/Ton mineral	

TABLA 10.4. Tabla de reactivos flotación etapa 2.

TABLA 10.5. Condiciones flotación etapa 2.

CONDICIONES DE LA FLOTACION ETAPA 2			
Densidad de la pulpa	38 % en masa de sólidos en la alimentación		
рН	3		
Temperatura	35 ° C		
Diámetro de las partículas a tratar	100 μm		





En cuanto al concentrado de la primera etapa, necesitamos separar la monocita y el xenotime, que venderemos a otras plantas de beneficio ya que no es rentable montar una planta para la cantidad obtenida, de la bastnasita que continuará con su tratamiento en posteriores etapas. Para ello recurriremos a una tercera etapa de flotación.

Partimos de un concentrado de un 82 % de bastnasita y un 18 % de monacita y xenotime. La operación se realiza a pH=5 por lo que lo primero será añadir un ácido fuerte para ajustar la acidez. Como colector usaremos ácido benzoico. Para deprimir la monacita y la xenotime en favor de la bastnasita utilizamos alumbre de potasio. Este efecto depresor se debe a la adsorción preferencial de especies de aluminio hidrolizado en monacita y xenotime en comparación con la bastnasita. Los reactivos y las condiciones de trabajo se resumen en las tablas 10.6 y 10.7.

TABLA DE REACTIVOS FLOTACION ETAPA 3			
Colector	Ácido benzoico	0,29 kg/Ton mineral	
Espumante	Metil-isobutil carbinol (MIBC)	0,05 kg/Ton mineral	
Depresor	Alumbre de potasio	2,3 kg/Ton mineral	
Regulador de pH	Ácido sulfúrico	2 kg/Ton mineral	
Dispersante	Ácido acrílico modificado (DQ4)	0,8 kg/Ton mineral	

TABLA 10.7. Condiciones flotación etapa 3.

CONDICIONES DE LA FLOTACION ETAPA 3			
Densidad de la pulpa	33 % en masa de sólidos en la alimentación		
рН	5		
Temperatura	35 ° C		
Diámetro de las partículas a tratar	100 μm		

10.4. BENEFICIO QUÍMICO

El beneficio químico se realizará por lixiviación con ácido clorhídrico. El concentrado procedente de la flotación se dirige a un primer tanque de 10 m³ donde se trata con HCl diluido para un primer lavado que eliminará posibles impurezas que puedan acompañar y a continuación se trata con HCl concentrado que destruirá la matriz de fluocarbonato de la bastnasita. A continuación se produce una primera separación por medio de filtros prensa. La parte líquida (RECl₃) se manda a un tercer tanque de 10 m³.

 $3\text{RECO}_3\text{F} + 6\text{HCl} \longrightarrow 2\text{RECI}_3 + \text{REF}_3 \downarrow + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{CO}_2$




La parte sólida (REF_3) se manda a un segundo tanque de 10 m³, donde se añade NaOH y agua para que precipite el REOH.

 $REF_3 + 3 NaOH \longrightarrow REOH \downarrow + 3 NaF$

El precipitado se añade al tanque 3, donde por exceso de HCl se obtiene así una solución de RECl_3 .

 $\mathsf{RE}(\mathsf{OH})_3 + \mathsf{3HCI} \longrightarrow \mathsf{RECI}_3 + \mathsf{3H}_2\mathsf{O}$

El RECl₃ pasará a la siguiente etapa tras analizarlo y cerciorarnos que no contiene impurezas. Si fuera así, se añadirían pequeñas cantidades de reactivos necesarias para precipitar las impurezas y se filtraría por última vez.

Además de los tres tanques de 10 m³ necesitaremos:

- Tres bombas para lodos de lodos de 913 m³/hora (el modelo 300ZJ-I-A100 de Daiwo Machinery, o similar) y sus respectivas tuberías.
- Tres filtros prensa para separar sólidos de líquidos de 50 m² de superficie filtrante (modelo PFO-1000 de Tefsa o similar, Figura 10.11).

Modelo	Superficie Filtrante (m²)	Volumen de Torta (lit)	Dimensiones L x W x H (mm)
PFO-1000	I 5 a 65	300 a I.400	6800 x 1600 x 3400 mm
PFO-1200	35 a 120	700 a 2.600	8000 x 1800 x 3800 mm
PFO-1500	70 a 220	1.500 a 5.000	10100 x 2100 x 4500 mm
PFO-2000	l 25 a 400	2.800 a 9.000	13200 x 2600 x 5500 mm

FIGURA 10.11. Catálogo Tefsa.

- Dos depósitos de acero inoxidable de 5000 litros para reactivos.
- Cinco depósitos de 500 litros para reactivos.

En cuanto a los reactivos y su dosificación se detallan en la Tabla 10.8.

TABLA 10.8. Tabla de reactivos para la lixiviación ácida.

REACTIVOS			
Ácido Clorhídrico	35 kg/ton de mineral		
Hidróxido sódico 15 kg/ton de mineral			
Cloruro de bario	Según necesidades (muy pequeña cantidad)		
Ácido sulfúrico	Según necesidades (muy pequeña cantidad)		





10.5. EXTRACCIÓN POR SOLVENTES

En la planta de estudio tan solo se separa individualmente el Ce y el La por dos razones fundamentales: son los dos más abundantes en el mineral tratado, y en la secuencia de separación son los dos primeros en separarse del resto, además de ser procesos relativamente sencillos. El resto de elementos presentes en el concentrado se enviarán a la planta de Rhone-Poulenc en La Rochele, Francia, donde están especializados en la extracción individual por solventes, para ser recuperados.

Como en cualquier separación individual por solventes habría que empezar separando las tierras raras ligeras de las pesadas. Pero como se puede apreciar en todos los análisis realizados en la bastnasita del Monte Galiñeiro, no están presentes en su composición las tierras raras pesadas por lo que no será necesario un circuito primario de separación. Este hecho reportará un importante ahorro económico.

Por lo tanto, la planta de separación individual tendrá únicamente dos circuitos: el de separación del Ce, que se realizará por oxidación, y el de separación del La, que lo llevaremos a cabo con extracción por solventes.

10.5.1 Circuito del Cerio

En la planta de trabajo el circuito del cerio se intercala en la lixiviación ácida anterior, tratando los hidróxidos que se obtienen en una sub-etapa intermedia de esta para despojarlos del Ce, continuando el resto de los hidróxidos de tierras raras con la lixiviación una vez separado el Ce. Este sencillo tratamiento comienza con la tostación de los hidróxidos por simple calentamiento a unos 160 ° C en un horno rotatorio con lo que permanecen todos ellos sin alterarse excepto los de cerio que pasan de Ce (III) a Ce (IV). A continuación se añade ácido nítrico, que reacciona con los hidróxidos en la disolución acuosa, que se trata con NaOH para eliminar el exceso de nítrico. Posteriormente se continúa con la lixiviación y finalizada esta, la solución pasará al circuito del lantano. El proceso se muestra en la Figura 10.12.



FIGURA 10.12. . Separación del cerio por oxidación selectiva. (Gupta, 2004).

Se obtiene así un cerio de una pureza entre el 95 y el 98 %, que ya es apto para su venta en el mercado internacional. Hay que destacar que en la solución aún queda algo de Ce que recuperaremos posteriormente en el circuito de lantano y que enviaremos a la cabeza del proceso.

Para realizar el proceso se requiere:

• Un horno rotatorio de 4 m de largo x 2 m de diámetro.



- Un tanque de 10 m³ de capacidad.
- Un decantador de 10 m³ de capacidad.
- Un filtro prensa.
- Equipo de bombeo y sus respectivas tuberías.
- Un depósito de acero inoxidable de 5000 litros para reactivos.

Los reactivos y su dosificación se indican en la Tabla 10.9.

TABLA 10.9. Reactivos circuito del cerio.

REACTIVOS				
Ácido Nítrico al 70 %32 kg/ton de mineral				
NaOH	0,4 kg/ton de mineral			

10.5.2. Circuito del Lantano

El circuito de lantano se muestra en la Figura 10.12.



FIGURA 10.13. Circuito de extracción del lantano. (Bazin at al., 2013).

Como agente orgánico extractor se usa el Tributil fosfato (TBP) al que se le añade un 12 % de queroseno para asegurar un buen contacto con la fase acuosa. En primer lugar se ajusta el pH de la solución que procede de la lixiviación. A continuación la solución se combina con la descarga de la batería de lavado, y el conjunto se conduce a la batería de extracción. El producto refinado de la batería de extracción avanza al circuito de precipitación del La. La fase orgánica cargada con el resto de tierras raras se lava para eliminar algo de lantano y cerio que aún quedan. Una vez lavada a la fase orgánica se le añade ácido clorhídrico para separar otros elementos de tierras raras como el Nd y Pr de la solución. La fase orgánica es tratada una segunda vez con ácido más fuerte para recuperar algo de samario y las posibles tierras raras pesadas que serían devueltas al circuito primario si lo hubiera, o como es nuestro caso a la solución que irá a Francia. El líquido orgánico se recircula para reanudar el proceso.





El circuito de precipitación del lantano, Figura 10.13, comienza con la adición de NaOCl para propiciar la eliminación del Ce libre que aún queda en la disolución. Este precipitará en forma de Ce(OH)₄ y se enviará al circuito del Ce. A la solución restante se la añadirá amoniaco obteniendo así un precipitado que se tostará en un horno rotatorio para obtener el La₂O₃ de 99,9 % de pureza.



FIGURA 10.14. Circuito de precipitación del lantano. (Bazin at al., 2013).

Para su realización será necesario:

- Cuatro tanques de 5 m³ de capacidad.
- Dos equipos de bombeo y sus respectivas tuberías.
- Seis baterías con 16 celdas cada una para la extracción por solventes.
- Un horno rotatorio de 4 m de largo x 2 m de diámetro.
- Cuatro depósitos de acero inoxidable de 5000 litros para reactivos.

Los reactivos necesarios y su dosificación se indican en la tabla 10.10.

TABLA 10.10. Reactivos del circuito del Lantano.

REACTIVOS				
Tributil fosfato (TBP)	0,08 kg/ton de mineral			
Queroseno	0,01 kg/ton de mineral			
Hidróxido sódico	0,03 kg/ton de mineral			
NaOCI	0,18 kg/ton de mineral			
Amoniaco	0,20 kg/ton de mineral			





10.6. ESQUEMA GENERAL DE LA PLANTA

En las siguientes figuras, realizadas con MODSIM, se muestra el esquema completo de la planta.

CONMINUCIÓN



Página 113 de 177





FLOTACIÓN







BENEFICIO QUÍMICO







EXTRACCIÓN POR SOLVENTES







10.7. SIMULACIÓN CON MODSIM

10.7.1. Qué es MODSIM

MODSIM (Modular simulator for ore dressing plants) es un software de simulación de plantas de procesamiento de minerales. El módulo principal del programa fue desarrollado por M. A. Ford en 1979 como proyecto de tesis doctoral, a partir de él se han ido añadiendo posteriormente módulos adicionales. Este software es utilizado principalmente como herramienta de simulación de procesos estacionarios, ya que no está diseñado para operaciones dinámicas. MODSIM calcula el balance de masa detallado para cualquier tratamiento de minerales en planta. El balance de masa incluirá caudales totales de agua y sólidos, la distribución de tamaño y composición de partícula de la fase sólida. El ensayo puede incluir composición mineralógica, contenido metal y el contenido del elemento.

MODSIM genera un informe de cada unidad de la planta. Los datos del informe se pueden utilizar para el diseño detallado de nuevas plantas, realizar modificaciones en instalaciones ya existentes, para evaluar técnicamente y calcular el costo unitario de cada proceso, para la selección del equipo más adecuado, para obtener el tamaño de partícula apropiado, etc. Todo ello sin costes de tiempo y económicos que supondría el no disponer de un simulador.

10.7.2. Modelización conminución

Para la modelización del circuito de conminución de la planta de estudio se ha optado por dividir esta en dos partes, trituración y circuito de molienda, ya que de hacerlo de una sola vez el programa realizaría interpolaciones muy groseras, especialmente en sus últimos estadios, ya que el salto de tamaño es muy grande.

La alimentación de la planta es 40 ton/h, como habíamos estimado. Su distribución de tamaños se ajusta al mineral con el que estamos trabajando. Está formada por gneis que contienen como mena bastnasita, monacita y zircón, y como ganga principalmente sílice y óxido de aluminio. Para la modelización se han estimado tres clases de minerales:

- Todo es ganga.
- Todo es mineral.
- Mixtos de mineral y ganga.

La salida de la trituradora será la entrada del circuito de molienda sin realizar ninguna preparación añadida.

Para la trituración se prefiere el modelo MODSIM llamado JAW1 con las especificaciones de abertura de la descarga de 6 cm y un work index de 22,19 kwh/ton. La Figura 10.15 muestra la configuración del circuito y denota los flujos de la operación durante el proceso tras realizar la modelización.







Figura 10.15. Resumen modelización de la trituración.

En los recuadros de información se lee en la parte superior izquierda el flujo de masas en ton/hora, en la superior derecha el % en sólidos, en la inferior izquierda el balance de agua en kg/s y en la inferior derecha un seguimiento de uno de los metales objetivo en %. Para ver el seguimiento del resto de los metales así como cualquier otro aspecto de la modelización el programa genera un informe que se adjunta en el **Anexo I**. Como en la trituración no existe ningún tipo de clasificación, la masa que entra será igual a la que sale. Al no añadirse agua y considerarse el todo-uno seco el % de solidos es el 100 %. El porcentaje de cerio en el total de la masa es del 1,8 %.

La gráfica de la distribución de tamaños se muestra en la Figura 10.16. Se puede apreciar que el d_{80} es de 6 cm.



Figura 10.16. Gráfica distribución de tamaños trituración.

El circuito de molienda está compuesto por un molino de barras y dos molinos de bolas con sus respectivos hidrociclones asociados. El objetivo de este esquema es llegar a un tamaño de 100 micras que propicie la liberación de la bastnasita.





Para el molino de barras se escoge el modelo MILL de MODSIM con los parámetros obtenidos de catálogos del fabricante. Se muestran en la Figura 10.17.

Parameters for selection function:					
Selection function at 1mm	n .3994				
Alpha	а.5				
Mu in mn	n 10				
Lambda	a 2.513				
Parameters for breakage fun	ction:				
Beta	3.723				
Gamma	.748				
Delta	0				
Phi at 5mm	.72				

FIGURA 10.17. Parámetros molino de barras.

Para el primer molino de bolas se opta por el modelo HFMI de MODSIM con los parámetros de la Figura 10.18.

Net power drawn by m	iill charge k ^y	w 800					
Parameters for energy-specific selection function:							
Energy-specific sele	ction functio	n at 1mm tonn	es/kWhr	.8			
			Zeta 1	.185			
			Zeta 2	312			
Parameters for brea	kage func	tion:					
Beta	3.723						
Gamma	.748						
Delta	0						
Phi at 5mm	.72						

FIGURA 10.18. Parámetros molino de bolas 1.

Para su hidrociclón asociado el modelo CYCL de MODSIM con los parámetros de la Figura 10.19.

Cyclone diameter 5 Size specification by Ratio Convert t	o -> C Absolute		Data set New C Current data C Parform
Vortex-spigot distance Inlet diameter Vortex finder diameter Spigot diameter	3 .2 .167 .116	- Calibration factors	
Units of size	⊙m Cino	for d50 for the sharpness index for the flow split	1 1 1
Head of feed slurry 3 (• m	C feet .0	sity	
Index for variation of d50 w	vith density .5	Factor for slurry density in separati	on zone (<1) 0

FIGURA 10.19. Parámetros hidrociclón 1.





Para el segundo molino de bolas el modelo HFMI con los parámetros de la Figura 10.20 y para su hidrociclón asociado el modelo el CYCL con los de la Figura 10.21.

Net power drawn by m	nill charge k ⁱ	√ 400						
Parameters for ener	Parameters for energy-specific selection function:							
Energy-specific sele	ction functio	n at 1mm tonn	es/kWhr	.8				
			Zeta 1	.185				
			Zeta 2	312				
Parameters for brea	kage func	tion:						
Beta	3.723							
Gamma	.748							
Delta	0							
Phi at 5mm	.72							



yclone diameter .3 Size specification by • Ratio <- Convert	to -> C Ab	solute		Oata set
Vortex-spigot distance Inlet diameter Vortex finder diameter Spigot diameter	3 .2 .167 .116		Calibration factors	C Default
Units of size	(• m	C inch	for d50 for the sharpness inde for the flow split	1 x 1 1
Head of feed slurry		-Slurry viscos	ity	
3 • m	C feet	.0012		
Index for variation of d50 v	vith density .5		Factor for slurry density in separ	ation zone (<1) 0

FIGURA 10.21. Parámetros hidrociclón 2.

Tras realizar la modelización obtenemos el resumen de resultados que se muestra en la Figura 10.22 y un informe detallado en el Anexo I.



FIGURA 10.22. Resumen modelización circuito molienda.

Página 120 de 177





En él se puede apreciar que la masa permanece constante hasta el último hidrociclón donde se realiza una clasificación para separar las partículas menores a 38 micras que son perjudiciales para la etapa de flotación posterior. El % de metales también será el mismo a lo largo del proceso, ya que tan solo se está reduciendo el tamaño no concentrándose el mineral. La variación de tamaño en el proceso se puede ver en la Figura 10.23 pudiéndose apreciar el deseado d₈₀ de 100 micras en la salida final.



FIGURA 10.23. Distribución de tamaño de partícula circuito de molienda.

Nótese que la reducción de tamaño es progresiva, produciéndose en cada uno de los molinos diferenciales de tamaño de amplitud parecida entre la entrada y la salida, lo que nos da un diagnostico inmediato de la salud del circuito de molienda.

10.7.1. Modelización Preconcentración

Para la preconcentración usamos mesas de sacudisas con el esquema roughing – cleaning – scavenging, lo que nos permitirá aumentar la recuperación de mineral. Se parte de la distribución de tamaños que hemos obtenido en la etapa anterior. Fijamos un peso específico objetivo para la separación de 4 kg/dm³, correspondiente al zircón que es el de menor peso específico entre los metales objetivo. El resumen de la simulación se muestra en la Figura 10.24, el análisis completo se ofrece en el Anexo I. Se puede apreciar que un 47% de la masa se queda en el concentrado mientras que el 53 % restante pasa a las colas aumentando la ley de los minerales objetivo.







FIGURA 10.24. Resumen modelización preconcentración.

El circuito roughing – cleaning – scavenging además de aumentar la recuperación nos aporta una distribución de tamaños en la salida similar a la de la entrada como se puede apreciar en el gráfico de la Figura 10.25. En la Figura 10.26 se puede ver que esta situación no se da en las etapas intermedias.



FIGURA 10.25. Distribución de tamaños preconcentración.







FIGURA 10.26. Distribución de tamaños etapas intermedias preconcentración.





11. Análisis Económico



Con este análisis se pretende dar una primera aproximación del coste de la planta, además de poder saber cómo afectaría a la rentabilidad las fluctuaciones de los elementos sensibles en la operación como son el precio del producto final, la ley con la que entra el concentrado,...

En principio hemos partido de un escenario bastante pesimista en cuanto a la ley en tierras raras del yacimiento, un 4%, ya que aún no se ha realizado una campaña de sondeos adecuada, pero todos los indicios apuntan a que será mayor, del orden del 5,5% de media.

En cuanto al precio es previsible que no baje más de lo que ya está debido al moderado aumento de la demanda y al valor estratégico de estos metales. Aunque parece descartable una guerra de precios como la ocurrida en el 2011, si es probable pequeños repuntes como el ocurrido en 2014, lo que aumentaría enormemente la rentabilidad de la explotación. La línea de color verde de la Figura 11.1 demuestra que sin estos repuntes el precio sigue un moderado y constante crecimiento. En ningún momento de la historia han caído los precios por debajo de esta línea.



FIGURA 11.1. Evolución del precio de REE. (TRU Rare Earth Events & Conferences, 2016).

Los datos económicos están realizados para trabajar 350 días al año durante 16 horas diarias. Si se deseara un aumento de producción, tan solo sería necesario implementar un turno nocturno de trabajo. El hecho de no trabajar las 24 horas no supone una gran pérdida de productividad ya que los equipos están en el límite de tamaño inferior del mercado y trabajar las 24 horas no supondría adquirir máquinas más pequeñas ya que, o no las hay, o son parecidas en precio. Además, como veremos más adelante los costes de capital no son muy sensibles al beneficio económico.





Tanto los gastos como los ingresos y beneficios son antes de impuestos. En la Tabla 11.1 se recogen los principales elementos e instalaciones de la planta para determinar los costes de capital o inversión:

COSTES DE CAPITAL						
ITEMS	COSTE UNITARIO	COSTE				
Trituradora de mandibulas 80 x100 cm	1	385.000,00€	385.000,00€			
Tolvas de acero de 6 mm	1	18.900,00€	18.900,00€			
Muelles de hormigon armado	1	62.000,00€	62.000,00€			
Cinta transportadora de 600 mm	60	240,00€	14.400,00€			
Molino de barras 1500x 3000 mm	1	585.000,00€	585.000,00€			
Molino de bolas 3600 x 45000 mm	1	654.000,00€	654.000,00€			
Molinino de bolas 2100 x 3000 mm	1	528.000,00€	528.000,00€			
Hidrociclón de 500 mm	3	105.500,00€	316.500,00€			
Bomba de lodos 913 m3/h	4	98.900,00€	395.600,00€			
Mesa de sacudidas modelo S6 Daiwo o	27	67.200,00€	1.814.400,00€			
Celda de flotacion de 3 m3	24	28.200,00€	676.800,00€			
Bomba de lodos 913 m3/h	12	98.900,00€	1.186.800,00€			
Deposito para rectivos de 2000 l	5	5.500,00€	27.500,00€			
Tanque de 10 m3	3	24.900,00€	74.700,00€			
Bomba de lodos 913 m3/h	3	98.900,00€	296.700,00€			
Filtro fressa 50 m2 de superficie filtran	2	48.200,00€	96.400,00€			
Deposito acero inoxidable de 5000 l	2	8.000,00€	16.000,00€			
Horno rotatorio de 4m largo x 2m diam	1	235.500,00€	235.500,00€			
Tanque de 10 m3	2	24.900,00€	49.800,00€			
Bomba de lodos 913 m3/h	3	98.900,00€	296.700,00€			
Filtro fressa 50 m2 de superficie filtran	1	48.200,00€	48.200,00€			
Deposito acero inoxidable de 5000 l	1	8.000,00€	8.000,00€			
Mezcladores para extracción	96	29.200,00€	2.803.200,00€			
Tanque de 5 m3	4	15.300,00€	61.200,00€			
Deposito de 5000 l	4	8.000,00€	32.000,00€			
	SUBTOT	TAL EQUIPOS	10.683.300,00€			
Edificios, vestuarios, oficinas		50%	5.341.650,00€			
Servicios y accesos	12%	1.281.996,00€				
Subestación electrica y resto de instala	ciones electr	11%	1.175.163,00€			
Intrumentacón y control		8%	854.664,00€			
Tuberias, válvulas,		15%	1.602.495,00€			
Proyecto, permisos,		3%	267.082,50€			
Medio ambiente y Balsa para tailings		40%	4.273.320,00€			
TOTAL GASTOS DE CAPITAL 25 179 670 50 £						

TABLA 11.1. Costes de capital.





En las Tabla 11.2 observamos los costes operativos de la planta:

TABLA 11.2 Costes operativos.

COSTES DE OPERACIÓN							
COSTE DIARIO REACTIVOS							
ITEMS	ITEMS UNIDADES (kg) COSTE UNITARIO						
МОНА	204,8	9,00€	1.843,20€				
MIBC	96,0	4,82€	462,72€				
Sulfanato amonico	1.600,0	3,50€	5.600,00€				
DQ-4	1.536,0	8,25€	12.672,00€				
Aminas	204,8	9,50€	1.945,60€				
Almidón	1.472,0	0,10€	147,20€				
Ácido sulfúrico	1.280,0	0,44€	563,20€				
Ácido benzoico	185,6	9,30€	1.726,08€				
Alumbre de potasio	1.472,0	2,20€	3.238,40€				
Hidróxido sódico	245,8	0,48€	117,97€				
Ácido clohidrico	1.942,4	0,52€	1.010,05€				
Ácido nitrico	1.310,7	0,38€	498,07€				
ТВР	32,8	98,00€	3.211,26€				
Queroseno	0,4	0,35€	0,14€				
NaOCI	7,4	2,40€	17,69€				
Amoniaco	8,2	0,51€	4,18€				
		SUBTOTAL	33.057,77€				
COSTE DIARI	O PERSONAL						
	Horas	Precio Hora	Coste				
Operarios	416,0	19,50€	8.112,00€				
Encargados	32,0	21,20€	678,40€				
Ingenieros	32,0	28,40€	908,80€				
		SUBTOTAL	9.699,20€				
COSTE DIAF	IO ENERGIA	-					
ITEMS	UNIDADES kwh	COSTE UNITARIO	COSTE				
Conminucion	469.696,0	0,0920€	43.212,03€				
Preconcentración	332,8	0,0920€	30,62€				
Flotación	84.768,0	0,0920€	7.798,66€				
Lixiviación	48.6	0,0920€	4,47€				
	10,0						
Extracción	50,5	0,0920€	4,65€				
Extracción	50,5	0,0920€ SUBTOTAL	4,65€ 51.050,43€				
Extracción	50,5	0,0920€ SUBTOTAL	4,65€ 51.050,43€				

Los costes de los equipos y reactivos empleados se han tomado de los catálogos de los distintos fabricantes, de diferentes proyectos realizados a nivel mundial y de páginas como "CostMine" que dan estimaciones de los costes en diferentes operaciones mineras. Siguiendo los consejos de estas páginas, algunos de los costes de inversión (edificios, servicios, tuberías,...) se han dado en tanto por ciento de los costes de la maquinaria.

Los costes de personal están basados en el convenio colectivo de la industria química vigente en el 2016 en Galicia.

Los precios de las tierras raras han sido tomadas de Institute of Rare Earth Elements and Metals e.V. de Dusseldorf, en Mayo de 2016. Estos se detallan en el anexo II.





El precio de la electricidad es el vigente en Mayo de 2016 en España para clientes industriales. Los consumos están extraídos de los catálogos de los fabricantes.

Para realizar el estudio se ha tomado una tasa de descuento del 9,5 %, que es la que recomienda Goldman Sachs para operaciones mineras en Europa. Se ha optado por una inflación constante del 1 %. Tanto los gastos como los ingresos son antes de impuestos. Se ha determinado un periodo de vida útil de 20 años, reservando el año 21 para la restauración ambiental.

Para determinar los parámetros de rentabilidad se han tenido en cuenta los gastos procedentes de la mina, ya que los ingresos proceden del conjunto de las dos operaciones: minería y planta de beneficio. Para ello se han estimado sus costes comparándola con explotaciones de similar tamaño.

Al final del proceso se obtendrán 1232 Ton/año óxidos de cerio y 1008 Ton/año de lantano que se venderán a 3300 €/Ton, y 616 Ton/año de un producto mixto de Pr, Nd, Sm, Eu y Gd que se venderá a 55000 €/Ton. Todo ello n

En las Tablas 11.3 y 11.4 se calculan los principales indicadores económicos: flujos de caja, VAN, TIR, payBack.

		PLAN	NTA	MINA		
	Cator capital	Gatos operación			G Canital	G oporación
Año	Galos capital	G. Reactivos	G. Personal	G.Energia	G. Capitai	G. Operación
0	25.479.670,50€				11.000.000,00€	
1		11.570.220,39€	3.394.720,00€	17.867.649,14€		1.900.000,00€
2		11.685.922,59€	3.428.667,20€	18.046.325,63€		1.919.000,00€
3		11.802.781,82€	3.462.953,87€	18.226.788,89€		1.938.190,00€
4		11.920.809,64€	3.497.583,41€	18.409.056,78€		1.957.571,90€
5		12.040.017,73€	3.532.559,24€	18.593.147,34€		1.977.147,62€
6		12.160.417,91€	3.567.884,84€	18.779.078,82€		1.996.919,10€
7		12.282.022,09€	3.603.563,69€	18.966.869,61€		2.016.888,29€
8		12.404.842,31€	3.639.599,32€	19.156.538,30€		2.037.057,17€
9		12.528.890,74€	3.675.995,32€	19.348.103,68€		2.057.427,74€
10		12.654.179,64€	3.712.755,27€	19.541.584,72€		2.078.002,02€
11		12.780.721,44€	3.749.882,82€	19.737.000,57€		2.098.782,04€
12		12.908.528,65€	3.787.381,65€	19.934.370,57€		2.119.769,86€
13		13.037.613,94€	3.825.255,47€	20.133.714,28€		2.140.967,56€
14		13.167.990,08€	3.863.508,02€	20.335.051,42€		2.162.377,23€
15		13.299.669,98€	3.902.143,10€	20.538.401,94€		2.184.001,01€
16		13.432.666,68€	3.941.164,53€	20.743.785,96€		2.205.841,02€
17		13.566.993,35€	3.980.576,18€	20.951.223,82€		2.227.899,43€
18		13.702.663,28€	4.020.381,94€	21.160.736,05€		2.250.178,42€
19		13.839.689,91€	4.060.585,76€	21.372.343,41€		2.272.680,20€
20		13.978.086,81€	4.101.191,62€	21.586.066,85€		2.295.407,01€
21		- €	600.000,00€	100.000,00€		600.000,00€

TABLA 11.3 Y 11.4 Flujos de caja, VAN, TIR, PEY-BACK.





	Table Control	Total OPEX	Ventas				
Año	Total G, Capital		Produccion	Precio	Ingresos	Fjujo de caja	Flujo caja acum.
0	36.479.670,50€					- 36.479.670,50€	- 36.479.670,50€
1		34.732.589,53€	2240;616	3300;55000	41.272.000,00€	6.539.410,47€	- 29.940.260,03€
2		35.079.915,42€	2240;616	3300;55000	41.684.720,00€	6.604.804,58€	- 23.335.455,45€
3		35.430.714,58€	2240;616	3300;55000	42.101.567,20€	6.670.852,62€	- 16.664.602,83€
4		35.785.021,72€	2240;616	3300;55000	42.522.582,87€	6.737.561,15€	- 9.927.041,69€
5		36.142.871,94€	2240;616	3300;55000	42.947.808,70€	6.804.936,76€	- 3.122.104,93€
6		36.504.300,66€	2240;616	3300;55000	43.377.286,79€	6.872.986,13€	3.750.881,20€
7		36.869.343,67€	2240;616	3300;55000	43.811.059,66€	6.941.715,99€	10.692.597,19€
8		37.238.037,10€	2240;616	3300;55000	44.249.170,25€	7.011.133,15€	17.703.730,33€
9		37.610.417,48€	2240;616	3300;55000	44.691.661,95€	7.081.244,48€	24.784.974,81€
10		37.986.521,65€	2240;616	3300;55000	45.138.578,57€	7.152.056,92€	31.937.031,73€
11		38.366.386,87€	2240;616	3300;55000	45.589.964,36€	7.223.577,49€	
12		38.750.050,74€	2240;616	3300;55000	46.045.864,00€	7.295.813,27€	
13		39.137.551,24€	2240;616	3300;55000	46.506.322,64€	7.368.771,40€	
14		39.528.926,76€	2240;616	3300;55000	46.971.385,87€	7.442.459,11€	
15		39.924.216,02€	2240;616	3300;55000	47.441.099,73€	7.516.883,71€	
16		40.323.458,18€	2240;616	3300;55000	47.915.510,73€	7.592.052,54€	
17		40.726.692,77€	2240;616	3300;55000	48.394.665,83€	7.667.973,07€	
18		41.133.959,69€	2240;616	3300;55000	48.878.612,49€	7.744.652,80€	
19		41.545.299,29€	2240;616	3300;55000	49.367.398,62€	7.822.099,33€	
20		41.960.752,28€	2240;616	3300;55000	49.861.072,60€	7.900.320,32€	
21		1.300.000,00€			0	- 1.300.000,00€	
Tasa desc.	9,5%	Infacción	1%				

VAN	22.809.395,00€
TIR	18,13%
PAY-BACK	5,8 AÑOS

Como se puede observar el proyecto nos sale un valor actualizado neto (VAN) positivo de 22.809.395,0 € con lo que la inversión es muy recomendable, produciéndonos ganancias por encima de la rentabilidad exigida. En cuanto a la tasa interna de retorno (TIR) se sitúa en un 18,13%, superior al rendimiento mínimo aceptable situado en el 9,5% con lo que nos sale un proyecto muy rentable. El periodo de recuperación del capital invertido se sitúa en 5,8 años, un periodo bastante corto, con lo que la inversión resulta más aconsejable.

Pero, nos es necesario saber como afectaría la modificación de algunos parámetros más inestables (cómo por ejemplo el precio de venta) a su rentabilidad. Para ello realizamos el perceptivo análisis de sensibilidad, en el que estudiamos los cuatro elementos más sensibles:

- Costes de capital.
- Costes de producción.
- Variaciones en la ley del mineral.
- Fluctuaciones en el precio.





En la Figura 11.2 observamos la gráfica del análisis de sensibilidad para los cuatro factores anteriormente mencionados.



FIGURA 11.2. Variación del VAN en función de diferentes parámetros.

Apreciamos en dicho análisis que las desviaciones en los costes de capital y costes de operación son muy poco sensibles, con máximos de variación del VAN de entre 3,5 % y 4,5 % respectivamente. En cambio una variación del precio de los óxidos de tierras raras producidos, o en la ley del material que entra en la planta produce importantes variaciones del VAN y por consiguiente de la rentabilidad.

Aun así, una disminución del 3% en el precio (máxima caída esperable sin causas extrañas tales como guerras de precio, etc.) no causaría números rojos en la explotación. Esta situación se alcanzaría con una bajada en el precio del 6,5 % con respecto al actual. En la Figura 11.3 se pueden apreciar estos datos.







FIGURA 11.3. Variación de VAN con respecto al precio de venta.

En cambio una disminución tan solo de medio punto en la ley del mineral haría entrar en pérdidas a la explotación y consecuentemente, un ligero aumento dispararía las ganancias como se aprecia en la Figura 11.4.



FIGURA 11.4. Variación del VAN con respecto a la variación de la ley del mineral.





12. Medio Ambiente





En la obtención de tierras raras existen problemas ambientales, como en prácticamente todas las actividades humanas. Nuestra obligación será tenerlos controlados de una forma responsable, no dando prioridad únicamente a los aspectos económicos como ocurre en muchos países en vías de desarrollo (no conviene olvidar que aunque las explotaciones estén en países pobres los dueños de las mismas son de países ricos).

Durante todo el ciclo de la minería que procesa elementos de tierras raras, existe la posibilidad de efectos negativos sobre el medio ambiente, tanto en la extracción como en el beneficio y la eliminación de desechos. Cada una de estas etapas tiene problemas específicos. Se resumen en la Tabla 12.1.

Activity	Emission Source (s)	Primary Pollutants of Concern
Mining (aboveground and underground methods)	Overburden Waste Rock Sub-ore Stockpile • Ore Stockpile	Radiologicals Metals Mine Influenced Waters/Acid Mine Drainage/Alkaline or neutral mine drainage Dust and Associated Pollutants
Processing	 Grinding / Crushing 	Dust
	 Tailings Tailings Impoundment Liquid Waste from Processing 	 Radiologicals Metals Turbidity Organics Dust and Associated Pollutants
Recycling	 Collection 	 Transportation Pollutants
	 Dismantling and Separation Scrap Waste Landfill 	Dust and Associated Pollutants VOCs Metals Organics
	Processing	Dust and Associated Pollutants VOCs Dioxins Metals Organics

TABLA 12.1. Potenciales contaminantes en la minería y beneficio de REE. (EPA, 2012).

La mayoría de los elementos de tierras raras se extraen a través de la minería a cielo abierto, ya que están disponibles en pequeñas concentraciones, lo que aumenta la cantidad de material que es necesario extraer. La alteración de la superficie terrestre modifica los ecosistemas locales y produce una ocupación del suelo que interfiere con otras actividades.

Por otra parte, las minas son una fuente puntual de tres contaminantes principales: radionúclidos, polvo y metales pesados. Cada uno de estos contaminantes se escapa de diferentes maneras y tiene diferentes efectos perjudiciales sobre el medio ambiente, aunque todos ellos utilizan dos vectores de escape: el agua y el viento.

En el proceso de beneficio no solo tenemos el problema de las posibles sustancias peligrosas que acompañan a los minerales, sino que también se añaden cantidades importantes de químicos que hacen que el control y la gestión en esta etapa sean aún más necesarios. Estos químicos pueden dañar al medio ambiente introduciendo nuevos contaminantes o cambiando las condiciones del medio, por ejemplo modificando el pH o reaccionando con el medio y lixiviando nuevos elementos contaminantes.





Asimismo, la mayoría de las técnicas beneficio necesita altas cantidades de agua para la extracción, procesamiento y eliminación de residuos. Las aguas residuales de estos procesos pueden contaminar las fuentes de agua cercanas y agotar los suministros de agua dulce en la región que rodea la mina. Algunas minas, como la mina de Mountain Pass en el sur de California, han implementado tecnologías de reciclaje de las aguas residuales, lo que resulta en una enorme disminución en la demanda de agua y residuos líquidos (Molycorp, 2012).

La inadecuada gestión de los desechos de la minería de las tierras raras es sin duda el mayor problema ambiental al que se enfrenta esta industria. En general, los residuos se clasifican en dos tipos diferentes: tailing (colas o relaves) y stockpiles (roca estéril). Los relaves tienen el mayor potencial de daño, ya que tienden a estar compuesto de partículas finamente molidas, mientras que la roca estéril se compone de partículas más gruesas, que no son absorbidas en el agua y la tierra tan fácilmente.

Además de las pequeñas partículas en suspensión, las colas contienen las aguas residuales y los productos químicos de flotación y lixiviación acida. Los relaves se almacenan normalmente en embalses expuestos a la lluvia, lo que puede permitir que las sustancias tóxicas se escapen por fugas, si no están bien impermeabilizadas, o derrame durante períodos de fuertes lluvias, si las balsas no están bien dimensionadas o no se desvía adecuadamente la escorrentía. No obstante el riesgo mas grave es que colapse la presa, lo que permitiría a los residuos tóxicos inundar el área circundante. Aunque la composición exacta de las colas es específica de cada explotación, por lo general, contienen metales pesados, ácidos, fluoruros, sulfuros, y material radiactivo.

Las dos principales preocupaciones al determinar la mejor manera de gestionar los residuos es la prevención de la contaminación del agua y la generación de polvo.

Un cuerpo de agua puede estar contaminado de tres maneras diferentes, que pueden ocurrir en forma aislada o concurrente:

- Sedimentación, el proceso por el cual la erosión de las pilas de desechos y la escorrentía de las zonas próximas a los depósitos añaden capas de sedimentos en cuerpos de agua cercanos. Estos puede alterar la trayectoria y la forma de corrientes, reducir la luz disponible para las plantas acuáticas, y eliminar pequeños organismos, alterando así la cadena alimentaria.
- Acidificación del medio, por liberación de ácido de los residuos almacenados o por reacción de distintos contaminantes. Esto es perjudicial para la vida acuática, en particular para los peces, la mayoría de las cuales no pueden vivir por debajo de un pH de 5 o 6.
- Deposición de metales. Los minerales de tierras raras contienen pequeñas cantidades de metales: aluminio, zinc, magnesio, etc; que no es económicamente rentable recuperar debido a su baja concentración. Algunos de ellos pueden llegar a ser muy peligrosos. El flúor es otro contaminante peligroso que se encuentra muy frecuentemente en los residuos de estas explotaciones. El flúor es perjudicial para el medio ambiente, ya que se acumula en los organismos y puede dañar a los huesos de los animales que se alimentan de las plantas con una alta concentración del mismo. Algunos depósitos de tierras raras también incluyen mineral de asbesto, que es perjudicial para los sistemas respiratorios de los seres humanos y animales.





Los radionucleidos son otro gran problema. Casi todos los minerales de tierras raras contienen bajos niveles de los isótopos radiactivos que pueden llegar a concentrarse en desechos de la minería. Los radionucleidos se liberan en forma de polvo durante las labores mineras o de la de roca estéril expuesta a la intemperie. En ambos casos se escapa sobre todo por el aire aunque la radiación también puede filtrarse en el suelo y pasar a las fuentes cercanas de agua. Una vez entran en un ecosistema, se acumulan en las plantas y animales, pasando así a la cadena trófica. La contaminación por este motivo se ha convertido en un problema tal que la minería de monacita ha sido prohibida por China y Estados Unidos ha impuesto regulaciones estrictas (Schuler, Buchert, Liu, Stefanie y Merz, 2011).

El polvo es un problema particular para el tratamiento en seco de materiales con elementos radioactivos y requiere de medidas claras y adicionales, más allá de los requisitos normales de la protección de seguridad y salud. Sin embargo con una correcta gestión se puede reducir el problema al mínimo. Medidas en este sentido serian:

- El uso de la tecnología y la metodología adecuadas.
- Una adecuada formación y concienciación de los trabajadores.
- Un buen mantenimiento de las instalaciones.
- Un adecuado control de los vertidos.
- Una adecuada ventilación de los lugares cerrados y de almacenamiento.
- La vigilancia del lugar de trabajo y la evaluación de las dosis recibidas por los trabajadores,...

La Tabla 12.2 detalla algunos de los principales riesgos para el medio ambiente durante la extracción, beneficio y almacenamiento de desechos.

TABLA 12.2. Riesgos para el medio ambiente durante la extracción, beneficio y almacenamiento de REE. (MIT, 2016).

Risk	Affected compartments	Relevant toxic compounds
Overtopping of tailings dam	groundwater, surface water, soil	Water emissions:
Collapse of tailings dam by poor construction	groundwater, surface water, soil	radionuclides, mainly thorium and uranium;
Collapse of tailing dam by seismic event	groundwater, surface water, soil	heavy metals;acids;
Pipe leakage	groundwater, surface water, soil	• fluorides; Air emissions:
Ground of tailing pond not leak- proof	groundwater	 in most cases radionuclides, mainly
Waste rock stockpiles exposed to rainwater	groundwater, surface water, soil	thorium and uranium; • heavy metals;
Dusts from waste rock and tailings	air, soil	• HF, HCI, SO ₂ etc.
No site-rehabilitation after cease of mining operation	land-use, long-term contaminated land	
Processing without flue gas filters	air, soil	
Processing without waste water treatment	surface water	





En la Figura 12.1 se muestra en que momento del proceso de producción se generan los riegos ambientales en las explotaciones que trabajan con tierras raras y la gravedad de los mismos (según el tamaño de los rayos).



FIGURA 12.1. Riesgos en el procesamiento de REE. (Oko Institut e.V., 2011)

12.1. ELEMENTOS CONTAMINANTES

La minería y el procesamiento de las tierras raras utilizan una amplia gama de sustancias químicas y generan importantes cantidades de residuos. Además, los minerales contienen cantidades variables de impurezas tales como metales tóxicos no objetivo, flúor y radionucleidos que pueden ser liberados durante el procesamiento, en el transporte o almacenaje de residuos y que representan problemas de seguridad para los trabajadores y medio ambiente.

12.1.1. Emisiones Gaseosas

Durante el procesamiento de las tierras raras se produce un gran consumo de energía lo que da lugar a una generación importante de CO_2 como consecuencia del consumo de combustibles fósiles. Además, en los procesos que requieren tostación en horno se generan gases muy perjudiciales para el medio ambiente si no son tratados adecuadamente. Por ejemplo, el tratamiento en Bayan Obo ha dado lugar a la liberación de gases de fluoruro, y desechos que contienen HF y SO2 (Schüler et al., 2011).





12.1.2. Productos Químicos Peligrosos

Durante el beneficio de las REE se añaden cantidades importantes de productos químicos, sobre todo ácidos y bases fuertes. Gran parte de ellos acaban en las balsas de residuos. Sin embargo, hay que reseñar que cada vez se optimizan más los consumos de estos compuestos, no tanto por razones ambientales como por su, en muchos casos, elevado precio.

12.1.3 Metales Pesados

En los minerales, en diferentes porcentajes según sea su composición, junto con los metales de las tierras raras aparecen otros metales como el Zn, el Cr, el Al, el Ar,... Estos se liberan durante el beneficio y son enviados a las balsas de desechos, ya que su recuperación es poco rentable y difícil. Además de por su toxicidad, su peligro aumenta por no ser ni química ni biológicamente biodegradables y ser acumulativos en los tejidos de los seres vivos, aumentando su concentración con la cadena trófica.

12.1.4. Tierras Raras

Los metales de tierras están considerados como no tóxicos o de muy baja toxicidad por lo que no presentan una preocupación. No obstante existen unas concentraciones límites en el cuerpo humano aconsejadas, que se detallan en la Tabla 12.3.

	Liver ^a	Ovary ^a	Skin ^a	Urine ^a 24 h (µg)	Lymph- nodes ^b	Cerebrospinal- fluid ^b
La	0.08	0.002	0.072	0.28 - 0.71	61.4 ± 8.8	$\textbf{0.1} \pm \textbf{0.06}$
Ce	0.08	0.006	-	36	158.3 ± 58	1.6 ± 0.08
Nđ	-	-	-	-	51 ± 10.4	0.1 ± 0.06
Sm	-	-	0.07	-	9.8 ± 3.5	0.1 ± 0.06
Eu	-	-	-	-	61.4 ± 8.8	0.1 ± 0.06
Gđ	-	-	-	-	-	-
Тb	-	-	-	1.6 ± 8.8	0.034 ± 0.03	-
Yb	-	-	-	-	5.7 ± 2.4	$\textbf{0.015} \pm \textbf{0.05}$

TABLA 12.3. Concentraciones de tierras raras en los tejidos y fluidos humanos, (Redling 2006).

En cuanto a las plantas, las concentraciones elevadas de REE pueden provocar reacciones tóxicas y efecto negativo (Tyler 2004). Sin embargo, hay importantes estudios que afirman que en pequeñas cantidades pueden tener efectos beneficiosos para la producción y el crecimiento de las plantas. El lantano y el cerio se han utilizado como fertilizantes en la producción de plantas en China (Xiong 1995, Zhang et al. 2001).

12.1.5. Radionucleidos

Los radionucleidos están presentes de forma natural en todos los materiales de la Tierra. Incluyen:





- Radionucleidos primigenios, presente desde la formación de la Tierra, tales como 40K, 238U, 235U y 232Th
- Productos de la desintegración radiactiva de los radionucleidos primigenios.
 La cadena de desintegración de 238 U se muestra en la Figura 12.2.



FIGURA 12.2. Serie del uranio 238. (Instituto Nacional de Seguridad e Higiene el Trabajo).

• Radionucleidos cosmogénicos tales como 14C, 7Be y 3H. Estos se forman debido a las interacciones de los isótopos estables con los rayos cósmicos. No son motivo de preocupación.

Las actividades en las que estén presentes materiales con concentraciones de fondo de radionucleidos naturales, están exentos de los reglamentos de protección radiológica de la UE (Normas Básicas de Seguridad 2013), para evitar la necesidad de regular el uso de prácticamente todos los materiales en la Tierra. Sin embargo, sí estarán bajo estas normas aquellas actividades de minería o procesamiento mineral (y otras actividades especificadas) cuando el material contiene más de 1 Bq g-1 de los radionucleidos de 238U o series de desintegración del 232Th, o 10 Bq g⁻¹ 40K.

Norra Karr en Suecia es un ejemplo de un cuerpo de mineral de tierras raras con el fondo de la radiactividad que está exento de las normas básicas de seguridad, mientras que el contenido de uranio del mineral Kvanefjeld, Groenlandia, es suficiente para que este bajo la norma.

Los niveles de torio y uranio en los depósitos de tierras raras dependen del tipo de mineral y del lugar donde aparecen, incluso dentro de una misma zona, pero generalmente exceden la mediana de los valores para el suelo en hasta 200 veces en el caso del torio y hasta 30 veces en el caso del uranio. La monacita tiene la mayor cantidad de torio, mientras que la bastnasita (la mayor fuente comercial de tierras raras) contiene concentraciones relativamente bajas de ambos.



Esto hecho se puede apreciar en el yacimiento del estudio, ya que la facies Galiñeiro, que es la que se pretende explotar, no posee uranio en su interior y torio en muy bajas cantidades, sin embargo, la facies Radioactiva contiene cantidades apreciables, sobre todo de torio. En todo caso, como los minerales de tierras raras no están exentos de elementos radiactivos, existe la necesidad de manejar los materiales, procesos y desechos de acuerdo las Normas Básicas de Seguridad de la UE (2013). Esto significa que este tipo de industrias serán gestionadas dentro del mismo marco reglamentario bajo el epígrafe de "otras prácticas". La definición de una "práctica" es: una actividad humana que puede aumentar la exposición de las personas a la radiación de una fuente de radiación y se gestiona como una situación de exposición planificada.

Los desechos que contienen radionucleidos se gestionan de diferente forma según su radioactividad y longevidad. En la gráfica de la Figura 12.3 se muestra las diferentes categorías y la forma de gestionarse. El área "NORM", sombreada en amarillo, es la referida a la transformación de REE.



FIGURA 12.3. Clasificación de los residuos radiactivos. (Geological Survey of Finland, 2014).





Las regulaciones relacionadas con la eliminación de residuos "NORM", puede variar entre los estados miembros de la UE. El sistema que se aplica en el Reino Unido sirve de inspiración para todos ellos, y se basa en el análisis de escenarios con un límite de dosis de 0,3 mSv a⁻¹.

La IAEA, Agencia Internacional de la Energía Atómica, también recomienda un 0,3 mSv a-1 como límite de dosis para la eliminación de los desechos de la minería, incluyendo la minería de U y Th (IAEA, 2002). En la Figura 12.4 se pueden apreciar distintas formas de eliminación que permite la norma según su nivel de radiación.



FIGURA 12.4. Restricciones del Reino Unido para la eliminación de residuos con componentes radioactivos. (Geological Survey of Finland, 2014).

En función de las dosis recibidas por los trabajadores en las minas de tierras raras y plantas de procesamiento, los empleados son clasificados y tratados de diferente forma. Para ello se clasifican en cuatro bandas en base a las posibles dosis recibidas como se ve en la Tabla 12.4. A cada banda se le hace un seguimiento específico, con diferentes criterios de trabajo y protección en seguridad y salud. Un método bastante empleado es la rotación de los trabajadores que impida llegar a los niveles permitidos de radiación.



Band	Regulation requirement	Effective dose (mSv a ⁻¹⁾		
		Normal scenario	Unlikely scenario	
Band 1	No regulation necessary	<1	<6	
Band 2	Lower level of regulation	1-6	6-20	
Band 3	Higher level of regulation	6-20	20-50	
Band 4	Process not permitted	>20	>50	

TABLA12.4. Separación de los trabajadores según posible radiación. (IAEA Safety Guide 2002)

A nivel mundial y que abarque el proceso de una forma global, tan solo se ha realizado un estudio de la radiación producida en las instalaciones de tratamiento de REE, realizado por la AIEA. Pero a pesar de estar fechado en el 2011 utiliza datos del año 1993, lo que da una idea de la poca transparencia que hay en el tema. En el estudio se revisa las dosis recibidas por los trabajadores de las plantas de procesamiento en Brasil, Francia, India, Malasia y los EE.UU apreciándose que la dosis anual para un trabajador excedió la dosis máxima permitida (durante el trabajo regulado) en 20 mSv a⁻¹ en varios casos (IAEA, 2011). Las dosis más altas se asociaron con el trabajo con monacita, en las áreas de almacenamiento de minerales o cerca de circuitos de eliminación. Las dosis recibidas son dependientes de la radiactividad de los minerales procesados, así como los procesos industriales implicados, pero es evidente que las buenas prácticas pueden reducir estas dosis.

12.2. MARCO REGULATORIO

Tener un marco regulatorio adecuado es la mejor medida para el desarrollo de la industria de REE, pese a lo que pueda parecer. Con una legislación y una vigilancia efectiva las empresas:

- Se ven obligadas a invertir e investigar en nuevos procesos que repercutirán en una mejora en sus productos e instalaciones.
- Se evitarán problemas de seguridad y salud para sus empleados y la población cercana. Por ejemplo, se ha encontrado una relación significativa entre la inhalación de polvo de torio y el cáncer de pulmón en un estudio a 20 años de los mineros de Bayan Obo, China (Chen et al., 2006), o en dos plantas de procesamiento de REE y su balsa de residuos en Brasil que contaminaron con Th y sus productos de desintegración a la población cercana (Lauria y Rocheda, 2005). En ambos casos la legislación era muy laxa.
- Se evitarán impactos medioambientales significativos evitando costosos procesos de remediación posteriores. Por ejemplo, el costo estimado de la remediación de la planta de Mitsubishi en Bukit Merah, Malasia es 100 millones de dólares (Bradsher, 2011).





La principal legislación medioambiental europea que es relevante para la minería de las tierras raras se muestra al completo en el Anexo III y se resume en la Figura 12.5.



FIGURA 12.5. Legislación ambiental referida a la minería y el beneficio (EURARE, 2013).

De forma similar, se muestra la principal legislación medioambiental de la UE para el procesamiento de minerales de REE en la Figura 12.6.



FIGURA 12.6. Legislación ambiental referida a la industria de REE (EURARE, 2013).



Esta legislación se complementa con las Normas Básicas de Seguridad del 2013: Directiva del Consejo 2013/59 / Euratom de 5 de diciembre 2013 por el que se establecen las normas básicas de seguridad para la protección contra los peligros derivados de la exposición a la radiación ionizante, y se derogan las Directivas 89/618 / Euratom, 90/641 / Euratom, 96/29 / Euratom, 97 / 43 / Euratom y 2003/122 / Euratom. Diario Oficial de la Unión Europea vol 57, L13).

Además de toda esta normativa, en Europa hay que tener en cuenta la "mejor técnica disponible" (MTD) que dan lugar a los documentos BREF definidos en la Directiva sobre emisiones industriales (2010/75/UE). Esto implica que en cualquier proceso industrial las empresas están obligadas a promover en sus instalaciones la técnica medioambientalmente más adecuada. Así, la UE promueve la buena práctica ambiental. Estos documentos se escriben a través de un intercambio de información con los interesados en los procesos existentes en una industria dada. Las técnicas que son más eficaces para alcanzar un alto nivel de protección del medio ambiente en su conjunto son seleccionados mediante un procedimiento de comité y deben constituir la referencia para el establecimiento de las condiciones normativas dentro de la industria en cuestión. Cada documento BREF debe ser revisado y actualizado al menos cada 8 años para impulsar mejoras en el desempeño ambiental.

Actualmente hay dos documentos BREF relevantes para las industrias de minería y procesamiento de REE:

- Gestión de relaves y escombreras (EC, 2009). Proporciona conclusiones sobre la mejor técnica disponible genéricas que son relevantes en todo el sector. Se consideran MTD para:
 - Reducir la cantidad de residuos.
 - Maximizar la reutilización del material de desecho.
 - Acondicionar las escombreras y roca estéril dentro del proceso para minimizar los riesgos ambientales o de seguridad.
 - Aplicar la gestión del ciclo de vida.
 - Reducir el consumo de reactivos.
 - Prevenir la erosión por agua.
 - Evitar la formación de polvo.
 - Realizar un balance de agua y utilizar los resultados para desarrollar un plan de gestión del agua.
 - Aplicar una gestión de agua.
 - Monitorear el agua subterránea alrededor de todas las colas y las áreas de residuos de roca.
 - En términos de emisiones al agua:
 - Reutilización del agua de proceso.
 - Mezclar con otros efluentes que contienen metales disueltos de manera que los residuos finamente molidos pueden absorber los metales disueltos (alternativa favorable a la floculación).
 - Instalación de estanques de sedimentación para capturar finos erosionados.
 - Eliminar los sólidos en suspensión y metales disueltos antes de la descarga del efluente en los cursos de agua.
 - Neutralizar efluentes alcalinos con ácido sulfúrico o dióxido de carbono.





- Eliminar el arsénico de los efluentes mineros por la adición de sales férricas.
- > Aplicar sistemas para la neutralización de efluentes ácidos.
- Industrias metálicas no ferrosas (EC, 2013) que hace hincapié en la importancia de la reutilización, el reciclado y la recuperación.

Hay que destacar que las cuestiones específicas relacionadas con la gestión de los residuos mineros de tierras raras no se tratan en ninguna BREF ya que esta minería no tiene tradición en Europa. La próxima actualización de esta BREF incluirá la extracción de uranio y por lo tanto se espera una MTD para minimizar las emisiones de radionucleidos y la exposición radiológica de los trabajadores. A pesar de la evolución de la minería REE Europea no es probable que sea suficientemente avanzada como para contribuir a las conclusiones sobre las MTD en esta actualización, pero si a ser incluidas como técnicas emergentes.

12.3. POTENCIALIDADES MEDIOAMBIENTALES DE LA PLANTA GALIÑEIRO

El principal potencial medioambiental del Yacimiento Galiñeiro es su propia composición mineralógica. Como hemos podido apreciar en su composición química, no se detectan concentraciones apreciables de torio y uranio en la bastnasita del yacimiento, que es la que procesamos. Sin embargo sí están presentes estos materiales radioactivos en pequeñas cantidades en la monacita, que no se beneficiará en Galicia, y en cantidades apreciables en otros minerales del yacimiento como en el parasite o la torita, pero estos aparecen en muy pequeña proporción en el conjunto de la masa mineralizada y además no se procesan para obtener los elementos de tierras raras, lo que hace que no se libere el torio y el uranio y sean menos perjudiciales y más fáciles de manejar.

En cuanto a los metales pesados no se detectan cantidades apreciables de mercurio plomo u otros de los más peligrosos. Las cantidades de arsénico son muy bajas. Por todo ello se podría decir que para este yacimiento los metales pesados son un problema menor.

El polvo en la planta se controlará perfectamente utilizado la tecnología y los sistemas adecuados. Fuera de ella, al ser Galicia una zona muy húmeda no es presumible que se forme polvo fácilmente. Por esta situación meteorológica el consumo de agua no será un problema, pero si su posible contaminación. Por ello se reutilizará al máximo el agua empleada, se monitorizaran las zonas sensibles y se construirán balsas de decantación que recojan las partículas en suspensión en el agua.

Si es cierto que la ocupación del suelo produce una alteración en el ecosistema existente, pero esta no es muy amplia. Además en la zona ya existen explotaciones mineras de roca ornamental que están socialmente aceptadas, siempre y cuando se cumpla con la recuperación paisajística que obliga la ley. Las balsas de desechos o "tailing" son los elementos más preocupantes en este sentido, pero como se puede demostrar en la que tiene la multinacional Alcoa en San Cibrian (Lugo), si están bien gestionadas no existen problemas.

Pero, sin duda, lo que aporta mayor tranquilidad con respecto al medio ambiente es la restrictiva legislación, y la vigilancia efectiva de la misma que se realiza en España. Además, para mayor tranquilidad existe el respaldo de la Unión Europea que obliga y sanciona en caso de incumplimiento a los países miembros.




12. Conclusiones





Los estudios geológicos realizados hasta la fecha manifiestan que el Yacimiento Galiñeiro es de una riqueza adecuada para su explotación. Sin embargo estos se muestran escasos para decidirse a realizar una inversión tan importante. Por ello es necesario llevar a cabo una campaña adecuada de sondeos que confirmen las leyes de los minerales y determinen las zonas preferentes a explotar.

Si las leyes en tierras raras se sitúan entre el 4,5% y el 6% según todo hace indicar, la explotación sería extremadamente rentable para los inversores, como muestran todos los indicadores económicos. Aunque la inversión inicial es alta, situándose en torno a los 36 millones y medio de euros, el periodo de retorno es aceptable con 5,8 años. En cuanto a los riesgos no parece posible que los precios bajen mucho más de lo actual, ya que se sitúan en la línea de moderado crecimiento de los periodos anteriores y posteriores a la crisis del 2011 y la demanda se prevé creciente.

Social y económicamente para la comarca será un proyecto muy positivo, creándose entorno a los 120 puestos de trabajo y el doble entre indirectos e inducidos. Se generará una importante actividad económica entorno a la industria auxiliar y sector servicios que prestará asistencia a las instalaciones.

Técnicamente la planta de beneficio es viable, ya que todas las máquinas y técnicas que se pretenden emplear han sido contrastadas en diferentes explotaciones en el mundo. Una de las mayores ventajas de este yacimiento es la simplicidad de la ganga que propicia que los procesos no sean demasiado complejos y caros.

Además de la simplicidad en el tratamiento, la ganga nos da otra gran ventaja medioambiental con respecto a otros yacimientos ya que no posee uranio y es muy baja en torio. Esto evita de raíz el mayor problema medioambiental como son los radionucleidos. Una adecuada gestión junto con una vigilancia efectiva evitarán el resto de los problemas. Asimismo, al estar la mina dentro del territorio de la Unión Europea se tiene la garantía de unas leyes muy restrictivas en materia ambiental.

Sin embargo es necesario realizar una campaña informativa explicando adecuadamente el proyecto a la población, que evite el rechazo que se pueda dar por desinformación o información sesgada de otros colectivos, como puedan ser grupos ecologistas que ya en el año 2013 demostraron su frontal desacuerdo con el proyecto. No se trata de cuartar la libertad de oponerse de nadie sino de confrontar ideas de una forma seria y con criterios científicos, observando los pros y los contras de cada situación.

Otro elemento favorable a la explotación del yacimiento es que la Unión Europea ha declarado a las tierras raras como minerales estratégicos. Esto significa que estas materias primas tienen riesgos de escasez de oferta y su impacto en la economía es mayor en comparación con la mayoría de las otras materias primas. Por ello, la Unión Europea promueve y fomenta todas las iniciativas que se refieren a la industria de las tierras raras lo que podría dar lugar a importantes beneficios como son: obtención de créditos blandos del Banco Europeo de Inversiones, mayor agilidad en los trámites, etc.

Por todo ello se considera que la Planta de Beneficio de Tierras Raras del Monte Galiñeiro es un proyecto viable e interesante desde el punto de vista técnico, económico, social y medioambiental.





Referencias y Bibliografía





<u>LIBROS</u>

- Castor, S. B., & Hedrick, J. B. (2006). Rare earth elements. Industrial minerals volume, 7th edition: Society for mining, metallurgy, and exploration, Littleton, Colorado, 769-792.
- Gupta, C. K. (2006). Chemical metallurgy: principles and practice. John Wiley & Sons.
- King, R. P. (2012). Modeling and simulation of mineral processing systems. Elsevier.
- Krishnamurthy, N., & Gupta, C. K. (2004). Extractive metallurgy of rare earths. CRC press.
- Lucas, J., Lucas, P., Le Mercier, T., Rollat, A., & Davenport, W. G. (2014). Rare Earths: Science, Technology, Production and Use. Elsevier.
- Napier-Munn, T., & Wills, B. A. (2006). Wills' mineral processing technology: An introduction to the practical aspects of ore treatment and mineral recovery.
 Elsevier.
- Rare Earth Elements. Proceedings of the 52nd conference of metallurgists (com), hosting by materials science technology conference (ms&t) october 27 to 31, 2013, Montréal, Québec, Canada.
- Radiation Protection and NORM Residue Management in the Production of Rare earths from Thorium Containing Mineral. IAEA (International Atomic Energy Agency).
- Srdjan, M. B. (2007). Handbook of Flotation Reagents Chemistry, Theory and Practice: Flotation of Sulfide Ores. Elsevier Science.
- Zhang, J., Zhao, B., & Schreiner, B. (2016). Rare Earth Beneficiation and Hydrometallurgical Processing. In Separation Hydrometallurgy of Rare Earth Elements (pp. 19-54). Springer International Publishing.

ARTÍCULOS.

- Atalay, U., & Oezbayoglu, G. (1995). Beneficiation of Beylikahir complex rare earth deposit of Turkey. FIZYKOCHEMICZNE PROBLEMY MINERALURGII, 19-30.
- Baroch, C. J. (1958). Processing of California bastnasite ore.
- Breakthrough in Beneficiation for Ngualla Rare Earth Project. ASX Release Noviembre 2012.
- Corretge, L. G., González-Montero, P., & Suárez, O. (1992). Sobre la presencia de batnaesita y su papel en la evolución geoquímica del Complejo Alcalino del Galiñeiro (Galicia, España). Geogaceta, 12, 16-19.
- Elin Tranvik, 2014. Using Flotation to Recover Monazite from a Zircon Reject Stream at Namakwa Sands, South Africa.
- Fernández, R. D., Catalán, J. R. M., & Gómez, J. A. (2006). Plegamiento recumbente en la Serra do Galiñeiro (Pontevedra, NO España). Geogaceta, (40), 3-6.
- Guia del análisis costes-beneficios (Fondos de los proyectos de inversión). Unidad responsable de la evaluación DG Política Regional Comisión Europea. 2003.



- Humsa, T. Z., & Srivastava, R. K. (2015). Impact of Rare Earth Mining and Processing on Soil and Water Environment at Chavara, Kollam, Kerala: A Case Study. Procedia Earth and Planetary Science, 11, 566-581.
- Keith-Roach, M., Grundfelt, B., Magistrati, P., Aggelatou, V., Olivieri, N., & Ferrari,
 A. Past experience of environmental, health and safety issues in REE mining and processing industries and an evaluation of related EU and international standards and regulations.
- Keith-Roach, M., Grundfelt, B., Hoglund, L. O., Kousa, A., Pohjolainen, E., Magistrati, P., ... & NicoloOlivieri, A. F. (2015). ENVIRONMENTAL LEGISLATION AND BEST PRACTICE IN THE EMERGING EUROPEAN RARE EARTH ELEMENT INDUSTRY. Rare Earths Industry: Technological, Economic, and Environmental Implications, 279.NTP 728: Exposición laboral a radiación natural. Instituto Nacional de seguridad e Higiene en el Trabajo.
- Floor, P., Corretge, G., & Montero, P. The Ordovician Galiñeiro peralkaline gneiss complex, Vigo, NW Spain.
- Habashi, F. (2013). Extractive metallurgy of rare earths. Canadian Metallurgical Quarterly, 52(3), 224-233.Rare Earth Elements. Stephen B. Castor and James B. Hedrick.
- Li, L., & Yang, X. (2014). China's rare earth ore deposits and beneficiation techniques. In European Rare Earth Resource Conference.
- Lopez Cano. (2014). El exploxivo fuente de energía sostenible. Foro de desarrollo minero sostenible.
- Montero, P., Floor, P., & Corretge, G. (1998). The accumulation of rare-earth and high-field-strength elements in peralkaline granitic rocks: the Galiñeiro orthogneissic complex, northwestern Spain. Canadian Mineralogist, 36, 683-700.
- Mónica Arias, 2014. Proyecto de Investigación del P.I. Galiñeiro. UMBONO Capital.
- Nduwa Mushidi, J. (2016). Surface chemistry and flotation behavior of monazite, apatite, ilmenite, quartz, rutile, and zircon using octanohydroxamic acid collector (Doctoral dissertation, Colorado School of Mines. Arthur Lakes Library).
- Pierre-Alain Wülser, John Foden. Diciembre 2008. Contribution of heavy mineral studies to uranium exploration and metallogenesis in the North Flinders Ranges.
- Puche, R. S., Cascales, C., Porcher, P., & Maestro, P. (2000). Tierras raras: materiales avanzados. In Anales de la Real Sociedad Española de Química (pp. 11-260.
- Schriner, D. (2016). Advanced beneficiation of bastnaesite ore through centrifugal concentration and froth flotation (Doctoral dissertation, Colorado School of Mines. Arthur Lakes Library).
- Ren, J., Song, S., Lopez-Valdivieso, A., & Lu, S. (2000). Selective flotation of bastnaesite from monazite in rare earth concentrates using potassium alum as depressant. International Journal of Mineral Processing, 59(3), 237-245.
- Routray, S., Laxmi, T., & Rao, R. B. (2013). Alternate Approaches to Recover Zircon Mineral Sand from Beach Alluvial Placer Deposits and Badlands Topography for Industrial Applications. International Journal of Material and Mechanical Engineering, 2(4), 80-90.



- Salager, J. L., & Forgiarini de Guedez, A. (2007). Fundamentos de Flotación. Universidad de los Andes. Venezuela. Pág, 3.
- Schüler, D., Buchert, M., Liu, R., Dittrich, S., & Merz, C. (2011). Study on Rare Earths and their Recycling, Öko-Institut e. V., Darmstadt.
- Thompson, W., Lombard, A., Santiago, E., & Singh, A. (2012). Mineralogical studies in assisting beneficiation of rare earth element minerals from carbonatite deposits. In Proceedings of the 10th International Congress for Applied Mineralogy (ICAM) (pp. 665-672). Springer Berlin Heidelberg.
- Xie, F., Zhang, T. A., Dreisinger, D., & Doyle, F. (2014). A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions. Minerals Engineering, 56, 10-28.
- Zhang, X., Du, H., Wang, X., & Miller, J. D. (2014). Surface chemistry aspects of bastnaesite flotation with octyl hydroxamate. International Journal of Mineral Processing, 133, 29-38.

PÁGINAS WEB

- http://www.galiciamaxica.eu
- http://www.chancadoras.org
- http://www.elmundo.es
- http://www.ec.europa.eu/enterprise/policies/raw-materials/critical/index_en.htm
- http://www.eurare.eu
- http://www.geology.com
- http://www.institut-seltene-erden.org/es
- http://www.lavozdegalicia.es/noticia/vigo/2012/10/27
- http://www.Metaltech.com
- http://www.MiningPress.com
- http://www.mit.edu
- http://www.molycorp.com
- http://www.Monográficas.com. Manual de molienda y clasificación de minerales
- http://www.Mymierals.com
- http://www.pitandquarry.com
- http://www.Procesaminerales.blogspot
- http://www.profesionalesdemineria.blogspot.com.
- http://www. 911 Metallurgist.com
- http://www. MineralUK.com
- http://www.USGS.org. Servicio Geológico de los Estados Unidos
- http://www.sitioandino.com
- http://www.wikipedia.org

CATÁLOGOS

- Advanced mineral processing, S.L.
- AMP. Advanced Mineral Processing S.L.
- Daiwo Machinery.





- Henan Hongji Mine Machinery CO.
- METSO Minerals.
- Strommasina Corp.
- Star Trace Private Ltd.
- TEFSA. Técnicas de filtración.
- TUSA. Transpoertes universals S.A.

<u>OTROS</u>

- Catastro Minero.
- Magna 50_261. Instituto Geológico y Minero de España.
- SITGA. Información Xeogáfica de Galicia.

PROGRAMAS INFORMÁTICOS

- Microsoft Office.
- MODSIM. Modular simulator for ore dressing plants.





Anexo I: Informes MODSIM

Página 152 de 177





UNIT EQUIPMENT DATA SHEET - JAW CRUSHER

Unit number 1 Job name: Trituracion	MODSIM	model name	JAW1
Tonnage to be processed	40.00	tons per	hour
Open-side setting 6.000	cms		

Size distribution in feed

Size	% passing
Size cms 84.0 59.5 42.0 29.7 21.0 14.9 10.5 7.44	<pre>% passing 99.849 98.625 94.091 84.525 70.792 55.608 41.472 29.778</pre>
5.25 3.72	20.801 14.263
2.63 1.86	9.649 6.475
1.31	4.324
0.929 0.657	2.872 1.908
0.465 0.328	1.259
0.320 0.232	0.549
0.164 0.116	0.364 0.242
0.821E-01	0.162
0.581E-01 0.411E-01	0.108
0.290E-01	0.048
0.00	0.000

Top size in feed is approximately 63.14 cms

Specify crusher size to accommodate this..... "Fall through" material in feed 23.92 percent. Scalping of the feed is recommended.





Size % passing cms 84.0 100.000 59.5 100.000 42.0 29.7 21.0 100.000 100.000 100.000 14.9 99.891 10.5 7.44 5.25 3.72 98.421 91.978 78.438 60.664 2.63 1.86 1.31 0.929 43.307 32.395 24.360 18.050 0.657 13.233 0.465 0.328 9.626 6.963 5.017 0.232 0.164 3.604 0.116 0.821E-01 2.584 1.849 0.581E-01 1.322 0.411E-01 0.945 0.675 0.290E-01 0.00 0.000

Impact work index of the material is 22.19 kWhr/ton 80% passing size in feed is 262.87 mms. 80% passing size in product is 54.32 mms. Estimated power requirements 20.8 kW

Tritu	racion								
Stream	Sol	id	Water	%	Yield	Rec.	Grade	Rec.	Grade
number	flo	w	flow s	olids	of	of	of	of	of
	ton	ne⁄hr	kg∕s		Solids	Gnei	Gnei	Bast	Bast
1	40.0	0	0.00	100.00	100.00	100.00	96.00	100.00	4.01
2	40.0	0	0.00	100.00	100.00	100.00	96.00	100.00	4.01
Rec. of Ce 100.00 100.00	Grade of Ce 1.80 1.80	Rec. of La 100.00 100.00	Grade of La 1.47 1.47	Rec. of Nd 100.00 100.00	Grade of Nd) 0.5) 0.5	Rec. of Pr 6 100.0 6 100.0	Grad of Pr 10 0. 10 0.	e 18 18	





LIBERATION SPECTRA

Stream G-class	number 1 Fractional distribution	Cumulative recovery of	Cumulative grade of	Cumulative recovery of	Cumulative grade of
1 2 3	0.7201 0.2480 0.0320	mineral 1 75.00 100.00 100.00	mineral 1 100.00 99.17 95.99	mineral 2 0.00 20.12 100.00	mineral 2 0.00 0.83 4.01
Stream G-class	number 2 Fractional distribution	Cumulative recovery of	Cumulative grade of	Cumulative recovery of	Cumulative grade of
1 2 3	0.7201 0.2480 0.0320	mineral 1 75.00 100.00 100.00	mineral 1 100.00 99.17 95.99	mineral 2 0.00 20.12 100.00	mineral 2 0.00 0.83 4.01



I



UNIT EQUIPMENT DATA SHEET - BALL MILL

Unit number 1 Job name: Molienda	MODSIM model name MILL
PARAMETERS:	ction
Parameters for breakage fun	3.723
Beta:	0.748
Gamma:	0.000
Delta:	0.720
Phi at 5mm:	0.720
Phi at top size:	0.720
Parameters for selection fu	nction
S1	0.399 1/min
Alpha:	0.500
Mu:	10.000 mm
Lambda:	2.513
Residence time:	5.00 min
Calculated tonnage through m	ill 40.00 tons∕hr.
Calculated hold up in mill	3.33 tons

Size distrib	ution in FEED
Size	% passing
8.42	99.849
5.94	98.625
4.21	94.091
2.97	84.525
2.11	70.792
1.48	55.608
1.05 0.742 0.526 0.371 0.263 0.186 0.131	41.472 29.778 20.801 14.263 9.649 6.475 4.324 2024
0.929E-01 0.657E-01 0.328E-01 0.232E-01 0.164E-01 0.116E-01 0.821E-02 0.581E-02	2.072 1.908 1.259 0.837 0.549 0.364 0.242 0.162 0.108
0.411E-02	0.072
0.290E-02	0.048
0.00	0.000





Size distribu Size * mms 8.42	ation in PRODU (passing 99.964	СТ		
4.21 2.97 2.11 1.48	98.671 96.183 91.811 85.676			
1.05 0.742 0.526 0.371 0.263	78.268 70.205 61.997 54.022 46.518			
0.186 0.131 0.929E-01 0.657E-01	39.628 33.415 27.916 23.111 19.971			
0.485E-01 0.328E-01 0.232E-01 0.164E-01 0.116E-01	15.458 12.501 10.048 8.032			
0.821E-02 0.581E-02 0.411E-02 0.290E-02 0.00	6.388 5.058 3.990 3.136 0.000			
80% passing siz 80% passing siz The power requi Bond work index Power r	e in feed e in product red by this mi for the ore. equired =	ill can be e 4.1 x W.I.	.263E+04 .113E+04 stimated from kW	microns microns n the
UNIT EQUIPMENT	DATA SHEET -	Hydrocyclon *******	e *	
Unit numbe Job name	er 4 : Molienda	MODSIM mo	del name CYCI	Ľ
PARAMETERS: Cyclone diamet Vortex-spigot Inlet diameter Vortex finder Spigot diamete Feed head Cyclones in cl	er 0.5 distance 1.5 diameter 0.0 r 0.0 3 uster 1	500 meters 500 meters 100 meters 183 meters 158 meters 00 meters		
Flowrate throu Volumetric fra Viscosity of s Specific gravi Index for vari Pressure drop	gh each cyclor ction of solid lurry 0.0012 ty of slurry i ation of d50 w across the hyd	he 0.997E-0 ls in the fe kg/ms in separatio vith density krocyclone	2 m ** 3 per sø ed 0.682 n zone 1.00 0.50 19.4 kPa	ec.)
Plitt's calibra	tion parameter. For I	rs:)50 1 00		
For the Fo	sharpness fact or the flow spl	or 1.00 lit 1.00		





mms 8.42 5.94 4.21 2.97 2.11 1.48 1.05 0.742 0.526 0.371 0.263 0.186 0.131 0.929E-01 0.465E-01 0.465E-01 0.328E-01 0.328E-01 0.164E-01 0.116E-01 0.821E-02 0.581E-02 0.411E-02 0.290E-02	99.975 99.801 99.144 97.576 94.859 91.078 86.522 81.549 76.442 71.400 66.519 61.809 57.181 52.455 47.329 41.519 35.046 28.463 22.536 17.645 13.767 10.726 8.352 6.496		
Volumetric flow Sharpness parame Sharpness index D50c for partic D50c for partic D50c for partic Size mms 8.42 5.94 4.21 2.97 2.11 1.48 1.05 0.742	<pre>split to unde ster lambda =</pre>	erflow 0 2.73 2374. 2344. 1510. rflow.	.652 microns microns microns
0.526 0.371 0.263 0.186 0.131 0.929E-01 0.657E-01 0.328E-01 0.328E-01 0.232E-01 0.164E-01 0.116E-01 0.821E-02 0.581E-02 0.411E-02 0.290E-02 0.00	69.679 65.030 60.564 56.269 52.053 47.750 43.083 37.794 31.902 25.910 20.514 16.062 12.531 9.764 7.602 5.914 0.000		

Size distribution in feed

Size

% passing





Size distri Size	bution in over: % passing	flow.	
mms 8.42 5.94 4.21 2.97 2.11 1.48 1.05 0.742 0.526 0.371 0.263 0.186 0.131 0.929E-01 0.465E-01 0.465E-01 0.328E-01 0.328E-01 0.232E-01 0.164E-01 0.116E-01 0.821E-02 0.581E-02 0.290E-02 0.00	100.000 99.997 99.795 98.542 95.656 91.408 86.388 81.073 75.761 70.596 65.603 60.692 55.677 50.236 44.069 37.199 30.212 23.921 18.729 14.612 11.385 8.865 6.896 0.000	0.020	
Ratio of air cor	to underflow =	diameter by Conck	a's formula is 1.13
UNIT EQUIPMENT *************** Unit numbe: Job name	DATA SHEET - 1 ***********************************	BALL MILL ********* MODSIM model na	me HFMI
PARAMETERS: Parameters fo: Energy-speci: Zeta 1: Zeta 2: Parameters fo: Beta: Gamma: Delta: Phi at 5mm:	r selection fur fic selection f r breakage fund	nction function at 1 mm: 0.185 -0.312 ction 3.723 0.748 0.000 0.720	0.800 t∕kWh
Specified powe	er draw for the	∋ mill:	800. kW





Size distribut Size *	ion in FEED Dassing	
mms 8.42 5.94 4.21 2.97 2.11 1.48 1.05 0.742 0.526 0.371 0.263 0.186 0.131 0.929E-01 0.657E-01 0.465E-01 0.328E-01 0.328E-01 0.116E-01 0.328E-02 0.581E-02 0.581E-02 0.290E-02 0.00	99.939 99.509 97.898 94.335 89.480 84.392 79.388 74.481 69.679 65.030 60.564 56.269 52.053 47.750 43.083 37.794 31.902 25.910 20.514 16.062 12.531 9.764 7.602 5.914 0.000	
Size distribut Size %	ion in PRODUCT passing	
mms 8.42 5.94 4.21 2.97 2.11 1.48 1.05 0.742 0.526 0.371 0.263 0.186 0.131 0.929E-01 0.465E-01 0.328E-01 0.328E-01 0.164E-01 0.164E-01 0.164E-01 0.116E-01 0.116E-01 0.821E-02 0.581E-02 0.581E-02 0.290E-02 0.00 80% passing size in	99.992 99.952 99.834 99.610 99.310 98.967 98.577 98.114 97.536 96.777 94.202 91.888 88.292 82.696 74.447 63.653 51.775 40.773 31.683 24.541 19.004 14.722 11.403 0.000	.110E+04 microns
80% passing size ir 80% passing size ir Calculated specific	1 feed 1 product 2 power input	.110E+04 microns 58.3 microns 29.21 kWh⁄t





UNIT EQUIPMENT	DATA SHEET	– BALL MILI *********	e.		
Unit numbe Job name	ar 5 : Molienda	MODSIM	model name	HFMI	
PARAMETERS: Parameters fo Energy-speci Zeta 1: Zeta 2: Parameters fo Beta: Gamma: Delta: Phi at 5mm:	r selection fic selectio r breakage f	function n function 0 unction 3 0 0 0	at 1 mm: 185 312 723 748 000 720	0.800	t∕kWh
Specified pow	er draw for	the mill:		400.	k₩
Size distri Size mms 8.42 5.94 4.21 2.97 2.11 1.48 1.05 0.742 0.526 0.371 0.263 0.186 0.131 0.929E-01 0.657E-01 0.465E-01 0.328E-01 0.328E-01 0.328E-01 0.116E-01 0.116E-01 0.821E-02 0.581E-02 0.290E-02 0.00	bution in FER % passing 100.000 100.000 99.997 99.795 98.542 95.656 91.408 86.388 81.073 75.761 70.596 65.603 60.692 55.677 50.236 44.069 37.199 30.212 23.921 18.729 14.612 11.385 8.865 6.896 0.000	ΣD			





Size distribution in PRODUCT Size % passing		
mms 8.42 100.000 5.94 100.000 4.21 99.999 2.97 99.971 2.11 99.812 1.48 99.442 1.05 98.837 0.742 97.979 0.526 96.817 0.371 95.249 0.263 93.103 0.186 90.123 0.131 85.961 $0.929E-01$ 80.266 $0.657E-01$ 72.768 $0.465E-01$ 63.549 $0.328E-01$ 53.207 $0.232E-01$ 42.890 $0.164E-01$ 33.757 $0.116E-01$ 26.307 $0.821E-02$ 20.445 $0.581E-02$ 15.877 $0.411E-02$ 12.328 $0.290E-02$ 9.567 0.00 0.000		
80% passing size in feed 80% passing size in product Calculated specific power input	489. 91.7 10.00	microns microns kWh∕t
UNIT EQUIPMENT DATA SHEET - Hydrocyclone **********		
Unit number 6 MODSIM model na: Job name: Molienda	me CYCL	
PARAMETERS:Cyclone diameter0.300 metersVortex-spigot distance0.900 metersInlet diameter0.060 metersVortex finder diameter0.050 metersSpigot diameter0.035 metersFeed head3.00 metersCyclones in cluster1		
Flowrate through each cyclone 0.604E-02 m**3 Volumetric fraction of solids in the feed Viscosity of slurry 0.0012 kg/ms Specific gravity of slurry in separation zone Index for variation of d50 with density 0.5 Pressure drop across the hydrocyclone 43.5	per sec 0.669 1.00 0 kPa	2.
Plitt's calibration parameters: For D50 1.00 For the sharpness factor 1.00 For the flow split 1.00		
4		



Size	distribution	in	feed
SIZE	distribution	T I I	reeu

Size	% passing
Size	<pre>% passing</pre>
mms	100.000
8.42	100.000
5.94	99.999
4.21	99.971
2.97	99.812
2.11	99.442
1.48	98.837
1.05	97.979
0.742	96.817
0.526	95.249
0.371	93.103
0.263	90.123
0.186	85.961
0.131	80.266
0.929E-01	72.768
0.465E-01	63.549
0.328E-01	53.207
0.232E-01	42.890
0.164E-01	33.757
0.116E-01	26.307
0.821E-02	20.445
0.581E-02	15.877
0.411E-02	12.328
0.290E-02	9.567
0.00	0.000
4	

Volumetric flow split to underflow 0.600 Sharpness parameter lambda = 2.42 Sharpness index = 0.522 D50c for particle type 1 is 1501. microns D50c for particle type 2 is 1482. microns D50c for particle type 3 is 954.9 microns





Size distri	bution in underflow.
Size	% passing
mms	
8.42	100.000
5.94	100.000
4.21	99.999
2.97	99.923
2.11	99.525 00.741
1.48	70./01 07 700
1.05	27.723 Q2 200
0.742	90.000 95 202
0.320	93 743
0.263	91 575
0.186	88 611
0.131	84.499
0.929E-01	78.890
0.657E-01	71.515
0.465E-01	62.451
0.328E-01	52.287
0.232E-01	42.148
0.164E-01	33.173
0.116E-01	25.851
0.821E-02	20.090
0.581E-02	15.602
U.411E-02	12.114
0.290E-02	9.401
U.UU	0.000

Size distribution in overflow.

Size distri	bution in overf	low.			
Size	% passing				
mms					
8.42	100.000				
5.94	100.000				
4.21	100.000				
2.97	100.000				
2.11	99.985				
1.48	99.854				
1.05	99.469				
0.742	98.761				
0.526	97.686				
0.3/1	96.161				
U.263	94.028				
0.186	91.039				
0.131	86.846				
0.7278-01	01.077				
0.05/E-01 0 //EF 01	/J.JZ/ 6/ 010				
0.405E-01	C9.213				
0.320E-01	42 240				
0.232E-01 0.164E-01	24 111				
0.104E-01	26 202				
0.216-01	20.303				
0.581F-02	16 044				
0.301E-02	12 457				
0 290F-02	9 667				
0 00	0.000				
0.00	0.000				
Water recovery	to underflow =	0.371			
atio of air cor	e to underflow	diameter	by Concha's	formula is	1.13
4					





Moliend Stream number 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10	la Solid flow tonne/hr 40.00 40.00 0.00 67.39 27.39 27.39 27.39 40.00 40.00 15.09 24.91	Water % flow solids kg/s 0.00 100.0 2.00 0.0 3.17 85.9 1.17 86.6 2.00 84.7 2.00 84.7 0.74 84.9 1.26 84.6	Yield R Solids G 00 100.00 1 00 100.00 1 00 100.00 1 00 168.50 1 2 68.48 2 68.48 2 68.48 2 68.48 2 100.00 1 24 100.00 1 37.72 51 62.29	Bec. Grade of of of 00.00 96.00 00.00 96.00 68.22 95.85 68.22 95.64 68.22 95.64 00.00 96.00 00.00 96.00 00.00 96.00 37.71 95.98 62.29 96.00	Rec. Grade of of Bast Bast 100.00 4.01 100.00 4.01 174.52 4.15 74.54 4.36 74.54 4.36 99.98 4.01 99.98 4.01 37.88 4.02 62.10 3.99
Rec. of Ce 100.00 100.00	Grade Red of of Ce La 1.80 100 1.80 100	c. Grade of La .00 1.47 1 .00 1.47 1	Rec. Gra of o Pr Pr 00.00 0 00.00 0	de Rec. f of .18 100.00 .18 100.00	Grade of Nd 0.56 0.56
174.52 74.54 74.54 99.98 99.98 37.88 62.10	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	74.52 0 74.54 0 99.98 0 99.98 0 37.88 0 62.10 0	.19 174.52 .20 74.54 .20 74.54 .18 99.98 .18 99.98 .18 37.88 .18 62.10	0.58 0.61 0.56 0.56 0.56 0.56 0.56
LIBERA] ******	TION SPECTRA				
Stream G-class	number 1 Fractional distribution	Cumulative recovery	Cumulative grade	e Cumulative recovery	Cumulative grade
1 2 3	0.7201 0.2480 0.0320	mineral 1 75.00 100.00 100.00	mineral 1 100.00 99.17 95.99	1 mineral 2 0.00 20.12 100.00	mineral 2 0.00 0.83 4.01
Stream G-class	number 2 Fractional distribution	Cumulative recovery of	Cumulative grade of	e Cumulative recovery of	Cumulative grade of
1 2 3	0.7201 0.2480 0.0320	mineral 1 75.00 100.00 100.00	mineral 1 100.00 99.17 95.99	1 mineral 2 0.00 20.12 100.00	mineral 2 0.00 0.83 4.01
Stream G-class	number 4 Fractional distribution	Cumulative recovery of	Cumulative grade of	e Cumulative recovery of	Cumulative grade of
1 2 3	0.7187 0.2478 0.0334	mineral 1 126.14 168.22 168.22	mineral 1 100.00 99.17 95.85	1 mineral 2 0.00 33.87 174.52	mineral 2 0.00 0.83 4.15





Stream G-class 1 2 3	number 5 Fractional distribution 0.7169 0.2476 0.0356	Cumulative recovery of mineral 1 51.14 68.22 68.22	Cumulative grade of mineral 1 100.00 99.17 95.64	Cumulative recovery of mineral 2 0.00 13.75 74.54	Cumulative grade of mineral 2 0.00 0.83 4.36
Stream G-class 1	number 6 Fractional distribution 0.7169	Cumulative recovery of mineral 1 51.14	Cumulative grade of mineral 1 100.00	Cumulative recovery of mineral 2 0.00	Cumulative grade of mineral 2 0.00
2 3	0.2476 0.0356	68.22 68.22	99.17 95.64	13.75 74.54	0.83 4.36
Stream G-class	number 7 Fractional distribution	Cumulative recovery of	Cumulative grade of	Cumulative recovery of	Cumulative grade of
1 2 3	0.7201 0.2480 0.0320	mineral 1 75.01 100.00 100.00	mineral 1 100.00 99.17 95.99	mineral 2 0.00 20.12 99.98	mineral 2 0.00 0.83 4.01
Stream G-class	number 8 Fractional distribution	Cumulative recovery of	Cumulative grade of	Cumulative recovery of	Cumulative grade of
1 2 3	0.7201 0.2480 0.0320	mineral 1 75.01 100.00 100.00	mineral 1 100.00 99.17 95.99	mineral 2 0.00 20.12 99.98	mineral 2 0.00 0.83 4.01
Stream G-class	number 9 Fractional distribution	Cumulative recovery of	Cumulative grade of	Cumulative recovery of	Cumulative grade of
1 2 3	0.7199 0.2480 0.0322	mineral 1 28.29 37.71 37.71	mineral 1 100.00 99.17 95.98	mineral 2 0.00 7.59 37.88	mineral 2 0.00 0.83 4.02
Stream G-class	number 10 Fractional distribution	Cumulative recovery of	Cumulative grade of	Cumulative recovery of	Cumulative grade of
1 2 3	0.7201 0.2480 0.0319	mineral 1 46.72 62.29 62.29	mineral 1 100.00 99.17 96.01	mineral 2 0.00 12.53 62.10	mineral 2 0.00 0.83 3.99



UNIT EQUIPMENT DATA SHEET - CONCENTRATING TABLE

Unit number 1 MODSIM model name SHAK Job name: preconcentracion

The Gottfried-Jacobsen procedure was used to estimate the cut-point for each size class. Target specific gravity for the separation: 4.00 Water recovery to tailing 95.0

Partition factors in this unit for the composite feed Specific gravity Partition factor 5.200 0.3302 2.753 0.6785 2.700 0.6859

UNIT EQUIPMENT DATA SHEET - CONCENTRATING TABLE

Unit number 2 MODSIM model name SHAK Job name: preconcentracion

The Gottfried-Jacobsen procedure was used to estimate the cut-point for each size class. Target specific gravity for the separation: 4.00 Water recovery to tailing 95.0

Partition factors in this unit for the composite feed Specific gravity Partition factor 5.200 0.3622

3.200	0.3022
2.753	0.6991
2.700	0.7082

UNIT EQUIPMENT DATA SHEET - CONCENTRATING TABLE

Unit number 3 MODSIM model name SHAK Job name: preconcentracion

The Gottfried-Jacobsen procedure was used to estimate the cut-point for each size class. Target specific gravity for the separation: 4.00 Water recovery to tailing 95.0

Partition factors in this unit for the composite feed Specific gravity Partition factor 5.200 0.3348 2.753 0.6988 2.700 0.7082





preconce	entracion							
Stream	Solid	Water	%	Yield	Rec.	Grade	Rec.	Grade
number	flow	flow	solids	of	of	of	of	of
	tonne/hr	kg∕s		Solids	Mine	Mine	Gnei	Gnei
1	5.35	2.23	3 40.00	100.00	100.00	4.19	100.00	95.81
2	1.75	0.11	. 81.35	32.73	58.74	7.52	31.59	92.48
3	3.60	2.12	2 32.07	67.27	41.26	2.57	68.41	97.43
4	9.46	22.80) 10.34	176.92	89.94	2.13	180.78	97.90
5	6.65	21.66	5 7.85	124.23	46.65	1.57	127.62	98.43
6	8.40	21.77	9.68	156.93	105.39	2.82	159.22	97.21
7	5.87	20.68	3 7.31	109.69	48.69	1.86	112.39	98.18
8	2.53	1.09	39.20	47.24	56.70	5.03	46.82	94.97
9	2.82	1.14	40.74	52.75	43.29	3.44	53.16	96.56

number	flow	flow s	solids	of	of	of	of
1	tonne⁄hr 5 35	kg∕s 2 23	40 00	Solids	Mine 100 00	Mine 4 19	Gnei 100 00
2	1.75	0.11	81.35	32.73	58.74	7.52	31.59
3	3,60	2.12	32.07	67.27	41.26	2.57	68.41
4	9.46	22.80	10.34	176.92	89.94	2.13	180.78
5	6.65	21.66	7.85	124.23	46.65	1.57	127.62
6	8.40	21.77	9.68	156.93	105.39	2.82	159.22
7	5.87	20.68	7.31	109.69	48.69	1.86	112.39
8	2.53	1.09	39.20	47.24	56.70	5.03	46.82
9	2.82	1.14	40.74	52.75	43.29	3.44	53.16
Rec	Grade Rec	Grade					
of	of of	of					
Τ	T.R. Zr	Zr					
100.00	0.18 100.00	0.42					
58.74	0.33 58.74	0.75					
41.25 00.07	U.II 4I.26 n ng og gø	0.25					
46 65	0.07 46 65	0.21					
105.39	0.12 105.39	0.28					
48.69	0.08 48.69	0.19					
56.70	0.22 56.70	0.50					
43.29	0.15 43.29	0.34					

LIBERATION SPECTRA ******

Stream	number 1				
G-class	Fractional	Cumulative	Cumulative	Cumulative	Cumulative
	distribution	recovery	grade	recovery	grade
		of	of	of	of
		mineral 1	mineral 1	mineral 2	mineral 2
1	0.0320	76.34	100.00	0.00	0.00
2	0.2480	100.00	14.97	24.85	85.03
3	0.7200	100.00	4.19	100.00	95.81

Stream	number 2				
G-class	Fractional	Cumulative	Cumulative	Cumulative	Cumulative
	distribution	recovery	grade	recovery	grade
		of	of	of	of
		mineral 1	mineral 1	mineral 2	mineral 2
1	0.0655	51.13	100.00	0.00	0.00
2	0.2436	58.74	24.34	7.99	75.66
3	0.6910	58.74	7.52	31.59	92.48

Stream	number 3				
G-class	Fractional	Cumulative	Cumulative	Cumulative	Cumulative
	distribution	recovery	grade	recovery	grade
		of	of	of	of
		mineral 1	mineral 1	mineral 2	mineral 2
1	0.0157	25.20	100.00	0.00	0.00
2	0.2501	41.26	9.67	16.86	90.33
3	0.7341	41.26	2.57	68.41	97.43



Stream G-class 1	number 4 Fractional distribution 0.0114	Cumulative recovery of mineral 1 48.17	Cumulative grade of mineral 1 100.00	Cumulative recovery of mineral 2 0.00	Cumulative grade of mineral 2 0.00
2 3	0.2475 0.7415	89.94 89.94	8.23 2.13	43.87 180.78	91.77 97.87
Stream G-class	number 5 Fractional distribution	Cumulative recovery	Cumulative grade	Cumulative recovery	Cumulative grade
1 2 3	0.0059 0.2464 0.7478	mineral 1 17.45 46.65 46.65	mineral 1 100.00 6.24 1.57	mineral 2 0.00 30.67 127.62	mineral 2 0.00 93.76 98.43
Stream G-class	number 6 Fractional distribution	Cumulative recovery of	Cumulative grade of	Cumulative recovery of	Cumulative grade of
1 2 3	0.0183 0.2459 0.7361	mineral 1 68.58 105.39 105.39	mineral 1 100.00 10.66 2.81	mineral 2 0.00 38.66 159.22	mineral 2 0.00 89.34 97.19
Stream G-class	number 7 Fractional distribution	Cumulative recovery of	Cumulative grade of	Cumulative recovery of	Cumulative grade of
1 2 3	0.0088 0.2458 0.7458	mineral 1 22.96 48.69 48.69	mineral 1 100.00 7.31 1.86	mineral 2 0.00 27.01 112.39	mineral 2 0.00 92.69 98.14
Stream G-class	number 8 Fractional distribution	Cumulative recovery of	Cumulative grade of	Cumulative recovery of	Cumulative grade of
1 2 3	0.0405 0.2460 0.7136	mineral 1 45.62 56.70 56.70	mineral 1 100.00 17.57 5.03	mineral 2 0.00 11.64 46.82	mineral 2 0.00 82.43 94.97
Stream G-class	number 9 Fractional distribution	Cumulative recovery of	Cumulative grade of	Cumulative recovery of	Cumulative grade of
1 2 3	0.0244 0.2498 0.7258	mineral 1 30.72 43.29 43.29	mineral 1 100.00 12.55 3.44	mineral 2 0.00 13.20 53.16	mineral 2 0.00 87.45 96.56





Anexo II: Precios



Precios de metales de tierras raras y productos intermedios. Los precios están recogidos por Institut für Seltene Erden und Metalle e.V. de Düsseldorf en su página web en Mayo de 2016 (http://institut-seltene-erden.org/es/actuales-e-hist%C3%B3ricos-de-los-precios-del-mercado-de-tierras-raras-gangigsten).

Los productos expuestos no cotizan en ninguna bolsa de valores, por lo tanto, no existe una determinación de precios continua. Los precios mostrados aquí surgen de una encuesta, que se lleva a cabo una vez al mes y que refleja los precios de la economía real. Los precios son una guía, pueden fallar ligeramente tanto por bajo como por alto.

Elemento 🗢	Specification 🗢	Unidad 🔫	Precio 🗢
Cerium Carbonate	45-50% CeO2/TREO 100% FOB China	USD/mt	4000-4500
Óxido de Cerio	99%min FOB China	USD/mt	3300-3600
Óxido de lantano	99%min FOB China	USD/mt	3700-4100
Neodymium Oxide	99%min FOB China	USD/mt	60000-63000
Praseodymium Oxide	99%min FOB China	USD/mt	85000-90000
Óxido de samario	99%min FOB China	USD/mt	3400-3600
Cerium Metal	99%min FOB China	USD/kg	8.00-9.00
Óxido de Cerio	99%min Europe	USD/kg	3.70-4.20
Dysprosium Metal	99%min FOB China	USD/kg	515-535
Dysprosium Oxide	99%min FOB China	USD/kg	385-395
Erbio óxido	99%min FOB China	USD/kg	53.5-58.5
Europium Metal	99%min FOB China	USD/kg	660-710
Europium Oxide	99%min FOB China	USD/kg	420-470
Ferro-dysprosium	99%min Dy 80% FOB China	USD/kg	395-405
Lanthanum Metal	99%min FOB China	USD/kg	7.50-8.50
Óxido de lantano	99.9%min US	USD/kg	3.40-3.50
Óxido de lantano	99.999%min FOB China	USD/kg	6.60-7.60
LaCe Mischmetal	TREM399% Ce/TREM365% FOB China	USD/kg	6.80-7.80
Mischmetal	25%La FOB China	USD/kg	19.5-21.5
Mischmetal	Less Zn&Mg FOB China	USD/kg	215-23.5
Neodymium Metal	99%min FOB China	USD/kg	83.0-86.0





Neodymium Metal	99%min FOB China	USD/kg	83.0-86.0
Praseodymium Metal	99%min FOB China	USD/kg	130-140
Praseodymium Oxide	99%min Europe	USD/kg	78.0-82.0
PrNd Mischmetal	99%min Nd 75% FOB China	USD/kg	80.0-85.0
Samarium Metal	99%min FOB China	USD/kg	22.0-23.0
Terbium Metal	99%min FOB China	USD/kg	970-1020
Terbium Oxide	99.9%min FOB China	USD/kg	780-810
Yttrium Metal	99%min FOB China	USD/kg	53.0-58.0
Óxido de itrio	99.999%min FOB China	USD/kg	9.50-10.50
Óxido de itrio	99.999%min Europe	USD/kg	9.0-10.0
YEu Oxide	TRE0399% Eu203/TRE036.6% FOB China	USD/kg	38.0-39.0
Cerium Carbonate	45-50% CeO2/TREO 100% China	RMB/mt	10000-11000
Cerium Metal	99%min China	RMB/mt	39000-40000
Óxido de Cerio	99%min China	RMB/mt	11800-12800
Óxido de Cerio	99.99%min China	RMB/mt	45800-47800
Ferro-gadolinium	99%min Gd 75±2% China	RMB/mt	97000-100000
Gadolinium Oxide	99%min China	RMB/mt	80000-73000
Gadolinium Oxide	99.99%min China	RMB/mt	112000-114000
Lanthanum Metal	99%min China	RMB/mt	34500-36500
Lanthanum Choride	TREO345% La2O3/TREO399% China	RMB/mt	11200-11700
Óxido de lantano	99%min China	RMB/mt	12500-13500
Óxido de lantano	99.999%min China	RMB/mt	31500-33500
LaCe Chloride	TREO345% CeO2/TREO365% China	RMB/mt	6600-6800





LaCe Chloride	TREO345% CeO2/TREO365% China	RMB/mt	6600-6800
LaCe Mischmetal	TREM399% Ce/TREM365% China	RMB/mt	31000-33000
Mischmetal	Less Zn&Mg China	RMB/mt	112000-115000
Neodymium Metal	99%min China	RMB/mt	380000-385000
Neodymium Oxide	99%min China	RMB/mt	300000-305000
Praseodymium Oxide	99%min China	RMB/mt	370000-385000
PrNd Oxide	99%min Nd2O3 75% China	RMB/mt	305000-310000
PrNd Mischmetal	99%min Nd 75% China	RMB/mt	386000-391000
Óxido de samario	99.9%min China	RMB/mt	14500-15500
SmEuGd Oxide	TREO395% Eu2O3/TREO38% China	RMB/mt	185000-190000
Óxido de itrio	99.999%min China	RMB/mt	31000-33000
Dysprosium Metal	99%min China	RMB/kg	2360-2460
Dysprosium Oxide	99%min China	RMB/kg	1700-1750
Erbio óxido	99%min China	RMB/kg	230-240
Europium Oxide	99%min China	RMB/kg	1700-1800
Ferro-dysprosium	99%min Dy 80% China	RMB/kg	1720-1770
Ferro-holmium	80%min China	RMB/kg	255-265
Holmium Oxide	99.5%min China	RMB/kg	225-235
Lutetium Oxide	99.9%min China	RMB/kg	6000-6100
Scandium Oxide	99.5%min China	RMB/kg	11500-12500
Samarium Metal	99%min China	RMB/kg	90.0-95.0
Terbium Metal	99%min China	RMB/kg	5000-5200
Terbium Oxide	99.9%min China	RMB/kg	3900-4000
Yttrium Metal	99.9%min China	RMB/kg	255-265





Anexo III: Legislación





Principales Directivas de la Unión Europea relacionadas con el proyecto objeto de estudio. Las leyes nacionales están basadas en trasposiciones de estas directivas.

Legislation	Title	Relevance
Related to radioactivity		
EC directive 2013/59/EURATOM (BSS, 2013)	laying down basic safety standards for protection against the dangers arising from exposure to ionizing radiation	All materials used and created in the different stages of processing that have sufficient radioactivity to be considered radioactive. Updates BSS 1996 (96/29/Euratom)
EC directive 2013/51/EURATOM	laying down requirements for the protection of the health of the general public with regard to radioactive substances in water intended for human consumption	Provides reference concentrations for radionuclides in drinking water based on a 0.1 mSv a ⁻¹ critical group dose limit. If more than one radionuclide is present, the sum of the concentration of each radionuclide divided by the relevant reference concentration should be less than or equal to 1.
Commission regulation (Euratom) No 3227/76 and amendments 220/90 and 2130/93	Concerning the application of the provisions on Euratom safeguards	Control of nuclear materials (i.e. U, Th and Pu) to safeguard their use in civil applications
Related to chemicals and hazardo	us components	
EC directive 2012/18/EU (Seveso III)	amending and repealing Council Directive 96/82/EC on the control of major-accident hazards involving dangerous substances (Seveso)	"disused mines as well as operational tailings disposal facilities, including tailing ponds or dams, containing dangerous substances shall be included within the scope of this Directive"
EC regulation 1907/2006 of the European Parliament and Council (REACH)	concerning the registration, evaluation, authorisation and restriction of chemicals	All chemicals but not the ore or ore concentrates
EC Regulation No 1272/2008 of the European Parliament and of the Council (Classification, Labelling and Packaging Regulation)	on classification, labeling and packaging of substances and mixtures, amending and repealing Directives 67/548/EEC and 1999/45/EC, and amending Regulation (EC) No 1907/2006 (REACH)	Includes mineral ores and ore concentrates as well as the products





Related to waste management and emissions			
EC Directive 2006/21/EC of the European Parliament and Council (Mining Waste Directive)	on the management of waste from extractive industries and amending Directive 2004/35/EC (Environmental Liability Directive)	waste resulting from the prospecting, extraction, treatment and storage of mineral resources and the working of quarries	
EC decision 2009/360/EC	completing the technical requirements for waste characterisation laid down by Directive 2006/21/EC (Mining waste directive)	waste characterisation	
Directive 2010/75/EU (Industrial Emissions Directive)	on industrial emissions (integrated pollution prevention and control) (Recast)	"Processing of non-ferrous metals (2.5). Production of non-ferrous crude metals from ore, concentrates or secondary raw materials by metallurgical, chemical or electrolytic processes"	
		Radioactive substances are covered by the BSS and so are exempt	
Directive 2008/98/EC	on waste and repealing certain	Wastes not covered by the Mining	
(Waste Framework Directive)	Directives	Waste Directive. Waste waters are also out of scope, as they are covered by the Industrial Emissions Directive.	
Directive 1999/31/EC	on the landfill of waste	•	
(Landfill Directive)			
Work place regulations	*:		
Council Directive 89/391/EEC	on the introduction of measures to		
(Health and Safety at Work Directive) and later amendments	encourage improvements in the safety and health of workers at work		
Council directive 92/104/EEC	on the minimum requirements for improving the safety and health protection of workers in surface and underground mineral- extracting industries	Specifically for mining	
Council Directive 92/91/EEC	concerning the minimum requirements for improving the safety and health protection of workers in the mineral- extracting industries through drilling	Specifically for drilling in the extracting industries	
Directive 2002/49/EC	relating to the assessment and	8	
(Environmental Noise Directive)	management of environmental noise		
Directive 2006/42/EC	on machinery		
(Machinery Directive)			



Environmental and health protection regulations			
Directive 2000/60/EC (Water Framework Directive)	establishing a framework for Community action in the field of water policy	Important for the aqueous emissions and tailings management; addresses impacts off-site	
Directive 2006/118/EC (Groundwater Directive)	on the protection of groundwater against pollution and deterioration	Important for aqueous emissions and tailings management	
Directive 92/43/EEC (Habitats Directive) and Directive 2009/147/EC (Birds Directive)	on the conservation of natural habitats and of wild fauna and flora, and on the conservation of wild birds	Identify Natura 2000 sites (i.e. protected sites); "Mining projects in and around Natura 2000 sites are not automatically ruled out, but they must be appropriately assessed if likely to have a significant effect on a protected site. If such effects are expected, mining projects must either be avoided or amended"	
Emissions Trading Directive	amending Directive 2003/87/EC so as to improve and extend the greenhouse gas emission allowance trading scheme of the Community		
Directive 2011/92/EU (Environmental Impact Assessment Directive)	on the assessment of the effects of certain public and private projects on the environment (codification)	"-pit mines and quarries with a surface area exceeding 25 hectares"	
Directive of the European Parliament and of the Council 2004/35/EC (Environmental Liability Directive)	on environmental liability with regard to the prevention and remedying of environmental damage	Polluter pays principle, prevention and remediation of environmental damage	
Council Directive 98/83/EC (Quality of Drinking Water Directive)	on the quality of water intended for human consumption	Indicator parameters are listed for selected substances	