

Fangs Residuals com a font de recurs de Terres Rares en una Indústria del Fosfat



Treball fi de Grau Ciències Ambientals

Empresa:

GoResidue S.L. - go.residue@gmail.com

Autors:

Esteve Font Coll –
estevfont88@gmail.com – 609 78 83 20

Xavier Méndez Camps –
xavi14mc@gmail.com – 635 50 49 69

Tutors:

Jordi Garcia-Orellana

Almudena Hierro Gutiérrez

Cristina Palet Ballús

Bellaterra, 27 juny 2016.



Ciències Ambientals



Go Residue S.L.





Fangs residuals com a font de recurs de Terres Rares en un Indústria del Fosfat

Autors:

Esteve Font Coll, Xavier Méndez Camps

Tutors:

Jordi Garcia-Orellana, Almudena Hierro Gutiérrez, Cristina Palet Ballús

Bellaterra, Catalunya. Juny 2016

Universitat Autònoma de Barcelona.



Es permet la reproducció total o parcial, la comunicació pública de l'obra i la creació d'obres derivades, sempre que no sigui amb finalitats comercials i que es distribueixin sota la mateixa llicència que regula l'obra original. Cal que es reconegui l'autoria de l'obra original.

Cita recomanada:

Font-Coll E., Méndez-Camps X. "Fangs Residuals com a font de recurs de Terres Rares en una Indústria del Fosfat". Treball fi de Grau. Universitat Autònoma de Barcelona. 2016.

Fotografia portada: Imatge del Racó de la Pubilla, Flix (Tarragona)

Autor: Vera Talarn

“El tradicional modelo de actividad industrial, en los sistemas de producción utilizan materia prima y generan productos para ser vendidos, además de residuos que deben ser generados en el exterior, debe transformarse hacia un modelo más integrado: un ecosistema industrial. En muchos de los sistemas el consumo de energía y materia prima es optimizado y los efluentes de un proceso sirven como materia prima para otro”

Frosh & Callopoulus, 1989

Agraïments

Aquest projecte no hauria estat possible sense els nostres tutors de seguiment, el Dr. Jordi Garcia-Orellana i la Dr. Almudena Hierro Gutiérrez. No només per donar-nos la oportunitat de realitzar un projecte emmarcat en aquest àmbit de la ciència, sinó que també per les orientacions, consells i ajudes que dia rere dia ens han proporcionat. Gràcies per haver-nos exprimit des de l'inici, la qualitat del resultat no hauria estat la mateixa si això no hagués estat així.

Gràcies també a la nostre cotutora, la Dr. Cristina Palet Ballús, que ens ha aconsellat i guiat a través del món de la química analítica. Volem agrair també la dedicació de les tècniques del ICP-MS, la Montse i la Verònica.

Finalment, també dediquem unes paraules a l'Héctor, el responsable de la planta de DCP d'Ercros S.A. i a la Verònica, la tècnica de medi ambient d'Ercros S.A., que ens van atendre tots els nostres dubtes sobre el funcionament de la línia de producció de DCP i l'emmagatzematge dels residus derivats d'aquesta.

I per últim, gràcies a les nostres famílies i amics, que han estat recolzant en els moments més difícils durant aquest projecte.

Prefaci

Des d'anys enrere, el món occidental està essent colpejat per una situació de crisi estructural que afecta gairebé a la totalitat dels sectors i a la obtenció de recursos. Ens trobem en una societat global en què la competència per produir és el principal tret característic.

Aquesta competició pels recursos es pot traslladar també al nostre objecte d'estudi, els Elements Terres Rares (REE). Hi ha 17 REE diferents i les seves propietats els fan ser imprescindibles en la producció d'altres i noves tecnologies com per exemple, aparells mèdics, vehicles ecosostenibles, components per satèl·lits i un llarg etcètera. No és d'estranyar per tant, que la demanda d'aquests elements sigui cada cop major.

Aquest el punt de partida del nostre estudi, amb una demanda que any rere any augmenta, l'única solució viable per garantir la mateixa producció de REE és que la extracció d'aquests també augmenti. No obstant, està lluny de ser així. Al 2009, la extracció i producció de REE era aproximadament de 124.000 tones mètriques mentre que la demanda d'aquest mateix període es calcula que estava entorn a les 134.000 tones. La diferència es va engrandir al 2012, on la demanda va arribar fins les 180.000 tones i amb prou feines es va mantenir igual la producció. La crisi dels REE és per tant, una evidència. Un altre agreujant de la situació és el fet que el 97% de la producció de Terres Rares, està sota les mans de la Xina, això suposa la desaparició total de la competència en el sector i per tant, el govern de la Xina controla l'exportació mundial i consegüentment, aquest mercat.

El nostre estudi es focalitza en trobar noves vies alternatives de producció en el mercat de les REE dintre de l'àmbit de la reutilització industrial. En aquest cas, a l'àmbit local en l'empresa Ercros a Flix. Més de 23 mil tones mètriques de llots residuals derivats de la producció de fosfat bicàlcic (DCP) d'Ercros es descarreguen anualment en un abocador a Flix, Tarragona. Aquest residu conté concentracions significatives de REE, és a dir, aquests fangs residuals s'han de considerar com a una font potencial d'aquests minerals. El present estudi investiga l'extracció de terres rares a partir de fangs residuals mitjançant l'ús de quatre mètodes de lixiviació diferents per determinar les concentracions de REE que es poden extraure amb cada mètode. Aquests mètodes de lixiviació consisteixen en; una solució àcida de HCl 37%, una solució àcida de HNO₃ 65%, una solució salina de NaCl 1 M i una solució salina de (NH₄)₂SO₄ 1M.

S'han analitzat quatre mostres per a cada mètode extractiu; les mostres corresponen als residus provinents de les sortides de la producció de DCP els anys 2011, 2014, 2015, i 2016. Per determinar les concentracions globals de terres rares presents en els fangs, s'ha realitzat un digestió amb microones utilitzant el model *Mars Xpress*. Un cop aplicats tots els mètodes d'extracció i realitzada la digestió per microones, la composició i concentració de REE de totes les mostres es va determinar a través de la tècnica d'espectrometria de masses amb plasma acoblat inductivament (ICP-MS).

El rendiment d'extracció del mètode consistent en la lixiviació amb HNO_3 65% ha assolit un 49% d'eficiència respecte les concentracions totals de REE; seguidament, l'extracció amb HCl 37%, ha assolit un 17% de rendiment extractiu. Les dues solucions salines de NaCl 1M i $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1M han assolit un 2% d'eficiència extractiva. L'element Ce, amb 5800 ppm en mitjana, representa aproximadament el 87% del total de les concentracions de REE; el La amb 293 ppm i el Nd amb 245 ppm, representen el 4% i 3% respectivament de les concentracions de lantànids totals presents en els fangs residuals.

Amb tot, es pot afirmar que hi ha una significativa concentració de REE en els fangs residuals per estudiar la implantació d'una línia de recuperació de lantànids dins de la planta de producció de DCP o si més no, considerar la venda directa dels llots com a sub-producte industrial enriquit en REE.

ÍNDEX

Capítol I

1. Antecedents	14
1.1. Residus. Visió general	14
1.1.1. Història i evolució de la percepció social dels residus.....	15
1.1.2. Reutilització.....	16
1.1.2.1. Evolució en la gestió dels residus.....	16
1.1.2.2. Ecologia industrial	17
1.1.2.3. Ciutat de Kalundborg	17
1.1.3. Concepte NORM.	18
1.1.3.1. Indústries classificades com a NORM	21
1.1.3.2. La indústria del fosfat.....	21
1.1.4. Marc legal i normatives.....	22
1.1.4.1. Normativa UE sobre els residus NORM	22
1.1.4.2. Normativa estatal sobre els residus NORM	23
1.2. Terres Rares. <i>RareEarth Elements</i>	24
1.2.1. Què són? Tipologies i classificacions.....	24
1.2.2. Història de les Terres Rares.....	34
1.2.3. Procedència geològica.....	35
1.2.3.1. Minerals de REE	35
1.2.3.2. Principals explotacions.....	37
1.2.4. Aplicacions i mercat de les Terres Rares	40
1.2.4.1. Aplicacions	40
1.2.4.2. El monopoli de Xina	41

1.2.4.3. El potencial d'Europa	45
1.3. Àmbit d'estudi. Empresa <i>Ercros</i> a Flix	50
1.3.1. Què és <i>Ercros</i> ?	50
1.3.2. Planta de producció de DCP	51
1.3.2.1. Localització geogràfica	51
1.3.2.2. Descripció de la planta	53
1.3.2.3. Procés de fabricació de DCP.....	54
1.3.2.4. Costos derivats dels residus	55

Capítol II

2. Justificació.....	57
3. Objectius	58
3.1. Objectius generals	58
3.2. Objectius específics	58
4. Metodologia	59
4.1. Esquema metodològic del projecte.....	60
4.2. Treball de camp	61
4.2.1. Mostreig.....	61
4.2.2. Selecció dels mètodes d'extracció.....	62
4.3. Pretractament mostres	64
4.4. Concentracions totals de REE als fangs residuals	64
4.5. Solucions extractives i mètodes de lixiviació	66
4.5.1. Lixiviació amb àcid fort HCl 37%.....	68
4.5.2. Lixiviació amb àcid fort HNO ₃ 65%.....	69
4.5.3. Lixiviació amb solució salina NaCl 1M	70

4.5.4. Lixiviació amb solució salina amb $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1M.....	71
4.6. Quantificació i determinació de les concentracions de REE	73

Capítol III

5. Resultats	77
5.1. Concentració total de lantànids	77
5.2. Resultat dels mètodes d'extracció	81
5.2.1. Resultats extracció amb HNO_3	81
5.2.2. Resultats extracció amb HCl	82
5.2.3. Resultats extracció amb NaCl	83
5.2.4. Resultats extracció amb $(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)$	83
5.3. Comparació entre mètodes i eficiències d'extracció	84

Capítol IV

6. Discussió dels resultats.....	87
6.1. Concentració màxima de lantànids	87
6.1.1. Distribucions percentuals dels fangs residuals.....	87
6.1.2. Concentracions màximes de REE	89
6.1.2.1. Roca fosfòrica	90
6.1.2.2. Fangs residuals.....	91
6.1.2.3. Explotacions mineres.....	92
6.2. Eficiència dels mètodes d'extracció	94
6.3. Viabilitat d'explotació.....	99

Capítol V

7. Conclusions	103
7.1. Presència de terres rares en els fangs residuals	103
7.2. Eficiències d'extracció dels mètodes de lixiviació seleccionats	103
7.3. Viabilitat d'explotació minera	104
8. Propostes de millora	105
8.1. Línies estratègiques i accions	105
8.2. Fitxes d'accions.....	106

Capítol VI

9. Acrònims	119
10. Glossari	120
Bibliografia.....	121

Documents tècnics

11. Programació	127
12. Pressupost.....	128
13. Petjada de carboni	130
13.1. Emissions derivades del transport	130
13.2. Emissions derivades del consum elèctric.....	131
13.3. Emissions derivades de la impressió.....	133
14. Article científic.....	134
15. Annex.....	144

ÍNDEX DE FIGURES I TAULES	
Capítol I	Pàgina
Figura 1.1: Evolució del complex industrial de Kalundborg des del 1961 fins al 2010	17
Figura 1.2: Cadena de desintegració del ²³⁸ U	19
Figura 1.3: Cadena de desintegració del ²³² Th	20
Figura 1.4: Posició del grup dels lantànids a la taula periòdica	33
Figura 1.5: Imatge de satèl·lit de la mina extractiva de REE a Bayan Obo (Xina)	38
Figura 1.6: Mapa geològic de la zona de Bayan Obo (Xina)	39
Figura 1.7: Producció mundial de terres rares	42
Figura 1.8: Pronòstic de la producció d de terres rares explotat a Xina fins l'any 2050.	44
Figura 1.9: Esquema on es mostren els diferents tipus i zones de formació de roques ígnies alcalines i carbonatites.	45
Figura 1.10: Mapa d'Europa on es mostren les extensions aproximades dels cinturons metal·logènètics potencialment rics en REE	48
Figura 1.11: Proporció de REO en cada mineral (%), comparant les reserves potencials a Europa respecte les reserves mundials i les de les actuals mines actives de terres rares	49
Figura 1.12: Estructuració grup industrial Ercros	50
Figura 1.13: Ortofotomapa 1:50.000 de l'àmbit de Flix	51
Figura 1.14. Mapa topogràfic 1:50.000 de l'àmbit de Flix	52
Figura 1.15: Imatge aèria de la fàbrica Ercros a Flix	52
Figura 1.16: Descripció de la planta Ercros de Flix (Tarragona).	53
Figura 1.17: Diagrama del procés de producció de fosfat bicàlcic	54
Figura 1.18: Ortofoto escala 1:5.000 del Racó de les Pubilles	56
Capítol II	
Figura 4.1. Pretractament dels llots, fase de trituració i homogeneïtzació	64
Figura 4.2. Vasos contenidors del microones <i>Mars Xpress</i>	65
Figura 4.3. Vista exterior del microones model <i>Mars Xpress</i>	66
Figura 4.4. Tubs de tefló utilitzats per emmagatzemar les solucions digerides	66
Figura 4.5. Agitador <i>Intelli Mixer RM-2M</i> en funcionament.	67
Figura 4.6. Centrifugador <i>Megafuge 10</i> en fase de preparació	67
Figura 4.7. Mostres essent col·locades en les cubetes del centrifugador de manera equilibrada en massa	67
Figura 4.8. Reacció entre el HCl 37% i la mostra de 1g de llots	69
Figura 4.9. Diagrama esquemàtic d'un aparell ICP-MS	74
Figura 4.10. Esquema de les parts que conformen un ICP-MS	74
Figura 4.11. Mostres filtrades en tubs d'assaig de 10 mL i caracteritzades numèricament segons mètode extractiu aplicat i digestions per microones	76
Capítol III	
Figura 5.1: Concentració total de lantànids en la roca fosfòrica (ppm)	77
Figura 5.2: Concentració total de lantànids en els fangs residuals (ppm).	78
Figura 5.3: Concentracions de lantànids extretes amb HNO ₃ al 65%. (ppm)	81
Figura 5.4: Concentracions de lantànids extretes amb HCl al 37% (ppm)	82
Figura 5.5: Concentracions de lantànids extretes amb NaCl 1M (ppm)	83
Figura 5.6: Concentracions de lantànids extretes amb (NH ₄) ₂ SO ₄ 1M (ppm)	83
Figura 5.7: Eficiències d'extracció dels diferents mètodes aplicats	84
Figura 5.8: Eficiències d'extracció per mètode i element lantànid.	85

Capítol IV	
Figura 6.1: Distribució de lantànids corresponent a les mitjanes dels anys mostrejats	87
Figura 6.2: Eficiències d'extracció dels diferents mètodes envers la digestió amb microones	84
Figura 6.3: Eficiències d'extracció globals dels diferents mètodes aplicats per a cada lantànid envers la digestió total amb microones	96
Figura 6.4. Procés extractiu de terres rares de Kola apatita (roca fosfòrica)	102
Capítol I	
Taula 1.1: Activitats d' ²³⁸ U i els seus descendents i de ²³² Th en equilibri secular en diferents tipologies de roca fosfòrica.	22
Taula 1.2: Classificació d'elements Terres Rares segons tipologia	33
Taula 1.3: Principals minerals de REE i contingut corresponent	35
Taula 1.4: Composició en % de les diferents tipologies de minerals trobats als principals dipòsits mundials, expressats com a òxid de l'element corresponen.	36
Taula 1.5: Reserves i producció minera mundial	38
Taula 1.6: Consum estimat global en % de REE segons aplicació a l'any 2012	40
Taula 1.7: Consum estimat global en kilotones de REE segons aplicació a l'any 2012	41
Taula 1.8: Demanda de terres rares segons aplicació.	43
Taula 1.9: Classificació de localitats potencials per a l'extracció de lantànids a Europa	46
Capítol II	
Taula 4.1. Llistat de materials i instruments emprats al llarg del treball de laboratori	63
Taula 4.2. Caracterització de les mostres emprades per la digestió amb microones mesurades amb la balança de precisió <i>Mettler AE 260 DeltaRange</i> de resolució de 0,001g	65
Taula 4.3. Caracterització de les mostres emprades per la extracció amb HCl 37% mesurades amb la balança de precisió <i>Mettler AE 260 DeltaRange</i> de resolució de 0,0001g	68
Taula 4.4. Caracterització de les mostres emprades per la extracció amb HNO ₃ 65% mesurades amb la balança de precisió <i>Mettler AE 260 DeltaRange</i> de resolució de 0,001g	70
Taula 4.5. Caracterització de les mostres emprades per la extracció amb NaCl 1M mesurades amb la balança de precisió <i>Mettler AE 260 DeltaRange</i> de resolució de 0,001g	71
Taula 4.6. Caracterització de les mostres emprades per la extracció amb (NH ₄) ₂ SO ₄ 1M mesurades amb la balança de precisió <i>Mettler AE 260 DeltaRange</i> de resolució de 0,0001g	72
Capítol III	
Taula 5.1: Càlcul de la desviació estàndard relativa de les rèpliques de la digestió amb microones	79
Taula 5.2: Càlcul de la desviació estàndard relativa de les rèpliques de l'extracció amb HNO ₃	79
Taula 5.3: Càlcul de la desviació estàndard relativa de les rèpliques de l'extracció amb HCl	79
Taula 5.4: Càlcul de la desviació estàndard relativa de les rèpliques de l'extracció amb NaCl	80
Taula 5.5: Càlcul de la desviació estàndard relativa de les rèpliques de l'extracció amb (NH ₄) ₂ SO ₄	80
Taula 5.6: Concentracions de lantànids obtingudes per cada mètode extractiu i any de mostra amb el rendiment corresponent.	86
Capítol IV	
Taula 6.1: Distribució de lantànids en diferents mines de roques fosfòriques i fangs residuals	88
Taula 6.2: Concentracions màximes dels elements lantànids per any de mostreig obtingudes per digestió amb microones (ppm) dels fangs residuals i de la roca fosfòrica, i factor d'enriquiment global i per element	90
Taula 6.3: Concentració de REE en una mostra d'apatita de Sudàfrica en ppm	91

Taula 6.4: Concentracions màximes de lantànids presents al fosfoguix	91
Taula 6.5: Concentracions en els principals minerals de REE a <i>Bayan Obo</i>	93
Taula 6.6: Eficiències extractives sobre mostres argiloses	98
Taula 6.7: Concentracions, tones mètriques/any de lantànids extrets i preus/tona i any per HNO ₃ i HCl amb la eficiència corresponent a cada metall en comparació amb el màxim. Concentracions corresponents a les mitjanes de rèpliques i anys de mostra	100
Documents tècnics	
Taula 12.1. Llistat de materials fungibles i material inventariable amb els respectius preus dels segons	129
Taula 13.1. Càlcul de les emissions derivades del transport integrant la visita a la zona d'estudi a Flix amb els viatges setmanals a la UAB en Kg CO ₂ eq	131
Taula 13.2. Càlcul de les emissions derivades del consum elèctric integrant els aparells i instruments emprats al llarg del projecte amb l'ús dels ordinadors i la il·luminació en Kg CO ₂ eq	132
Taula 13.3. Càlcul de les emissions derivades del paper emprat per imprimir el treball en kg CO ₂ eq	133

Capítol I

1. Antecedents

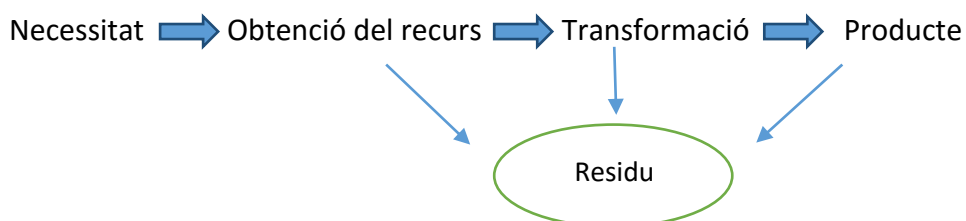
1.1. Residus. Visió general.

Qualsevol substància o objecte que el seu posseïdor se'n desfici o tingui la intenció o obligació de desfer-se'n. Els residus industrial, són els residus resultants de processos de fabricació, transformació, utilització, consum, neteja o manteniment generats per una activitat industrial (Llei 22/2011). Amb aquesta definició, fixem el punt de partida per contextualitzar l'evolució d'aquest concepte.

La societat humana, des de temps immemorials, s'ha caracteritzat per utilitzar les matèries primeres que el medi ambient ofereix i transformar-les en d'altres per cobrir una necessitat. Des d'un *Homo Sapiens* de fa 50.000 anys que utilitzava pedres i branques per elaborar eines de caça, fins qualsevol activitat tecnològica o industrial de l'actualitat. Qualsevol procés antròpic, per complex i/o variat que sigui, es pot acotar sota el mateix esquema:

Necessitat ➡ Obtenció del recurs ➡ Transformació ➡ Producte

No obstant, en aquest camí apareixen gairebé la totalitat de les vegades altres elements derivats que modifiquen la linealitat del procés. L'eficiència absoluta és pràcticament impossible d'assolir, per tant, tant en l'obtenció del recurs, com en la seva transformació i en el producte final, hi haurà una part sobrant que no podrà ser utilitzada en primera instància, això és, el residu.



Tot procés té els seus residus associats, inclòs els processos biològics i fisiològics, com per exemple, la respiració cel·lular, i és necessari entendre que un residu no és necessàriament inútil.

1.1.1. Història i evolució de la percepció social dels residus

Amb el marc de residu definit, el seguiment de l'evolució d'aquest concepte es relaciona amb les diferents perspectives de la societat. És a dir, entendre què és un residu, no és quelcom que hagi romàs en el temps, sinó que són les mateixes variacions d'aquesta percepció les que fan que el tractament d'aquests avanci en un sentit o altre. Aquestes variacions són en una escala de menys a més percepció global, és a dir, a mesura que la societat ha anat prenent consciència sobre l'augment de les emissions i de la generació de residus, les lleis que estipulen i regulen aquest àmbit han anat adaptant-se de la mateixa manera. En certa manera, l'evolució del concepte residu és com un cadena d'esdeveniments en la que l'avenç en el coneixement científic que alhora es trasllada poc a poc sobre la societat, fa aparèixer noves sensibilitats i percepcions.

Des del 1992 amb la cimera de la Terra a Rio De Janeiro, la consciència social i activa pel desenvolupament sostenible ha anat guanyant pes en quasi bé tots els àmbits de la societat; professional, polític, econòmic, social, etc. Aquesta conscienciació pel medi està relacionada linealment i directa amb l'avanç de la gestió dels residus a totes les escales, des de la mateixa identificació i separació a cada llar, fins a la gestió de grans quantitats a escala industrial. No obstant, la generació de residus apareix en totes les fases de les activitats de tots els sectors, i d'aquest fet se'n deriva que hi hagi una gran diversitat dels mateixos i la conseqüent complexitat de la seva gestió (Bretcha, fundació CONAMA).

Ens trobem davant una situació de creixement tecnològic global, i per tant, les eines per poder gestionar qualsevol residu cada vegada són majors, paradoxalment, existeix una incapacitat per garantir que l'eficiència en el tractament de residus també vagi a l'alça, i això és un dels principals problemes futurs que hem d'afrontar com a societat.

Avui en dia, és un fet acceptat globalment que els patrons de consum intensiu de recursos i de producció en els que es basa el model de desenvolupament actual són insostenibles. Per mantenir aquests patrons, s'ha estimat que l'any 2100 caldran els recursos de quatre vegades el nostre planeta. A més, aquest model de desenvolupament depèn d'un sistema energètic que es basa en gran mesura en l'ús de combustibles fòssils, la principal font de gasos d'efecte d'hivernacle responsables del canvi climàtic i de conflictes internacionals. Així doncs, cal redefinir aquests patrons de consum i producció insostenibles per donar pas a models de desenvolupament que s'adaptin a la capacitat dels ecosistemes i que siguin baixos en emissions de carboni.

A la Mediterrània, el canvi cap a un consum i una producció sostenibles es converteix en una necessitat urgent a causa de la pressió que el desenvolupament econòmic de

21 països d'aquesta regió està exercint sobre el medi ambient local. Aquesta pressió es caracteritza i està afectada per l'escassetat d'aigua, el creixement demogràfic i la ràpida urbanització de les zones costaneres, l'augment de la generació de residus, el canvi climàtic i el turisme de masses.

És evident que les tendències de consum i producció actuals són la causa principal de la degradació ambiental de la regió. En aquest sentit, la petjada ecològica de cada país mediterrani, sense excepcions, presenta un dèficit ecològic, cosa que significa que el capital ambiental de cada país es consumeix més ràpid del que és capaç de renovar-se (CPRAC).

1.1.2. Reutilització.

A continuació és fa una descripció ha canviat la reutilització i tractament dels residus des d'un punt de vista industrial, junt amb l'aparició de nous conceptes com economia circular i ecologia industrial, amb la ciutat de Kalundborg (Dinamarca) com a exemple.

1.1.2.1. Evolució en la gestió dels residus

És una evidència que avui en dia els recursos són un bé cada cop més escàs i al mateix temps més difícils d'obtenir. Vivim en un planeta finit que no pot alimentar, amb el mateix ritme de consum, l'actual demanda generada de recursos per l'exponencial creixement demogràfic i evolució tecnològica. Actualment, de tots els materials utilitzats en el sistema econòmic, només una petita part (7-10%) es converteix en allò desitjat en una empresa: crear útils, productes, etc. La resta es converteix en rebuig (residu). D'altra banda, de tots els productes fabricats, la gran majoria es converteixen en residu abans de 6 setmanes després de la seva comercialització i el 80% es descarten després d'un únic ús (per exemple l'ús d'envasos), d'altra banda, les sortides no vendibles dels processos productius es calculen entre el 30-50% del total (US EngineeringAcademy).

És per això que incitar i conscienciar a la societat el reciclatge, és de vital importància per arribar a aconseguir una certa sostenibilitat, tant per l'actual com per les futures generacions, allargant la vida de les matèries primeres, que ens són de vital importància. Des de ja fa unes dècades que s'han anat implantant sistemes per a poder reutilitzar al màxim els residus i és que una bona gestió d'aquests, pot arribar a reduir-los pràcticament al 100% i és quan l'ecologia industrial o l'economia circular pren sentit.

Un dels pilars d'aquest treball doncs, és la de fer un pas endavant en l'intent de poder aproximar-se una fabricació industrial amb "residu zero", i arribar doncs, a la futura implantació d'una ecologia industrial completa.

1.1.2.2. Ecologia industrial

L'ecologia és l'àrea multidisciplinària que vol assimilar el funcionament dels sistemes industrials al dels ecosistemes naturals. Implica una interrelació d'indústries i una relació sostenible amb l'entorn natural i social que envolta el sistema industrial. És la relació entre indústries o altres entitats que vol tendir a tancar el cicle de la matèria i, per tant, obtenir un nivell zero de residus mitjançant la utilització dels residus i subproductes d'unes indústries com a matèria primera de les altres, com passa en els ecosistemes naturals. L'objectiu del qual és tancar el cicle de vida de la matèria i obtenir així el mínim nivell possible de residus. Per tant, optimitzar els recursos i reduir les càrregues contaminants del medi.

1.1.2.3. Ciutat de Kalundborg: exemple d'ecologia industrial

La ciutat de Kalundborg és un molt bon exemple d'ecologia industrial. És una ciutat situada a Dinamarca que al llarg dels anys ha aconseguit tenir un sistema industrial sense generar pràcticament cap residu. Això s'ha aconseguit gràcies a què cada empresa que s'ha anat instal·lant, ho ha fet aprofitant els residus generats d'altres empreses ja actives com a matèries primeres. Així, avui dia ha aconseguit conformar tot un ecosistema tancat on tot el rebuig és aprofitat per produir altres productes o energia per climatitzar els edificis.

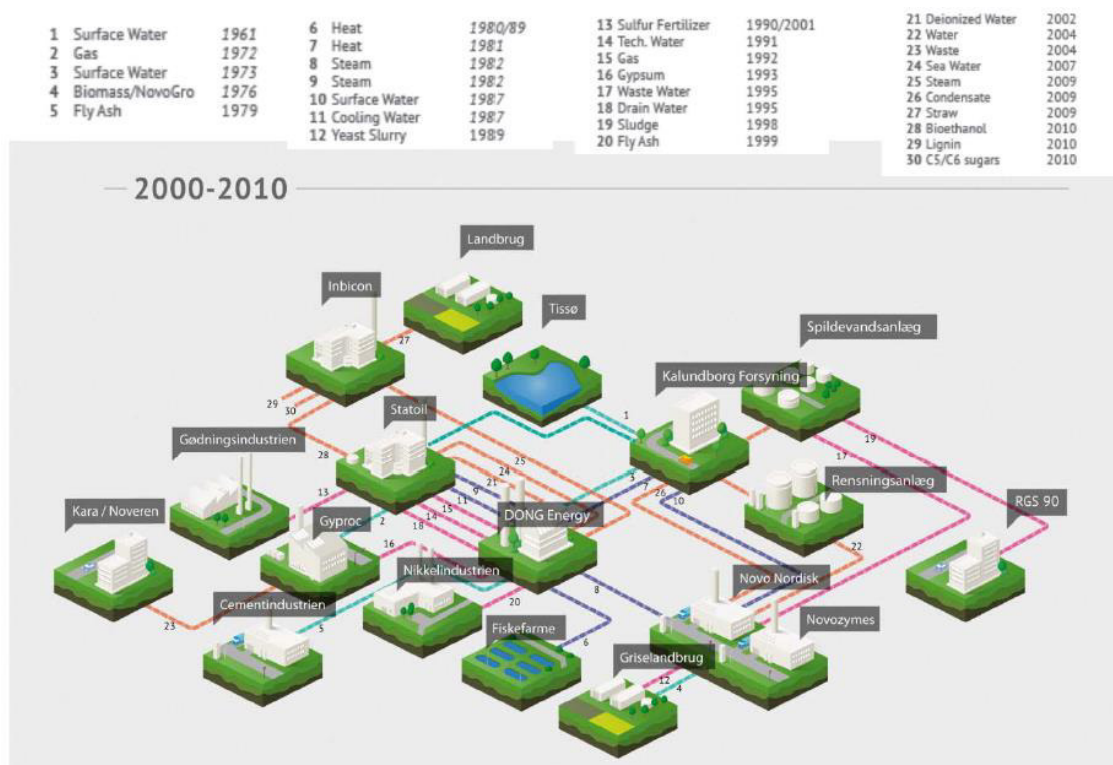


Figura 1.1: Evolució del complex industrial de Kalundborg des del 1961 fins al 2010.

Beneficis obtinguts per la ciutat de Kalundborg:

- ✓ Reducció en l'emissió anual de CO₂ en 240.000 tones.
- ✓ 30.000 tones de palla convertides en 5.4 milions de litres d'etanol.
- ✓ 150.000 tones de llevat que substitueixen el 70% de la proteïna de soja en la mescla que s'utilitza tradicionalment per alimentar més de 800.000 porcs.
- ✓ Reciclatge de 150.000 tones de guix de la dessulfuració de gasos (eliminació de SO₂) que substitueix la matèria prima habitual (CaSO₄).

Des del 1992 amb la cimera de la Terra a Rio De Janeiro, la consciència social i activa pel desenvolupament sostenible ha anat guanyant pes en quasi bé tots els àmbits de la societat; professional, polític, econòmic, social, etc. Aquesta conscienciació pel medi està relacionada linealment i directa amb l'avanç de la gestió dels residus a totes les escales, des de la mateixa identificació i separació a cada llar, fins a la gestió de grans quantitats a escala industrial. No obstant, la generació de residus apareix en totes les fases de les activitats de tots els sectors, i d'aquest fet se'n deriva que hi hagi una gran diversitat dels mateixos i la consegüent complexitat de la seva gestió (Bretcha).

Ens trobem davant una situació de creixement tecnològic global, i per tant, les eines per poder gestionar qualsevol residu cada vegada són majors, paradoxalment, existeix una incapacitat per garantir que l'eficiència en el tractament de residus també vagi a l'alça, i això és un dels principals problemes futurs que hem d'afrontar com a societat.

1.1.3. Concepte NORM

NORM és l'acrònim de *NaturallyOcurringRadioactive Materials* i es refereix als radionúclids que es produeixen naturalment en quantitats significatives a la terra (IAEA, 2003). Aquesta definició engloba tots els materials que superin certs nivells de radionúclids. Una altra visió de NORM que pot ajudar a definir els àmbits, classifica com a tals aquells materials que són designats per la llei nacional o per regulació dels òrgans competents, a un control regulat degut a la seva radioactivitat (IAEA, 2006).

Molts d'aquests radionúclids que s'engloben dins els materials NORM són el ⁴⁰K i radionúclids de la cadena de desintegració del ²³⁸U (Fig. 1) ²³²Th (Fig.2) i del ²³⁵U. Els nivells orientatius definits per a considerar un material amb continguts de les cadenes del ²³⁸U i del ²³²Th, és que superin concentracions de 1000Bq·Kg⁻¹ i de 10.000 Bq·Kg⁻¹ per al ⁴⁰K (IAEA, 2006), encara que aquests valors dependran de la legislació establerta en cada país. L'²³⁸U i el ²³²Th estan presents en els residus que tractarem en aquest estudi, per tant hem de tenir present que entre d'altres, hi trobarem tots els radionúclids corresponents a les seves cadenes de desintegració i consegüentment, són classificats com a residus NORM, ja que superen les concentracions establertes pel que fa a nivells de radioactivitat.

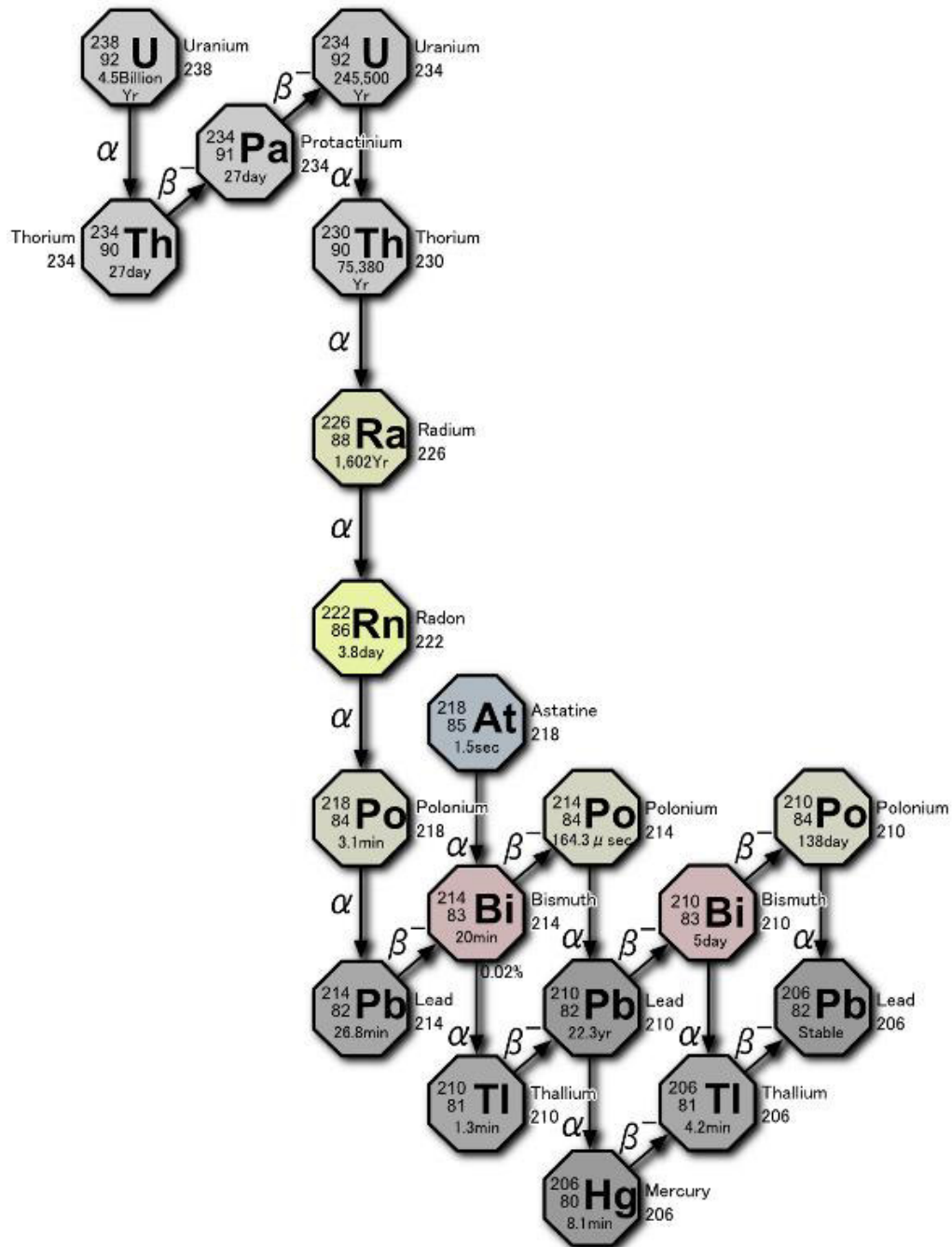


Figura 1.2: Cadena de desintegració del ^{238}U . Font: American Heritage Dictionary "radioactive series"

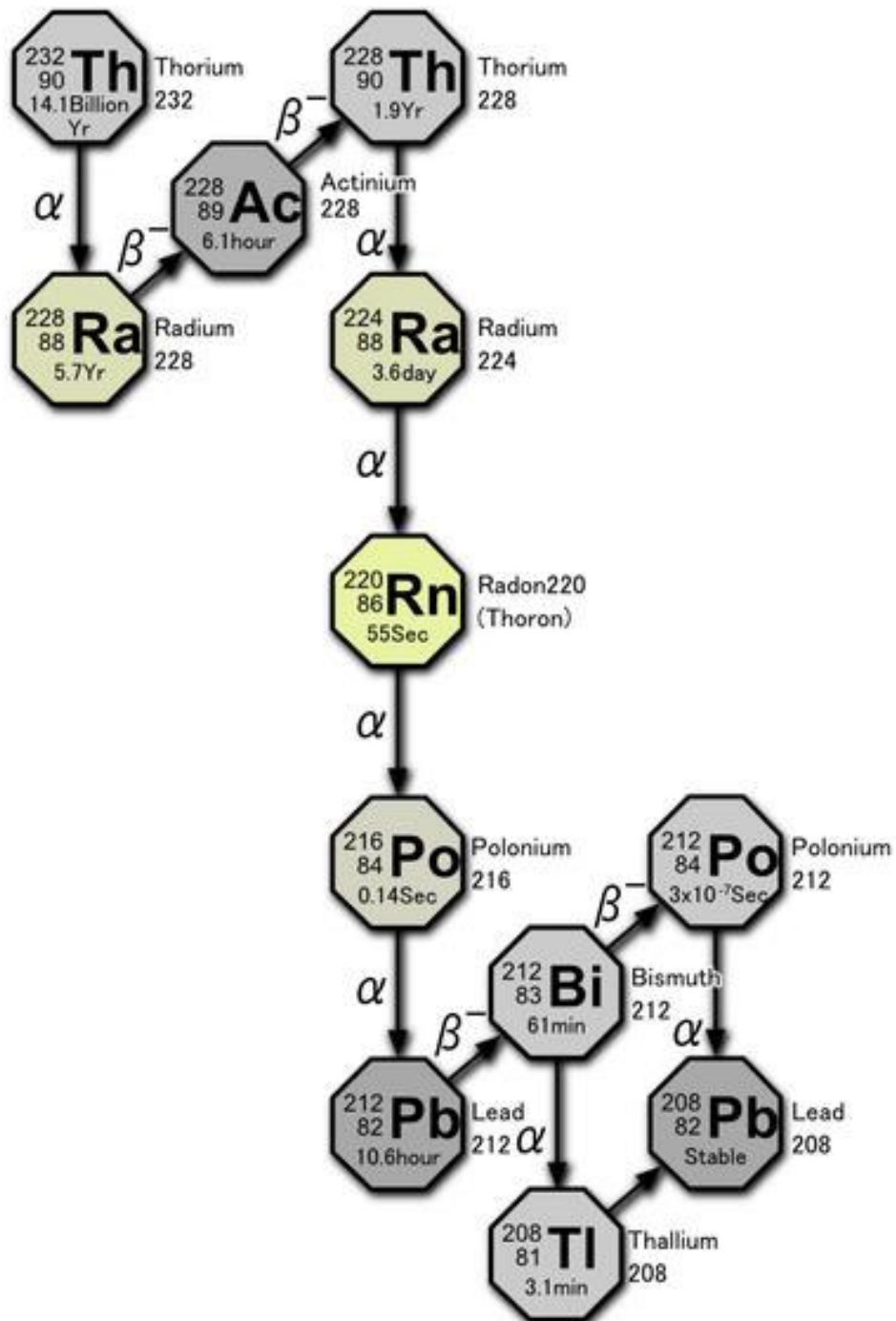


Figura 1.3: Cadena de desintegració del ^{232}Th . Font: American Heritage Dictionary "radioactive series"

1.1.3.1. Indústries classificades com a NORM

Les indústries NORM són aquelles que en processos d'extracció o qualsevol altra operació que inclogui minerals o matèries primeres, existeixi la possibilitat de què la dosi efectiva augmenti, a causa de la exposició als radionúclids naturals existents en el material, a treballadors o membres del públic. Queden excloses d'aquesta catalogació els materials del cicle nuclear (IAEA, 2006). Els sectors industrials que poden ser més susceptibles d'estudiar les seves mesures de regulació són (IAEA, 2006),(IAEA, 2003):

- Extracció d'elements rars (Rare Earths Elements)
- Producció i ús del Th i els seus productes
- Producció de Niobi i Ferro-niobi
- Extracció de minerals que no siguin mineria del Urani
- Producció de petroli i gas
- Manufactura de pigments de TiO₂
- La indústria del fosfat*
- La indústria del zirconi i del òxid de zirconi
- Producció d'estany, coure, alumini, zinc, plom, ferro i acer
- Combustió de carbó
- Tractament d'aigües
- Producció calorífica de fòsfor
- Producció d'energia Geotèrmica
- Producció de ciment

*Planta ERCROS de Flix (Tarragona), consumeix roca fosfòrica com a matèria primera.

1.1.3.2. La indústria del fosfat

El fosfat és un nutrient essencial per un bon creixement dels animals i plantes i a la vegada, escàs en estat natural (nutrient limitant). Per tant existeix la necessitat de produir fertilitzant i suplementos alimentaris de forma artificial per poder abastir l'actual augment de la demanda del mercat agrícola i ramader. En la indústria del fosfat doncs, destaquen la fabricació de l'àcid fosfòric, la de fertilitzants fosfatats i la del fosfat bicàlcic entre d'altres (Mulas, 2012).

A Espanya existeixen tres plantes importants dedicades a la indústria del fosfat; la planta de Huelva, segona més gran d'Europa en el seu àmbit, que produeix fertilitzants; la planta de Flix (objecte del present estudi) i la de Cartagena, que produeixen fosfat bicàlcic (García-Tavera et al., 2010).

La matèria primera utilitzada en la indústria del fosfat és la roca fosfòrica. Aquesta roca conté una certa quantitat de radionúclids naturals (²³⁸U, ²³²Th), per tant, els residus

procedents d'aquestes plantes s'han de classificar i tractar com a residus NORM. Tot i així s'ha de tenir en compte que no totes les roques fosfòriques presenten la mateixa radioactivitat, ja que depenent de la seva procedència i formació (roques ígnies o sedimentàries) tindran més o menys nivells de radiació. Com es pot observar a la taula 1.1, la roca fosfòrica d'origen sedimentari, és la que acostuma a tenir activitats més altes d' ^{238}U i els seus descendents en equilibri secular, que la roca fosfòrica ígnia (UNSCEAR, 1982). En el cas del nostre estudi la roca fosfòrica és d'origen sedimentari i prové del Marroc.

Taula 1.1: Activitats d' ^{238}U i els seus descendents i de ^{232}Th en equilibri secular en diferents tipologies de roca fosfòrica. Font: (Casacuberta, 2011).

Ubicació	Sedimentaria/Ígnia	^{238}U (Bq·kg ⁻¹)	^{232}Th (Bq·kg ⁻¹)
EEUU (Florida)	Sedimentaria	1300-1900	30-90
EEUU (Carolina del Sud)	Sedimentaria	4800	78
Marroc	Sedimentaria	1500-1700	10-200
Tanzania	Sedimentaria	5022	717
Rússia (Kola)	Ígnia	90	91
Brazil	Ígnia	114-880	204-753
Sudàfrica	Ígnia	100-200	483-564

1.1.4. Marc legal i normatives

Enfocat l'àmbit dels residus d'interès en el present projecte, els residus NORM, trobem diferents normatives i legislacions que han estipulat i estipulen com han de gestionar-se i manipular-se a nivell europeu i que es transposen als diferents països comunitaris.

1.1.4.1. Normativa UE sobre els residus NORM

Existeixen tres grans organismes internacionals en matèria de seguretat nuclear: la UNSCEAR, la ICPR i la IAEA. Aquestes organismes s'encarreguen d'elaborar documents orientatius sobre seguretat nuclear, però en aquest cas en centrarem només en el que dicten en l'àmbit de les indústries NORM. Els documents orientatius es transposen en documents emesos per la *Comunitat Europea de la Energia Atòmica (Euratom)* que és la que emet les directives a partir de les quals, i conjuntament amb l'òrgan competent de cada país, s'elaboren i es desenvolupen les lleis i les guies de seguretat nuclear.

Actualment, la directiva que està en vigor és la Directiva 2013/59/Euratom del consell del 5 de desembre de 2013, per la qual s'estableixen normes de seguretat bàsiques per la protecció contra perills derivats de la exposició a radiacions ionitzants. Aquesta directiva a més, deroga totes les anteriors ja que és una actualització millorada. Deroga

per tant, les Directives 89/618/Euratom, 90/641/Euratom, 96/29/Euratom, 97/43/Euratom i 2003/122/Euratom.

Pel que fa les indústries NORM, la Directiva 2013/59/Euratom preveu una extensa llista de mesures d'actuació per cada tipus d'indústria o activitat industrial associada que tracti amb aquest tipus de residu. També proporciona les eines i requisits per el control dels magatzems segellats i no segellats d'aquests residus, a més d'establir quins mecanismes de seguretat passiva han d'incorporar els estats membres, i quines accions realitzar sobre zones contaminades (Directiva 2013/59/Euratom).

1.1.4.2. Normativa estatal sobre els residus NORM

Com ja hem dit en el subapartat anterior els documents orientatius dels òrgans internacionals es transposen en directives (Euratom) que conjuntament amb l'òrgan competent de cada país, serviran per confeccionar les lleis. En el cas de l'Estat Espanyol, l'òrgan competent és el Consell de Seguretat Nacional, que legisla a través de Reials Decrets.

El procés de generació dels documents orientatius segueix sempre, primer de tot, la Comissió Internacional de la Protecció Radiològica (ICPR) publica les recomanacions bàsiques de seguretat (ICPR-103, 2007), dintre d'aquestes publicacions apareixen descrits els principis bàsics en els que s'ha de basar la protecció radiològica. A partir d'aquestes recomanacions es redacten els Estàndards Internacionals de Seguretat Bàsics per la Protecció enfront a les Radiacions Ionitzants (IAEA, 2003 i IAEA, 2006). En funció del que s'exposa en aquests documents actualitzats, s'elabora la Directiva 2013/59/Euratom i es transposa a cada estat membre, cal dir però que a Espanya encara no s'ha transposat. La Directiva juntament amb els documents actualitzats, s'integren en la legalitat de cada país, en el cas d'Espanya, el Reial Decret 1439/2010, del 5 de novembre, és el més actual que recull de forma àmplia els aspectes referents a les indústries i activitats relacionades amb la radiació atòmica, i consegüentment, també amb la indústria NORM (Reial Decret 1439/2010). Aquest Reial Decret modifica el Reglament sobre protecció sanitària contra radiacions ionitzants aprovat pel Reial Decret 783/2001, del 6 de juliol.

Per últim, existeix un ordenament que té com a objectiu regular la gestió dels residus que continguin radionúclids naturals, és a dir, els residus NORM, entesos com els residus derivats d'una activitat als que no se'ls hi preveu cap ús (Ordre IET/1946/2013).

Centrant-nos de nou en l'àmbit general dels residus, existeix una figura anomenada DARI, Declaració Anual de Residus Industriales, que han de complir les empreses inscrites en el registre de productors de residuals industrials (Decret 88/2010). Si la

activitat industrial es gestora de residus haurà d'omplir el model específic de Declaració Anual per Gestors (DARIG).

1.2. Terres Rares *Rare Earth Elements*

En el següent apartat es descriuen detalladament les tant les característiques com usos i mercat, referent a les terres rares.

1.2.1. Què són? Tipologia i classificacions

Les anomenades Terres Rares, conegudes també com a elements lantànids, conformen el grup natural més nombrós que es troba dins la taula periòdica. El nom comú que reben, terres rares, prové d'una traducció no gaire encertada de l'anglès, *Rare earth*, que literalment vol dir minerals escassos. Quan es van començar a descriure, sempre es trobaven dins de minerals complexos i es separaven com a òxids, i justament en aquella època es denominava terres als minerals. Tot i semblar contradictori pel que pugui significar el nom, no són pas minerals difícils de trobar, sinó més bé el contrari, ja que són més nombrosos que la majoria de metalls comuns (Cara, 2013). En lloc de trobar-se en dipòsits grans, es troben dispersos en petites quantitats. El lantani, que és el més escàs del grup és, aproximadament, unes 200 vegades més abundant que l'or. Tot i així, els jaciments que valguin la pena explotar per la seva concentració són molt escassos i estan localitzats en zones remotes (Folger, 2011). La similitud de les seves propietats químiques i físiques, fa inevitable que apareguin junt a minerals al llarg de l'escorça terrestre, cosa que dificulta molt els processos de separació per aconseguir els metalls purs (Cara, 2013).

En la comunitat científica, sovint es parla dels Lantànids com a Terres Rares i viceversa, això és una classificació que sempre ha generat controvèrsia, ja que dintre del grup dels 17 elements que conformen les Terres Rares, n'hi ha dos que no són lantànids: l'Escandi (Sc) amb $Z=21$, i l'Itri (Y) amb $Z=39$. Tot i no ser lantànids, se'ls engloba dins del grup de les Terres Rares degut al comportament similar que tenen (Cara, 2013).

La classificació dels elements que conformen les Terres Rares (REE) es pot en base a diferents criteris. En primer terme, abans de realitzar cap classificació, és necessari definir tots els elements que conformen les REE i les seves principals característiques (Lucas et al., 2015) representades a través de les següents fitxes:

<p>Escandi</p> <p>Sc</p>	<p>És un element de la taula periòdica amb $Z = 21$. És un metall tou, molt lleuger, resistent l'atac de l'àcid nítric i fluorhídric, de color platejat, exposat a l'aire perd la lluentor adoptant un color lleugerament rosat. El seu estat d'oxidació més comú és +3 i les seves sals són incolores.</p>
Massa atòmica	39,978 ~ 53,963 umas
Configuració electrònica	[Ar] 3d ¹ 4s ²
Estat físic	Sòlid (a 25°C)
Punt d'ebullició	1541 °C
Densitat	2,985 g·cm ⁻³
Isòtops	L'escandi natural té un únic isòtop estable, el Sc-45. Es coneixen 13 isòtops radioactius de què els més estables són el Sc-46 amb 83,79 dies de període de semidesintegració, el Sc-47 (3,3492 dies) i Sc-48 (43,67 hores). La resta d'isòtops radioactius tenen períodes de semidesintegració inferiors a les 4 hores i la majoria menors de 2 minuts.

<p>Itri</p> <p>Y</p>	<p>És un element de la taula periòdica amb $Z = 39$. És un metall de transició metàl·lic platejat usat normalment per aconseguir el color vermell als televisors. L'itri és un metall platejat, relativament estable en l'aire. Dividit en làmines molt fines es torna inestable en l'aire. L'estat comú d'oxidació de l'itri és +3.</p>
Massa atòmica	88,90585 umas
Configuració electrònica	[Kr]4d ¹ 5s ²
Estat físic	Sòlid (a 25°C)
Punt d'ebullició	1526 °C
Densitat	4472 kg/m ³
Isòtops	L'itri natural esta format només per un <u>isòtop</u> , el ⁸⁹ Y. Els isòtops radioactius més estables són el ⁸⁸ Y amb un <u>període de semidesintegració</u> de 106.65 dies i el ⁹¹ Y amb un període de semidesintegració de 58.51 dies. Tots els altres isòtops tenen períodes de semidesintegració de menys d'un dia, excepte el ⁸⁷ Y que té un període de semidesintegració de 79,8 hores, i el ⁹⁰ Y, de 64 hores. El mode de desintegració dominant per sota del ⁸⁹ Y estable és la <u>captura electrònica</u> i després és l' <u>emissió beta</u> . S'han sintetitzat vint-i-sis isòtops inestables. El ⁹⁰ Y existeix en equilibri amb l'isòtop producte de desintegració <u>estronci-90</u> , (producte d' explosions nuclears).

Lantani La	<p>És l'element de la taula periòdica amb $Z = 57$. És el primer de la sèrie dels Lantànids El Lantani existeix només en traces en minerals degut a la seva alta reactivitat química. És d'aspecte blanc platejat.</p>
Massa atòmica	138.9055 umas
Configuració electrònica	$5d^1 6s^2$ (gas noble més proper- Xenó (Xe))
Estat físic	Sòlid (a 25°C)
Punt d'ebullició	920 °C
Densitat	6146 kg/m ³
Isòtops	La ¹³⁷ (sintètic). Cadena de desintegració: Captura electrònica (ϵ) → Ba ¹³⁷

Ceri Ce	<p>És l'element de la taula periòdica amb $Z = 58$. És l'element que segueix al Lantani. Es tracta d'un metall tou i molt dúctil de color gris metàl·lic que es torna rogenc si s'exposa a l'aire degut a la seva accelerada oxidació. Molt escàs a l'escorça terrestre (0,0046%, traces minerals), tanmateix, és l'element més abundant d'entre tots els que conformen les REE.</p>
Massa atòmica	116 umas
Configuració electrònica	$4f^1 5d^1 6s^2$
Estat físic	sòlid (a 25°C)
Punt d'ebullició	795 °C
Densitat	6770 kg/m ³
Isòtops	<p>Ce¹³⁴ (sintètic, captura electrònica → La¹³⁴) Ce¹³⁶ (Estable amb 78 neutrons) Ce¹³⁸ (Estable amb 82 neutrons) Ce¹³⁹ (sintètic, captura electrònica → La¹³⁹ (estable)). Ce¹⁴⁰ (estable amb 82 neutrons i el més abundant amb un 88,45%) Ce¹⁴¹ (sintètic, emissió beta → Pr¹⁴¹) Ce¹⁴² (Emissió beta → Nd¹⁴² i el segon més abundant amb un 11,114%) Ce¹⁴⁴ (sintètic, emissió beta → Pr¹⁴⁴)</p>

Praseodimi Pr	Element de la taula periòdica amb $Z = 59$. És un metall mal·leable, dúctil i tou. De color platejat. Quan s'oxida amb l'aire adopta un to verdós tot i que és més resistent a oxidar-se que d'altres elements de les terres rares. Reacciona ràpidament amb l'aigua.
Massa atòmica	140,907 umas
Configuració electrònica	$6s^2 4f^3$
Estat físic	sòlid (a 25°C)
Punt d'ebullició	930,8 °C
Densitat	6640 kg/m ³
Isòtops	Pr ¹⁴¹ (és el 100% del que trobem a la natura, estable amb 82 neutrons) Pr ¹⁴² (sintètic, captura electrònica → Nd ¹⁴² Emissió beta → Ce ¹⁴²) Pr ¹⁴³ (sintètic, emissió beta → Nd ¹⁴³)

Neodimi Nd	Element de la taula periòdica amb $Z = 60$. Característic per tenir una brillantor metàl·lica-platejada.
Massa atòmica	144,24umas
Configuració electrònica	$4f^4 6s^2$
Estat físic	sòlid (a 25°C)
Punt d'ebullició	1021 °C
Densitat	6800 kg/m ³
Isòtops	Nd ¹⁴² (el més abundant amb un 27,2% a la natura, estable amb 82 neutrons) Nd ¹⁴³ (estable amb 83 neutrons) Nd ¹⁴⁴ (emissió alfa → Ce ¹⁴⁰) Nd ¹⁴⁵ (estable amb 85 neutrons) Nd ¹⁴⁶ (estable amb 86 neutrons) Nd ¹⁴⁸ (estable amb 88 neutrons) Nd ¹⁵⁰ (emissió beta → Sm ¹⁵⁰)

Samari Sm	<p>Element de la taula periòdica amb $Z = 62$. S'oxida fàcilment amb l'aire donant lloc a un compost de color groc pàl·lid, molt soluble en la gran part dels àcids.</p>
Massa atòmica	150,36 umas
Configuració electrònica	$6s^2 4f^6$
Estat físic	sòlid (a 25°C)
Punt d'ebullició	1072 °C
Densitat	7353 kg/m ³
Isòtops	<p>Sm¹⁴⁴ (estable amb 82 neutrons) Sm¹⁴⁶ (sintètic, emissió alfa → Nd¹⁴²) Sm¹⁴⁷ (emissió alfa → Nd¹⁴³) Sm¹⁴⁸ (emissió alfa → Nd¹⁴⁴) Sm¹⁴⁹ (emissió alfa → Nd¹⁴⁵) Sm¹⁵⁰ (estable amb 88 neutrons) Sm¹⁵² (el més abundant a la natura amb un 26.75%, estable amb 90 neutrons) Sm¹⁵⁴ (estable amb 92 neutrons).</p>

Europi Eu	<p>Element químic de la taula periòdica amb $Z = 63$. La seva principal característica és que és l'element més reactiu de tots els que conformen les terres rares. El trobem en traces minerals.</p>
Massa atòmica	151,964 umas
Configuració electrònica	$4f^7 6s^2$
Estat físic	sòlid (a 25°C)
Punt d'ebullició	826 °C
Densitat	5264 kg/m ³
Isòtops	<p>Eu¹⁵⁰ (sintètic, captura electrònica → Sm¹⁵⁰) Eu¹⁵¹ (emissió alfa → Pm¹⁴⁷) Eu¹⁵² (sintètic, captura electrònica → Sm¹⁵² Emissió beta → Gd¹⁵²) Eu¹⁵³ (el més abundant a la natura amb un 52,5%, estable amb 90 neutrons)</p>

Gadolini <h1 style="margin: 0;">Gd</h1>	<p>Element químic de la taula periòdica amb $Z = 64$. És un metall de color blanc platejat, força mal·leable i dúctil. Només es troba a la naturalesa combinat amb sals (traces).</p>
Massa atòmica	157,25 umas
Configuració electrònica	$4f^7 5d^1 6s^2$
Estat físic	sòlid (a 25°C)
Punt d'ebullició	1312 °C
Densitat	7901 kg/m ³
Isòtops	<p>Gd¹⁵² (emissió alfa → Sm¹⁴⁸) Gd¹⁵⁴ (estable amb 90 neutrons) Gd¹⁵⁵ (estable amb 91 neutrons) Gd¹⁵⁶ (estable amb 92 neutrons) Gd¹⁵⁷ (estable amb 93 neutrons) Gd¹⁵⁸ (el més abundant a la natura amb un 24,84%, estable amb 94 neutrons) Gd¹⁶⁰ (emissió beta → Dy¹⁶⁰)</p>

Terbi <h1 style="margin: 0;">Tb</h1>	<p>Element químic de la taula periòdica amb $Z = 65$. És un metall platejat lleugerament brillant relativament estable en l'aire. Fàcilment mal·leable i dúctil. El seu òxid es d'un color marró fosc i es coneixen 21 isòtops.</p>
Massa atòmica	158,92 umas
Configuració electrònica	[Xe] $6s^2 4f^9$
Estat físic	sòlid (a 25°C)
Punt d'ebullició	1356 °C
Densitat	8219 kg/m ³
Isòtops	<p>Tb¹⁵⁷ (Captura electrònica → Gd¹⁵⁷) Tb¹⁵⁸ (Emissió Beta menys → Gd¹⁵⁸, Dy¹⁵⁸) Tb¹⁵⁹ (Estable amb 94 neutrons)</p>

Disprosi <h1 style="text-align: center;">Dy</h1>	<p>Element químic de la taula periòdica amb $Z = 66$. Metall de color platejat blanquinós. Es troba a la natura format per 7 isòtops. La mostra pura s'obté a través d'intercanvi iònic. Fàcilment soluble en àcids minerals diluïts.</p>
Massa atòmica	162,5 umas
Configuració electrònica	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^{10}$
Estat físic	sòlid (a 25°C)
Punt d'ebullició	1412 °C
Densitat	8551 kg/m ³
Isòtops	<p>Dy¹⁵⁴ (Emissió Alfa -> Gd¹⁵⁰) Dy¹⁵⁶ (Estable amb 90 neutrons) Dy¹⁵⁸ (Estable amb 92 neutrons) Dy¹⁶⁰ (Estable amb 94 neutrons) Dy¹⁶¹ (Estable amb 95 neutrons) Dy¹⁶² (Estable amb 96 neutrons) Dy¹⁶³ (Estable amb 97 neutrons) Dy¹⁶⁴ (Estable amb 98 neutrons)</p>

Holmi <h1 style="text-align: center;">Ho</h1>	<p>Element químic de la taula periòdica amb $Z = 67$. Metall platejat, mal·leable i força suau. Té propietats magnètiques inusuals.</p>
Massa atòmica	164,93 umas
Configuració electrònica	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^{11}$
Estat físic	sòlid (a 25°C)
Punt d'ebullició	1474 °C
Densitat	8800 kg/m ³
Isòtops	Ho ¹⁶⁵ (Estable amb 98 neutrons)

Erbi Er	<p>Element químic de la taula periòdica amb $Z = 68$. Metall de color platejat i mal-leable. Dins dels lantànids és el metall que s'oxida amb més lentitud. Es troba en 6 isòtops estables i es coneixen 9 isòtops radioactius. Les propietats d'aquest element van influenciades per el tipus de impureses que conté.</p>
Massa atòmica	167,26 umas
Configuració electrònica	[Xe] $6s^2 4f^{12}$
Estat físic	sòlid (a 25°C)
Punt d'ebullició	1529 °C
Densitat	9066 kg/m ³
Isòtops	<p>Er¹⁶⁰ (Captura electrònica -> Ho¹⁶⁰) Er¹⁶² (Estable amb 94 neutrons) Er¹⁶⁴ (Estable amb 96 neutrons) Er¹⁶⁵ (Captura electrònica -> Ho¹⁶⁵) Er¹⁶⁶ (Estable amb 98 neutrons) Er¹⁶⁷ (Estable amb 99 neutrons) Er¹⁶⁸ (Estable amb 100 neutrons) Er¹⁶⁹ (Emissió Beta menys -> Tm¹⁶⁹) Er¹⁷⁰ (Estable amb 102 neutrons) Er¹⁷¹ (Emissió Beta menys -> Tm¹⁷¹) Er¹⁷² (Emissió Beta menys -> Tm¹⁷²)</p>

Tuli Tm	<p>Element químic de la taula periòdica amb $Z = 69$. Metall de color platejat i brillant, mal-leable i dúctil amb bones propietats ferromagnètiques. Es coneixen 25 isòtops i és un element força estable en estat natural.</p>
Massa atòmica	168,93421 umas
Configuració electrònica	[Xe] $4f^{13} 6s^2$
Estat físic	Sòlid (a 25°C)
Punt d'ebullició	1950 °C
Densitat	9,32 g·cm ⁻³

Iterbi Yb	Element químic de la taula periòdica amb $Z = 70$. Metall brillant i platejat mal·leable i dúctil. És un element escàs i un dels més inusuals en la naturalesa de tot els lantànids.
Massa atòmica	173,054 umas
Configuració electrònica	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²
Estat físic	Sòlid (a 25°C)
Punt d'ebullició	824 °C
Densitat	6,90 g·cm ⁻³

Luteci Lu	Element químic de la taula periòdica amb $Z = 71$. És un material complex, amb una extracció difícil i poc abundant, per tant, té poca utilitat aprofitable.
Massa atòmica	174,967 umas
Configuració electrònica	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²
Estat físic	Sòlid (a 25°C)
Punt d'ebullició	1663 °C
Densitat	9,841 g·cm ⁻³

No es menciona fins ara el **Prometi (Pm)** pel següent motiu; és l'element químic amb $Z=61$, tots els isòtops coneguts són radioactius i no es troba en la naturalesa sinó que apareix com a subproducte en les reaccions nuclears. Per tant, en el present projecte no és un element que haguem de considerar, tot i ser un lantànid.

El grup dels lantànids estrictament parlant, està format per 14 elements, des del ceri fins al luteci. Tot i així també si engloben l'escandi, itri i lantani, fent un total de 17 elements (veure fig. 1.4), tots ells pertanyen al grup 3 de la TP, d'aquí la seva semblança.

Grupo →	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
↓ Período																			
1	1 H																	2 He	
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	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	
5	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 I	54 Xe	
6	55 Cs	56 Ba		72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	
7	87 Fr	88 Ra		104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Uut	114 Uuq	115 Uup	116 Uuh	117 Uus	118 Uuo	
Lantànidos	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu				
Actínidos	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr				

Figura 1.4: Posició del grup dels lantànids a la taula periòdica.

Dins del grup de les terres rares existeixen dos grans grups. Com es pot apreciar a la taula 1.3, es classifiquen com a lantànids pesats o lleugers. El grup dels pesats, anomenat també grup del ceri, compren des del lantani fins l'europi i el grup dels lleugers, o grup de l'itri, es troba comprés des del gadolini fins al luteci.

Taula 1.2: Classificació d'elements Terres Rares segons tipologia.

Elements REE	
Lantànids	La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu.
No Lantànids	Sc, Y

Font: Lucas et al, 2015.

Aquesta classificació en dos grups es fa en base a petites diferències que presenten en les seves propietats atòmiques aquests elements i que s'expliquen pel fenomen de contracció lantànida. Aquest fenomen fa referència a la disminució uniforme però no regular de la mida dels àtoms a mesura que augmenta el nombre atòmic a causa de l'apantallament defectuós dels electrons de les capes més externes. Això és acumulatiu de manera que la contracció lantànida és més gran en els primers elements (lantànids lleugers) que en els lantànids pesats. L'itri tanca el grup dels pesats i és el que té la càrrega nuclear més petita que la resta, per tant, és més gran de mida (Cara, 2013).

1.2.2. Història de les terres rares

La història d'aquests elements, comença l'estiu de 1787, quan el tinent d'artilleria de l'exèrcit suec Carl Axel Arrhenius, desitjós de completar la seva col·lecció de minerals, descobreix un estrany mineral negre en una cantera de feldspat i quars propera a la caserna de Waxholm, en la vila de Ytterby, en la illa de Resarön, molt a prop d'Estocolm, Suècia (Marshall et al., 2008). Una mostra d'aquest mineral es va remetre a Johan Gadolini, que en 1794 descriu la presència d'un nou element molt pesat, encara que inicialment no va determinar la naturalesa exacta d'aquest, sinó que el que realment va separar va ser òxid d'itri (Pyykkö et al., 1996).

Durant molts anys s'ha considerat la separació dels elements de les terres rares com un dels majors problemes de la química inorgànica, per tant, no sorprèn que passessin més de 100 anys entre la separació i el descobriment d'un element com l'Y (Hernandez, 2006) en la gadolinita, l'any 1794 per Gadolin, (Wastie et al., 2004) i el posterior descobriment del Lu el 1907 per part de Urbain von Welsbach a partir de la iterbita.

L'any 1913 Moseley va demostrar que hi havia 14 números atòmics entre el lantani i l'hafni, el que significa que existia un número màxim d'elements que pertanyen al grup de terres rares. En el 1907 es van identificar i preparar tots ells amb cert grau de puresa, excepte el prometi de número atòmic 61, que no fou aïllat fins el 1948 per Marinsky i Coryell (Marinsky et al., 1947) gràcies a la tècnica de la cromatografia iònica, partint dels productes de fissió de l'urani. L'interès per la separació dels lantànids va sorgir gràcies a què la Comissió per la Energia Atòmica (AEC) dels EE.UU. va descobrir en el laboratori d'Oak Ridge el 1947, que de la fissió de l'U s'obtenien terres rares com a producte principal (Cara, 2013).

1.2.3. Procedència geològica

A continuació es realitza una descripció dels principals minerals amb continguts en terres rares que s'extreuen en les mines més importants a nivell mundial, així com les produccions anuals i reserves corresponents als principals països extractors.

1.2.3.1. Minerals de REE

En la taula 1.3, es mostren els principals minerals de REE que existeixen. Com es pot observar, aquests minerals rics en lantànids es poden dividir en tres categories segons la quantitat que en contenen; alta, mitja i baixa. De la primera categoria s'hi troba la bastnesita $[Ce,La, (CO_3)]F$, la qual té un contingut del 70-75% en terres rares; dins la segona categoria i trobem la monazita $(Ce,La,Nb)[PO_4]$ amb una concentració del 55-60%, la xenotima $(Y,Eu,Gd)PO_4$ (55-60%) i la loparita $(Na,Ce,Ca)(Ti,Nb)O_3$ (30-35%); finalment, la tercera categoria fa referència a un grup d'argiles que contenen lantànids per absorció iònica entre el 10 i 20% (Naumov, 2008).

Taula 1.3: Principals minerals de REE i contingut corresponent

Categoria	Mineral de REE	Fórmula química	Contingut en REE
Alta	Bastnesita	$[Ce,La, (CO_3)]F$	70 – 75%
Mitja	Monazita	$(Ce,La,Nb)[PO_4]$	55 – 60%
	Xenotima	$(Y,Eu,Gd)PO_4$	55 – 60%
	Loparita	$(Na,Ce,Ca)(Ti,Nb)O_3$	30 – 35%
Baixa	Argiles	--	10 – 20%

Font: Cara, 2013

Aquest percentatges però, representen el conjunt de terres rares, sense tenir en compte la distribució de cada lantànid individualment. Això es veu representat en la taula 1.4, on s'observen les distribucions de les terres rares corresponents a cada tipologia de mineral. Com es pot observar, el patró de distribucions de REE en la bastnesita i monazita, és molt similar, amb el Ce com a element majoritari, representant el 50% del total de REE aproximadament. D'altra banda, el patró de distribucions entre les xenotimes i laterites, és força irregular, amb el La com a element més abundant en la majoria del casos.

Taula 1.4: Composició en % de les diferents tipologies de minerals trobats als principals dipòsits mundials, expressats com a òxid de l'element corresponen.

Element	Bastnasita, Mountain Pass, EEUU	Bastnasita, Bayan Obo, Mongòlia interior, Xina	Monacita, North Capel, Austràlia occidental	Monacita, North Stradbroke Island, Queensland, Austràlia	Monacita, Green Cove Springs, Florida, EEUU	Monacita, Nangang, Guangdong, Xina
Ceri	49,10	50,00	46,00	45,80	43,70	42,70
Disprosi	Traça	0,10	0,70	0,60	0,90	0,80
Erbi	Traça	Traça	0,20	0,20	Traça	0,30
Europi	0,10	0,20	0,05	0,80	0,16	0,10
Gadolini	0,20	0,70	1,49	1,80	6,60	2,00
Holmi	Traça	Traça	0,05	0,10	0,11	0,12
Lantani	33,20	23,00	23,90	21,50	17,50	23,00
Luteci	Traça	Traça	Traça	0,01	Traça	0,14
Neodimi	12,00	18,50	17,40	18,60	17,50	17,00
Praseodimi	4,34	6,20	5,00	5,30	5,00	4,10
Samari	0,80	0,80	2,53	3,10	4,90	3,00
Terbi	Traça	0,10	0,04	0,30	0,26	0,70
Tuli	Traça	Traça	Traça	Traça	Traça	Traça
Iterbi	Traça	Traça	0,10	0,10	0,21	2,40
Itri	0,10	Traça	2,40	2,50	3,20	2,40

Element	Monacita, costa est, Brasil	Monacita, Mount Weld, Austràlia	Xenotima, Lahat, Perak, Malasia	Xenotima, Guangdong sud-est, Xina	Laterita, Xunwu, Província de Jiangxi, Xina	Laterita, Longnan, Província de Jiangxi, Xina
Ceri	47,00	51,00	3,13	3,00	2,40	0,40
Disprosi	0,40	0,20	8,30	9,10	Traça	6,70
Erbi	0,10	0,20	6,40	5,60	Traça	4,90
Europi	0,10	0,40	Traça	0,20	0,50	0,10
Gadolini	1,00	1,00	3,50	5,00	3,00	6,90
Holmi	Traça	0,10	2,00	2,60	Traça	1,60
Lantani	24,00	26,00	1,24	1,20	43,40	1,82
Luteci	Nd	Traça	1,00	1,80	0,10	0,40
Neodimi	18,50	15,00	1,60	3,50	31,70	3,00
Praseodimi	4,50	4,00	0,50	0,60	9,00	0,70
Samari	3,00	1,80	1,10	2,20	3,90	2,80
Terbi	0,10	0,10	0,90	1,20	Traça	1,30
Tuli	Traça	Traça	1,10	1,30	Traça	0,70
Iterbi	0,02	0,10	6,80	6,00	0,30	2,50
Itri	1,40	Traça	61,00	59,30	8,00	65,00

Font: Hendrick, 2000.

El mineral més explotat en l'actualitat per l'obtenció de lantànids i que es troba en les mines de REE més grans, és la bastnasita, localitzada principalment a EEUU, Xina, Madagascar i Vietnam. És una mescla dels fluorocarbonats de lantànids de fórmula general $[LnCO_3F]$, on Ln representa als elements lantànids. Possiblement d'origen igni, formant carbonatites, o bé, a partir d'un procés hidrotermal més complex que explicaria la gran diversitat de composicions usualment trobades en aquests minerals (Smith et al., 2000). El segon mineral en importància és la monazita, que és una mescla de fosfats de lantani, ceri, praseodimi i neodimi, amb quantitats menors de itri, lantànids pesats i tori. Algunes contenen en la seva composició una petita part d'urani (Hurlbut et al., 1984). La seva formació s'associa a la descomposició de granits, gneis, aplites i pegmatites (Rupasinge et al., 1983) i normalment es troben en forma de sorres, a on es concentren degut al seu alt pes específic. En Espanya solen trobar-se en sorres de la ria de Vigo (Ferrero et al., 1989). Per últim, la font principal per obtenir lantànids pesats és la xenotima, mineral on els elements de les terres rares es troben en forma de fosfats i on el seu component principal és l'itri, a més a més del disprosi, iterbi i erbi (Rosa et al., 2010). Un altre mineral relativament important és la gadolinita, que és un silicat mixt de lantànids, ferro i beril·li, de fórmula general $(Be,Fe) Ln_2SiO_{10}$. Hi ha un grup de minerals que contenen els lantànids com a component secundari en estat trivalent, procedents de la substitució parcial dels lantànids per elements bivalentes grans com el calci, estronci o el plom; com és el cas de l'apatita. Es coneixen casos en els que la composició varia entre límits amplis, des d'un mineral que conté lantànids, al cas extrem en què no n'hi ha, com en els sistemes fluorospar-itrofluorita i epidota-ortita. A més a més, hi ha un grup de minerals en els quals els lantànids en petita proporció i en estat bivalent reemplacen ions mono i bivalentes grans. En aquest cas es limita al Eu^{2+} i Sm^{2+} , com passa amb la estrotianita, fluorita i el feldspat potàssic. El praseodimi pràcticament no apareix a la natura, tan sols en quantitats traça en minerals d'urani per fissió espontània d' ^{238}U (Cara, 2013).

1.2.3.2. Principals explotacions

El principals jaciments de minerals a partir dels quals s'extreuen els lantànids es troben principalment a Xina, Estat Units, Brasil, Índia i Austràlia. Com es pot observar en la taula 1.5, es van arribar a extreure mundialment, aproximadament 130.000 tones d'òxids de terres rares en els anys 2010 i 2011 i les reserves previstes en aquest moment eren de 110 tn^3 .

Taula 1.5: Reserves i producció minera mundial (tn³).

Països	Producció minera (tn ³)		Reserves (tn ³)
	2010	2011	
EEUU	-	-	13.000.000
Austràlia	-	-	1.600.000
Brasil	550	550	48.000
Xina	130.000	130.000	55.000.000
CEI	nd	nd	19.000.000
Índia	2.800	3000	3.100.000
Malasia	30	30	30.000
Altres	nd	nd	22.000.000
Total (Aprox.)	133.000	130.000	110.000.000

CEI: Comunitat d'estats independents (antiga URSS)

n.d: dades no disponibles

Font: Cara, 2013

Actualment, la mina més gran d'extracció de terres rares a nivell mundial, és *Bayan Obo*, conegut com "Bayan Obo giant REE-Nb-Fe deposit" situat al nord central de Xina (Fan et al., 2016; Smith et al., 2015). El seu nom recau en que també és el segon dipòsit més gran de niobi (Nb) i una important font de Fe. Aquest jaciment és una font molt important de LREE, ja que més del 80% de les reserves d'aquest grup de lantànids es troba distribuït a Bayan obo, dels quals, el Ce, La i Nd n'ocupen més del 90% (Fan et al., 2016; Smith et al., 2015). Les reserves actuals d'aquest dipòsit són de 57.4 milions de tones amb un 6% d'òxids de terres rares (RE₂O₃), que es troben distribuïdes en 30 minerals diferents de REE (Drew et al., 1990; Bai et al., 1996; Hao et al., 2002).



Figura 1.5: Imatge de satèl·lit de la mina extractiva de REE a Bayan Obo (Xina). Font: Google Maps

En la figura 1.6, es representa el mapa geològic de la zona on es troba localitzada la mina de Bayan Obo. Es pot observar que la mina es compon de tres zones extractives principals; “Est Orebody”, “Main Orebody” i “West Orebody”. Aquestes zones es troben situades al llarg de tota una formació geològica composta per dolomites, lloc on es troben les REE (Yang et al., 2011; Montero, 2012).

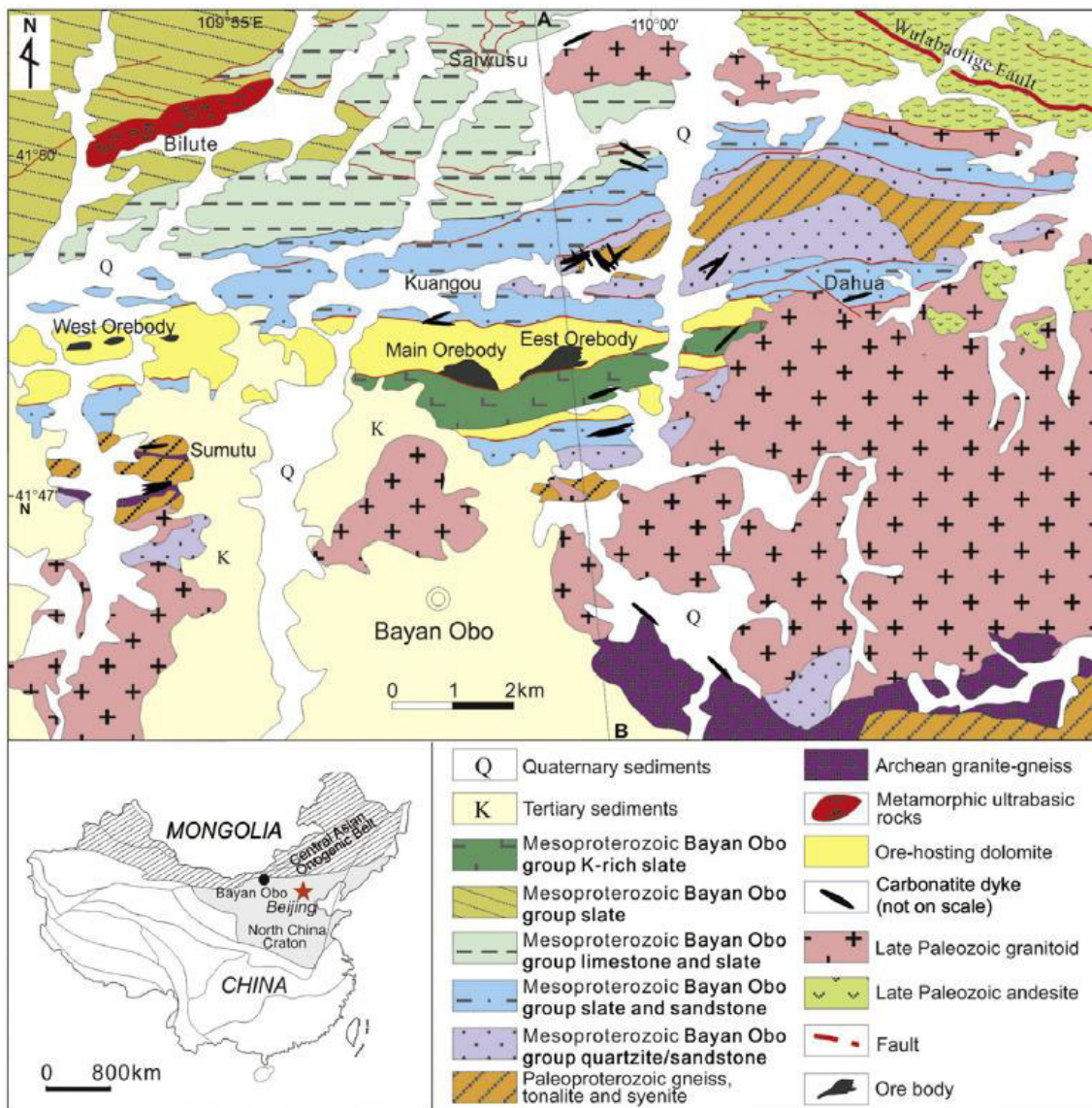


Figura 1.6: Mapa geològic de la zona de Bayan Obo (Xina). Font: Yang et al., 2011.

Això és degut a que la major part de l'escorça terrestre està constituïda per silicats, i les terres rares presenten poca afinitat per formar minerals estables amb aquests, tant per la seva mida, com pels seus inadequats estats de valència. És només en roques carbonatades (dolomites entre d'altres) i fosfatades (monazita, bastnesita, apatita,

fosforita, entre d'altres), els pocs grups minerals on els lantànids poden arribar a formar minerals estables (Montero, 2012).

1.2.4. Aplicacions i Mercat de les terres rares

A continuació es descriuen quins són els usos més demandats de les terres rares, així com una classificació de les aplicacions per cada lantànid per separat. Finalment es mostra un anàlisi de l'actual situació que presenten les terres rares en el mercat.

1.2.4.1. Aplicacions

La llista d'aplicacions d'aquests elements tant fonamentals, no para de fer-se més extensa a mesura que es descobreixen noves tecnologies on poder-les aplicar. En la següent figura 1.6, s'observa en percentatge, el destí tecnològic de les REE en conjunt.

Taula 1.6: Consum estimat global en % de REE segons aplicació a l'any 2012.

Application	Percent of World REE Consumption
Permanent magnets	20
Optical materials polishing powder	16
Fluid petroleum cracking catalyst	12
Automobile catalyst	7
Rechargeable battery elèctrodes	10
Metallurgy	9
Phosphors	8
Glass additive	6
Ceramics	5
Other	7

Font: (Cara, 2013).

Com s'observa, els principals usos tecnològics d'aquests elements són la fabricació d'imants permanents, materials de tecnologia òptica i elèctrodes de bateries recarregables, segons dades de 2012. Cada lantànid però, s'utilitza en diferents aplicacions i per tant, és necessari conèixer també la quantitat demandada de cadascun d'ells com es mostra en la taula 1.7.

Taula 1.7: Consum estimat global en kilotonnes de REE segons aplicació a l'any 2012.

Element	Atomic Number	Estimated 2012 World Consumption of Contained REE (Kilotonnes)
Lanthanum	57	22
Cerium	58	39
Praseodymium	59	5
Neodymium	60	16
Samarium	62	2
Europium	63	0.2
Gadolinium	64	1
Terbium	65	0.4
Dysprosium	66	2
Holmium	67	< 1
Thulium	68	< 1
Ytterbium	69	< 1
Lutecium	70	< 1

Font: (Cara, 2013).

En aquesta taula, es pot observar que el Lantani i el Ceri, són clarament els lantànids més consumits mundialment. No obstant, el Neodimi i el Disprosi són crucials en la demanda mundial ja que són els elements fonamentals per la producció d'imants permanents, que és l'aplicació en la que més quantitat de REE es destinen, i per tant, l'augment de la producció i obtenció d'aquests, és una via d'explotació que tant en l'actualitat com en el futur anirà guanyant importància (Lucas et al., 2015).

1.2.4.2. El monopoli de Xina

La producció mundial d'aquets metalls s'ha anat incrementant conforme augmentaven els diferents usos d'aquests. En un principi era molt escassa i pràcticament començà a mitjans del segle XX. Quan un país ha obtingut un avantatge competitiu en la seva explotació, pràcticament a eclipsat a la resta, al ser una explotació minera relativament cara degut a la separació dels òxids obtinguts (Cara, 2013).

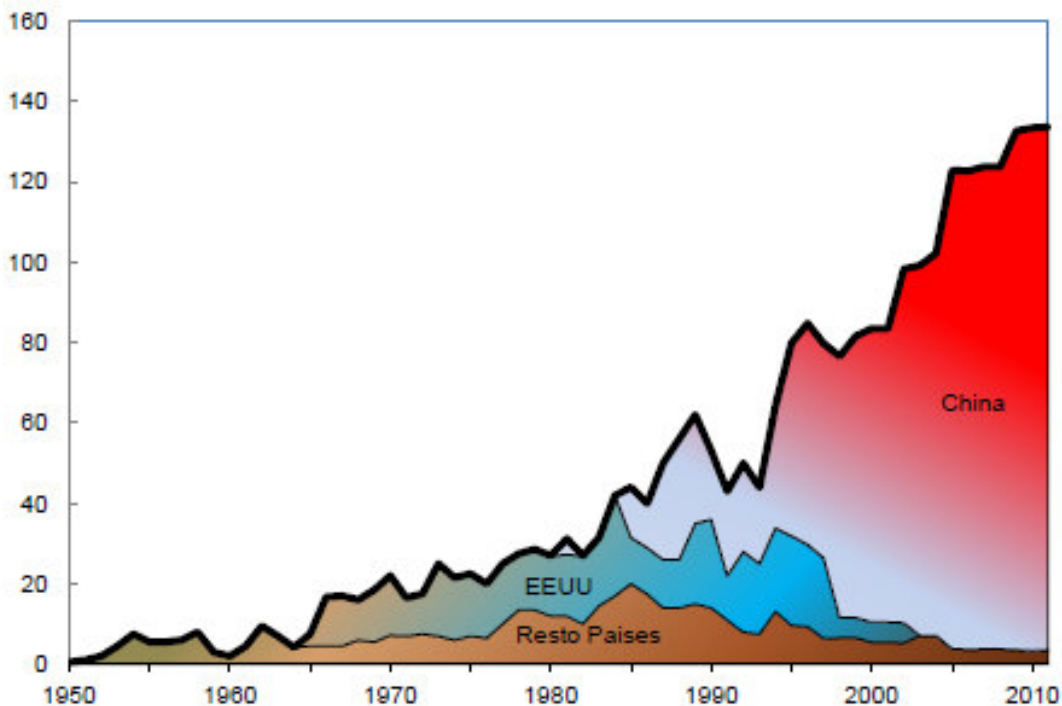


Figura 1.7: Producció mundial de terres rares en kilotones (10^6 kg) des de 1950 fins al 2011 en quatre categories. Resta de països, pràcticament de monazita; EEUU (explotació de Mountain Pass i Califòrnia); Xina (varis dipòsits); i total global. Font: Cara, 2013

Com es pot observar en la figura 1.7, Existeixen quatre períodes evidents al llarg dels anys en la història de l'explotació minera de les terres rares: l'era de la monazita, va començar a finals del 1800 fins l'any 1984; l'era Mountain Pass, va començar en el 1965 i va finalitzar el 1984; el període de transició de 1984 a 1991; i l'era xinesa que va començar l'any 1991 aproximadament (Haxel e tal., 2002).

Actualment Xina domina el mercat de les terres rares, ja que avarca pràcticament el 97% de la producció mundial. Tot i això, Xina només disposa del 48% de les reserves conegudes de lantànids. La producció minera va estimar-se en 150.000 tones d'òxids de terres rares l'any 2015 només a Xina i 190.000 tones un cop sumades les produccions d'altres fabricants com LynasCorp (Austràlia), Molycorp inc. (EEUU) i Great Wester Minerals Group (EEUU) (Cara, 2013). Pel que fa al consum, va estimar-se en 170.000 tones, provocant un excés de la producció del 10,5 % d'òxids de terres rares (GWMG). Tot i això hem de tenir en compte que aquestes dades fan referència a la producció total de totes les tipologies de terres rares en conjunt, per tant, encara que estiguem parlant d'un excés de la oferta, pot ser que metalls com el neodimi, europi, terbi, disprosi i erbi siguin escassos ja sigui perquè hi són en menys proporció dins el conjunt de les terres rares, o perquè tenen un major nombre d'aplicacions en el mercat i per tant, més demanda. En canvi d'altres més abundants com el lantani i el ceri es trobaran en excés (Cara, 2013).

S'ha de tenir present que la producció de terres rares no és senzilla, hi és que un mateix mineral pot contenir fins a 16 elements diferents d'aquests i les aplicacions i usos de cada un d'ells és molt diferent. Per a què sigui econòmicament viable s'han de separar. Actualment existeixen unes 250 empreses que es dediquen a explorar dipòsits de terres rares. Es troben dipòsits al llarg de tot el planeta, inclòs s'estan fent prospeccions en el fons marí que han revelat grans quantitats de fangs amb contingut en terres rares i s'estudia la viabilitat d'exploració (Kato et al., 2011).

Pel que fa el mercat de les REE, cal dir que al 2009, la Xina va anunciar una reducció de les seves exportacions de Terres Rares (òxids de Terres Rares, que és la forma en què solen aparèixer al mercat) del 50%, unes 30.000 tones anuals (Borges de Lima et al., 2016). Això va suposar l'inici d'una crisi que s'estén fins l'actualitat ja que la Xina té pràcticament monopolitzada la extracció i producció d'aquestes elements i la demanda global creix any rere any. El motiu principal de l'augment de la demanda és el gran ventall d'aplicacions que tenen aquests elements en les noves tecnologies. A més, el mateix any (2009), es van començar a reportar problemes ambientals greus relacionats amb l'extracció minera, cosa que condueix a la necessitat de trobar nous camins en l'exploració d'aquest recurs

La resta de països que disposen de mines riques en lantànids, no les exploten suficientment com per competir amb el gegant Xinès, o bé per la complexitat d'extracció i els costos ambientals derivats d'aquesta, o bé per la gran dificultat de fer-se un lloc en el mercat. De manera que tenim la Xina com a gran productor i exportador, i com a consumidors, els països que necessiten d'aquests òxids de Terres Rares per usar-los en les tecnologies i desenvolupar-ne les aplicacions que ofereixen.

Taula 1.8: Demanda de terres rares segons aplicació.

Aplicacions	Òxids de terres rares utilitzats	Demanda 2010	Demanda prevista 2015
Imans permanents	Nd, Pr, Dy, Tb, Sm	32.000	48.000
Bateries NiMH, metal·lúrgia	La, Ce, Pr, Nd	28.000	35.000
Catalitzadors	La, Ce, Pr, Nd	30.000	28.500
Fòsfors	Eu, Y, Tb, La, Dy, Ce, Pr, Gd	8.000	13.000
Pols polida	Ce, La, Nd, mescla	20.000	30.500
Additius del vidre	Ce, La, Nd, Er, Gd, Yb	11.000	11.000
Ceràmiques, altres	mescla	5000	19.000
Total		134.000	185.000
Xina		72.000 (54%)	117.500 (60%)
Rest del món		62.000 (46%)	74.000 (40%)

Font: Cara, 2013

Xina domina pràcticament la totalitat de la producció de terres rares a nivell mundial, per tant, no és d'estranyar que l'equilibri entre l'oferta i la demanda de lantànids depengui de les exportacions xineses i les seves polítiques nacionals de producció. Fins i tot, als anys 2000, algunes explotacions van haver de ser abandonades degut a la falta de competitivitat enfront la producció xinesa. Al tenir la Xina la totalitat del mercat de terres rares, altres països s'estan plantejant fonts alternatives. Una d'elles seria reobrir les mines abandonades en el seu moment; l'altre seria el reciclatge, però actualment és un procés complex i car, tal que només és relativament rentable recuperar neodimi dels imants permanents, per exemple dels aires condicionats (Cara, 2013).

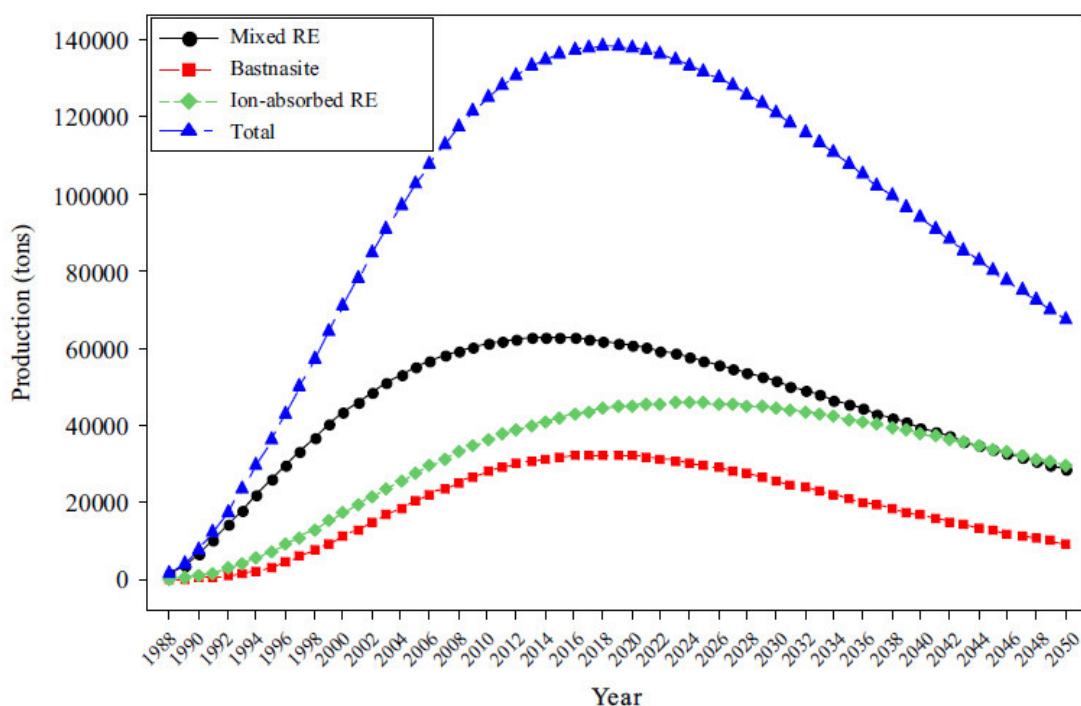


Figura 1.8: Pronòstic de la producció dels tres tipus de mineral de terres rares explotat a Xina fins l'any 2050. Font: Wang et al., 2015.

Tot i ser el major productor de REE, ocupant el 97% del mercat, Xina només té el 42% de les reserves mundials de REE segons dades de USGS (2015). Aquest fet es pot veure reflectit a la figura 1.8, ja que la Xina es troba actualment en el seu pic màxim d'extracció en el global de tipologies de minerals de terres rares que s'extreuen. Això significa que ja en l'actualitat i durant les pròximes dècades, la producció de REE anirà disminuint cada cop més, arribant a esgotar-se en un període inferior a 50 anys. Per tant, existeix la necessitat de que la resta de països amb capacitat per l'extracció de terres rares, comencin a produir-ne, i així, puguin reduir gradualment la dependència de Xina (EUAU, Rússia, Austràlia, Índia, etc), abans de que la Xina esgoti totes les reserves (Wang et al., 2015).

La posició monopolística de la Xina, tan en la producció com en la exportació de terres rares, recau principalment en el seu baix preu, en el que els costos ambientals no estan inclosos. De fet, el preu de les terres rares exportades és mínim comparat amb el que hauria de tenir en realitat, és a dir, que un augment en l'exportació no comporta l'equivalent increment en el seu valor (Ye et al., 2014). El baix preu juntament amb la sobreexplotació de terres rares comporta un gran problema. Segons He et al,(2014), la sobreexplotació accelerarà l'esgotament d'aquest recurs i podria sorgir un mercat negre de productes relacionats amb lantànids.

1.2.4.3. El potencial d' Europa

Actualment a Europa no existeix cap explotació minera activa relacionada amb les terres rares, tot i això, se sap que existeixen dipòsits amb un bon potencial associats a roques ígnies alcalines i carbonatites (zones típicament enriquides de terres rares). Es poden determinar el número de filons relacionats amb terres rares i la seva concentració en funció de l'edat dels jaciments, per la activitat tectònica i per la seva associació litològica (Fig. 1.9) (Goodenough et al., 2014). El jaciments de terres rares més coneguts van des de l'era del Precambrià fins al Paleozoic com és el cas de Groenlàndia i la regió de Fennoscandia. Actualment s'estan realitzant un cert número de projectes de recerca, com és el cas de EURARE i ASTER, fundats a Europa per investigar la viabilitat d'explotació de terres rares, per així tenir un subministrament segur i deixar la dependència d'altres països (Goodenough et al., 2014).

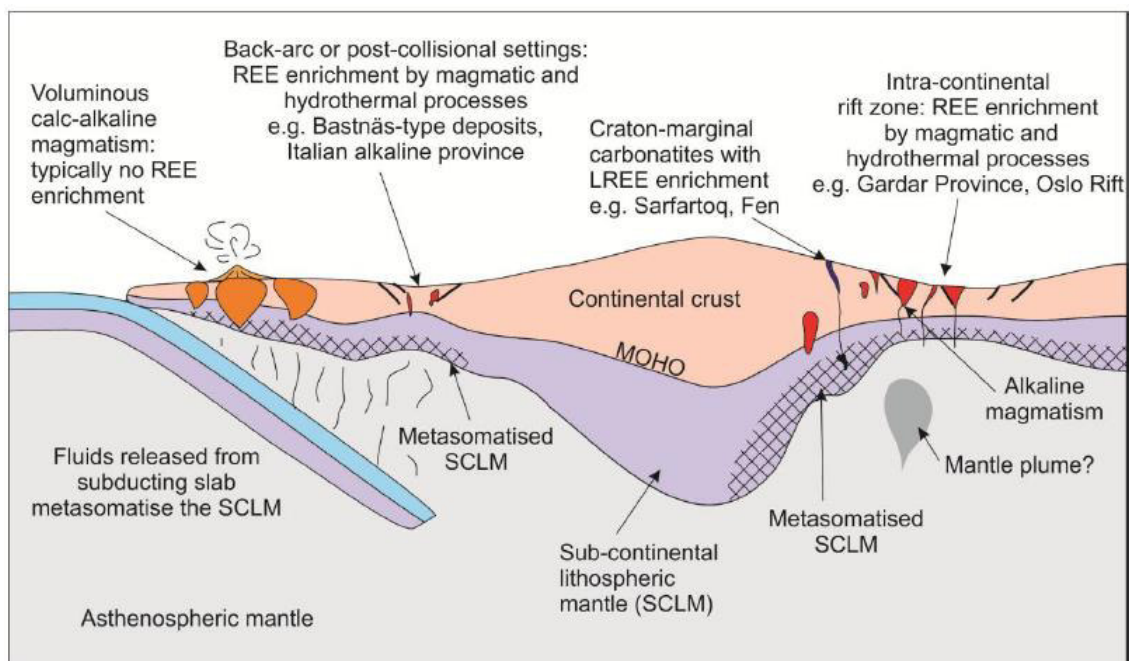


Figura 1.9: Esquema on es mostren els diferents tipus i zones de formació de roques ígnies alcalines i carbonatites. Font: Goodenough et al., 2014.

Taula 1.9: Classificació de localitats potencials per a l'extracció de lantànids a Europa classificades com a recurs, ocurrència, dipòsit o subproducte.

Locality	Country	Type	Deposit classification
Aksu Dıamas	Turkey	Placer	Resource
Alnö	Sweden	Carbonatite	Occurrence
Arran, Skye, Mourne Mountains	UK	Granite & pegmatite	Occurrence
Biggejavri	Norway	Hydrothermal	Occurrence
Delitzsch (Storkwitz)	Germany	Carbonatite	Resource
Ditrău	Romania	Alkaline igneous rock	Deposit
Fen	Norway	Carbonatite	Resource
Galiñeiro	Spain	Alkaline igneous rock	Deposit
Gardiner Complex	Greenland	Alkaline igneous rock	Occurrence
Grønnedal-Ika	Greenland	Carbonatite	Occurrence
Grängesberg-Blötberget	Sweden	Iron oxide - apatite	By-product (iron ore)
Halpanen	Finland	Carbonatite	Occurrence
Høgtuva	Norway	Hydrothermal	Occurrence
Iivaara	Finland	Alkaline igneous rock	Occurrence
Ivigut	Greenland	Alkaline igneous rock	Occurrence
Jämtland	Sweden	Alkaline igneous rock	Occurrence
Kaiserstuhl	Germany	Carbonatite	Occurrence
Katajakangas	Finland	Alkaline igneous rock	Deposit
Kiruna-Malmberget	Sweden	Iron oxide - apatite	By-product (iron ore)
Kizilcaören	Turkey	Hydrothermal	Deposit
Kodal	Norway	Alkaline igneous rock	By-product (apatite)
Korsnäs	Finland	Carbonatite	Deposit
Kringleme	Greenland	Alkaline igneous rock	Resource
Krušné hory	Czech Republic	Alkaline igneous rock	Occurrence
Kvanefjeld	Greenland	Alkaline igneous rock	Resource
Lamujärvi	Finland	Alkaline igneous rock	Occurrence
Loch Loyal	UK	Alkaline igneous rock	Occurrence
Mediterranean bauxites	Italy, Greece, Turkey	Bauxite	By-product (aluminium)
Milne Land	Greenland	Placer	Occurrence
Misværdal	Norway	Alkaline igneous rock	Deposit
Motzfeldt	Greenland	Alkaline igneous rock	Resource
Naantali	Finland	Carbonatite	Occurrence
Nea Peramos, Strymonikos Gulf	Greece	Placer	Occurrence
Nettuno	Italy	Placer	Occurrence
Norberg	Sweden	Hydrothermal	Deposit
Norra Kärr	Sweden	Alkaline igneous rock	Resource
North Qôroq	Greenland	Alkaline igneous rock	Deposit
Olserum	Sweden	Hydrothermal	Resource
Palaeozoic nodular monazites	UK, Belgium, France, Portugal	Diagenetic	Occurrence
Petäiskoski/Juuka	Finland	Carbonatite	Occurrence
Qaqarssuk	Greenland	Carbonatite	Deposit
Riddarhyttan-Bastnäs	Sweden	Hydrothermal	Deposit
Sæteråsen	Norway	Alkaline igneous rock	Occurrence

San Venanzo, Polino, Cupaello and Monte Vulture	Italy	Carbonatite	Occurrence
Sarfartoq	Greenland	Carbonatite	Resource
Siiinjärvi	Finland	Carbonatite	By-product (apatite)
Skjoldungen	Greenland	Alkaline igneous rock	Occurrence
Sofular	Turkey	Carbonatite	Deposit
Sokli	Finland	Carbonatite	Deposit
Svecofennian pegmatites	Sweden, Finland	Granite & pegmatite	Occurrence
Sveconorwegian pegmatites	Norway, Sweden	Granite & pegmatite	Occurrence
Tajno	Poland	Carbonatite	Occurrence
Tikiusaq	Greenland	Carbonatite	Deposit
Třebíč	Czech Republic	Alkaline igneous rock	Occurrence
Tupertalik	Greenland	Carbonatite	Occurrence
Tysfjord	Norway	Alkaline igneous rock	Occurrence
Västervik	Sweden	Placer	Occurrence

Font: Goodenough et al., 2014

El projecte EURARE actualment ja ha identificat gairebé 100 localitats d'interès pel que fa a terres rares al llarg de tot Europa (Taula 1.9). Aquestes localitats han estat classificades com a: **recurs** (aquelles que ja han estat objecte d'estudi i presenten unes concentracions oficials de terres rares comparables als codis de reserves oficials de recursos minerals; JORC (Australàsia) i NI-43-101 (Canadà)); **dipòsits** (aquelles que presenten una certa viabilitat econòmica i podrien formar part de futures prospecció); **ocurrència** (aquelles localitats enriquides amb terres rares però que actualment no existeix una viabilitat econòmica. Tot i això podrien arribar a ser dipòsits potencials, però seria necessària una recerca i exploració més exhaustiva); i **subproducte** (by-product) (correspon a aquelles en què seria viable l'explotació de terres rares com a un subproducte per altres usos).

Les principals províncies metal·logèniques de terres rares a Europa (fig.1.10) són aquelles àrees que es troben pròximes a falles divergents on existeixen surgències magmàtiques del mantell terrestre, que produeixen minerals de silicats alcalins i carbonatites. Els major dipòsits de REE coneguts es troben en les zones profundes on existeixen complexes plutònics que han estat exposats a l'erosió en zones de rift continentals (Goodenough et al., 2014). La més significativa és la Província Mesoprotozoica de Gardar, al sud-est de Groenlàndia (Upton et al., 2003) i la "Protogine Zone" en la zona de tectònica extensional del sud de Suècia (Åberg, 1988, Andréasson et al., 1990). En ambdues zones, existeixen actualment projectes avançats d'exploració de terres rares. Diversos rift intercontinentals, estan relacionats amb formacions geològiques corresponents al Paleozoic, com succeeix a Europa, incloent la "Kola Alkaline Province", que s'estén des de Rússia fins a Finlàndia, i el "Permo-Carboníferous Oslo Rift" a Noruega (Goodenough et al., 2014).

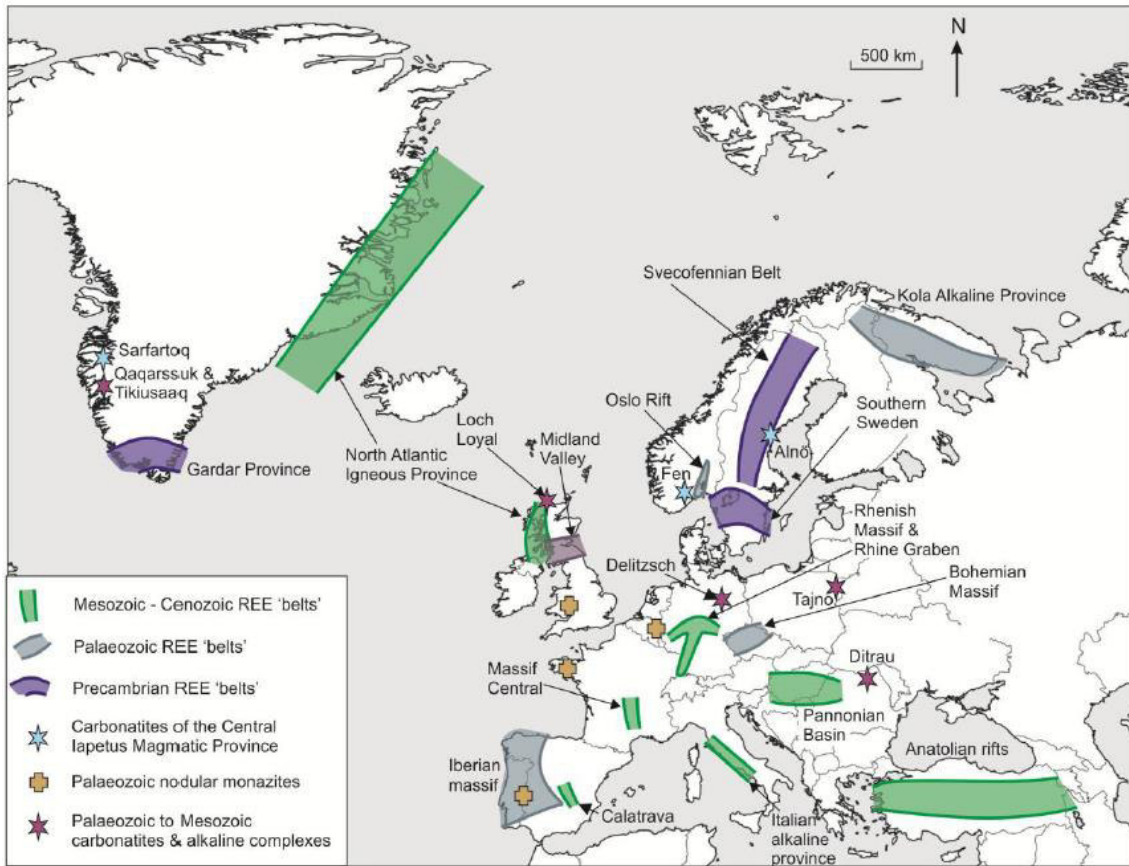


Figura 1.10: Mapa d'Europa on es mostren les extensions aproximades dels cinturons metal·logenètics potencialment rics en REE. Font: Goodenough et al., 2014

El majors jaciments coneguts de terres rares i les àrees potencials de futures prospeccions, són aquelles associades a roques magmàtiques alcalines i carbonatites, originades en els rift intercontinentals. No obstant, les REE poden trobar-se en altres circumstàncies, com a magmes alcalins post-colisionals. Els dipòsits de REE corresponents al "Svecofennian belt", situada a Suècia com s'observa a la figura 1.10, són únics a Europa, els quals s'han originat a partir de processos hidrotermals associats a processos de subducció. Altres dipòsits secundaris també són d'especial interès, tot i que tenen un grau percentual menor en de REO. En aquests s'inclouen les monazites nodulars, zones sedimentàries i dipòsits formats com a resultat de la meteorització com les bauxites. Les zones pròximes a processos magmàtics alcalins, són particularment enriquides en REE, tot i que pocs d'aquells llocs s'han estudiat amb detall (Goodenough et al., 2014).

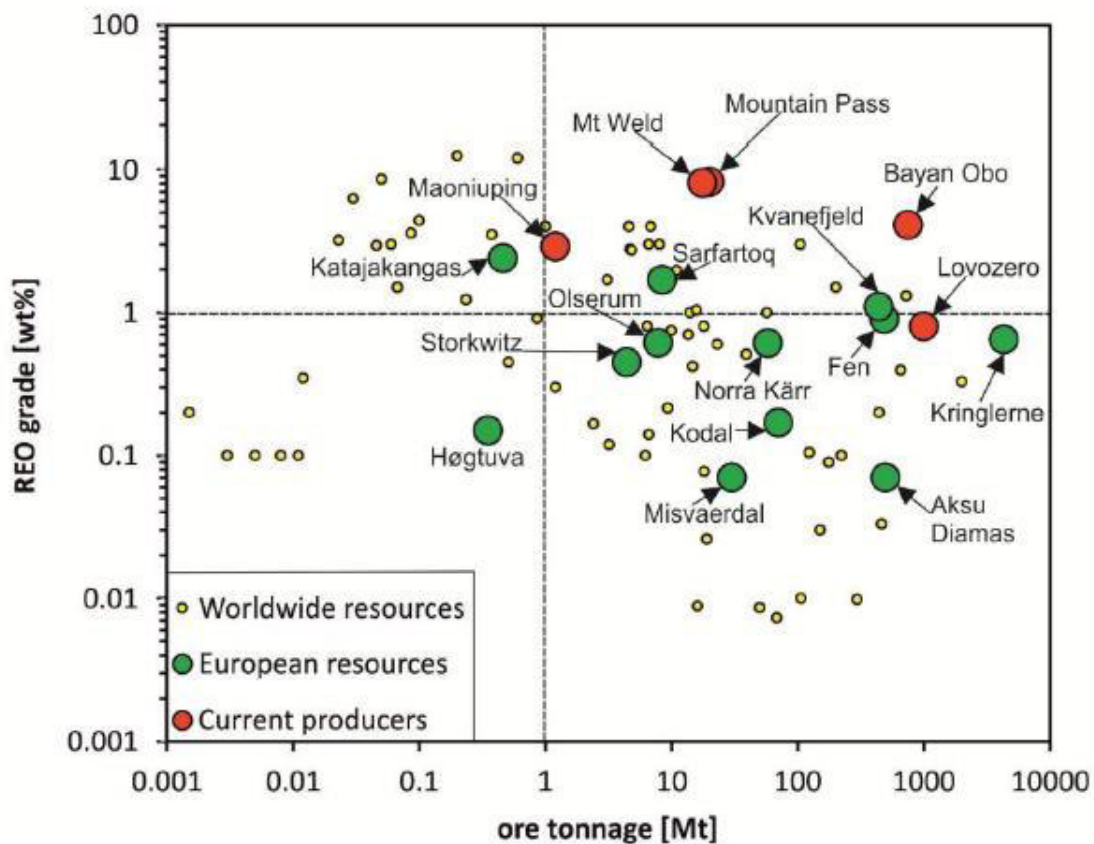


Figura 1.11: Proporció de REO en cada mineral (%), comparant les reserves potencials a Europa (Goodenough et al., 2014), respecte les reserves mundials (Orris and Grauch (2002) i les de les actuals mines actives de terres rares (Wall (2014).

Molts dels projectes Europeus actuals de recerca de REE estan associats a jaciments de carbonatites, incloent-hi Sarfartoq i Qaqarsuk a Groenlàndia, Fen a Noruega i Storkwitz a Alemanya. Molts d'aquests, tenen l'avantatge de que contenen minerals de bastnesita, el mineral més comunament processat per extracció de REE (Jordens et al., 2013). No obstant la majoria de les carbonatites estan enriquides en LREE (Chakhmouradian and Zaitsev, 2012) i tenen poc contingut en HREE. Com s'observa en la figura 1.11, segons Goodenough et al., 2014, la major producció de REE mundialment, prové de les carbonatites amb un alt grau percentual en REE (6% de REO), com és el cas de Bayan Obo (Xina). En el cas d'Europa, les carbonatites corresponen a una tipologia amb un grau percentual força menor, entre el 0.1 i 1% de REO aproximadament.

Aquests estudis doncs, demostren que Europa té rang de dipòsits i ocurrencies de REE força ampli. Els principals dipòsits més rellevants es troben associats amb les roques ígnies alcalines i carbonatites, formades en zones extensionals, tot i que altres dipòsits amb orígens de processos hidrotermals i ignis poden haver-se format en altres processos geodinàmics. Els dipòsits secundaris, inclouen zones que poden estar

relacionades amb fonts ígnies i/o bauxites en el sud d'Europa. (Goodenough et al., 2014).

1.3. Àmbit d'estudi. Empresa Ercros a Flix

1.3.1. Què és Ercros?

L'Empresa "Ercros", és un grup industrial amb més de 100 anys d'història que es distribueix en 11 centres i treballa en quatre àrees principals: química bàsica, plàstics, farmàcia i diferents divisions de la química intermèdia (formaldehids principalment). Els dos primers són processos associats al Clor. Ercros com a tal neix al 1989, amb la fusió de ERT S.A. i S.A. Cros. S.A. Cros és una empresa que neix al 1904 amb la fàbrica a Flix ja instal·lada i produint principalment productes relacionats amb el clor, i especialment, lleixius. Durant les dues dècades següents comencen a obrir-se altres fàbriques de les 11 que hi ha actualment i s'inicia l'exploració de potassa a Cardona. Al 1972 neix ERT S.A. que és el resultat de la fusió de la *Unión Española de Explosivos S.A* amb la *Compañía Española de Minas de Río Títo S.A*. Finalment, després que al 1987 S.A Cros passi a ser el principal accionista de ERT S.A., s'inicia un procés que culmina amb la fusió de les dues companyies i el naixement de Ercros al 1989.

Tot plegat, situa aquest grup industrial en el primer lloc de totes les empreses químiques bàsiques estatals. En l'àmbit internacional, també és capdavantera en els principals mercats en els que hi és present, i és que Ercros, exporta la meitat de la seva producció a 128 països diferents, la majoria són membres de la UE.

En la figura 1.12, es pot observar l'estructuració actual d'aquest grup industrial.

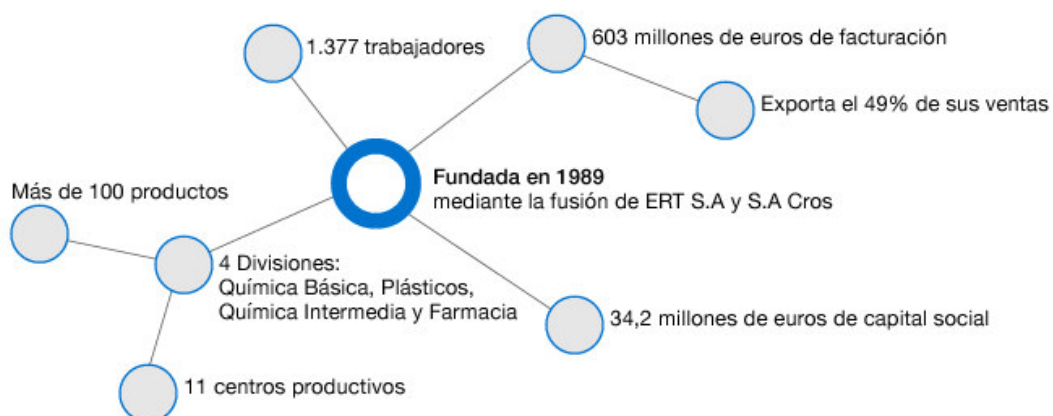


Figura 1.12: Estructuració grup industrial Ercros. Font: Ercros S.A.

1.3.2. Planta de producció de DCP

El present projecte, neix i pren sentit gràcies a l'oportunitat que apareix en observar l'enriquiment en Terres Rares que pateixen els residus que provenen de la línia de producció de fosfat dicàlcic d'Ercros. És imprescindible doncs, contextualitzar on és troba tot el nostre àmbit d'estudi, per què s'hi troba allà, i com pot afectar tot això i qualsevol element territorial al futur desenvolupament del projecte.

1.3.2.1. Localització geogràfica

Flix és una localitat pertanyent a comarca de la Ribera d'Ebre, a la província de Tarragona. Amb un extensió de 116,82 km² i una població de 3754 habitants (2015. IDESCAT). És un municipi format per quatre unitats de població que conformen un continu urbà: la Vila de Flix, la Caseria Riber, el Raval Los Camellarets i el Raval de la Colònia de la Fàbrica. En la figura 23 s'observa una imatge ortofotomapa de l'àmbit de la localitat de Flix.



Figura 1.13: Ortofotomapa 1:50.000 de l'àmbit de Flix.

Font: Vissir 3. ICGC

Tant en l'ortofotomapa de la figura 1.13 com en la imatge topogràfica que s'observa a continuació en la figura 1.14, es pot apreciar clarament un meandre característic del curs baix i mitjà dels rius, que envolta la vila de Flix. Aquest fenomen és de suma importància ja que la presència del riu Ebre i més concretament l'existència d'aquest meandre aquí, és un dels motius rellevants del perquè la fàbrica Ercros es troba aquí, com més endavant veurem.

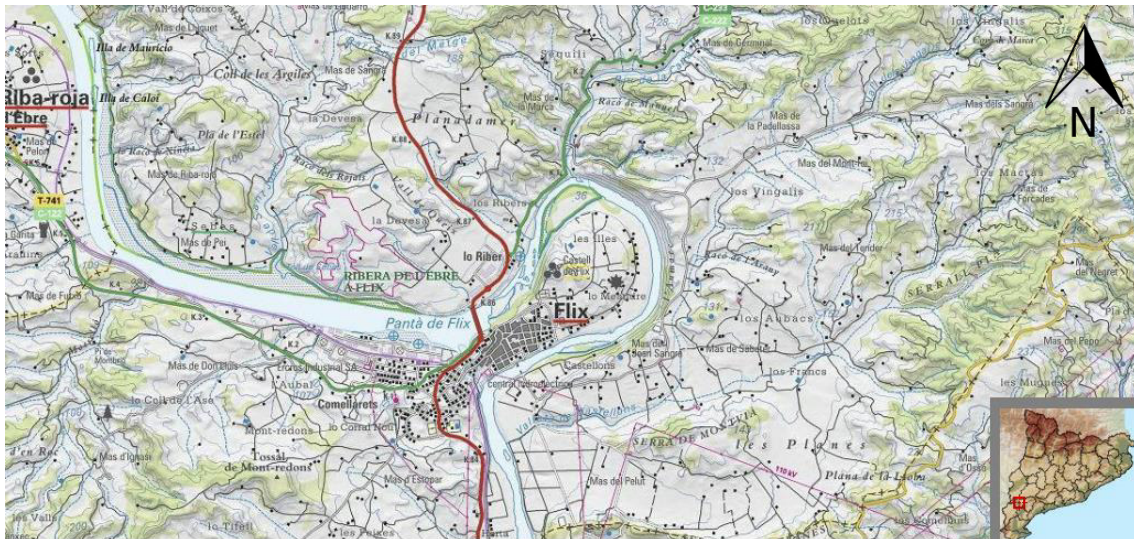


Figura 1.14. Mapa topogràfic 1:50.000 de l'àmbit de Flix. Font: Vissir 3. ICGC

La fàbrica Ercros es troba al riba del riu Ebre al seu pas per Flix, al costat el que es coneix com a Pantà de Flix. La figura 1.15 així ho mostra.



Figura 1.15: Imatge aèria de la fàbrica Ercros a Flix.

Existeixen dos motius principals pels quals la fàbrica en aquesta localització:

- 1) Perquè aquí hi arribava el ferrocarril
- 2) Perquè gràcies als meandres del riu i a la desviació que s'havia fet de l'aigua, s'havia generat un salt amb el que es podia aprofitar l'energia potencial de l'aigua per obtenir energia hidroelèctrica amb la qual s'abastia tota la planta quasi bé. Ara en l'actualitat, l'energia prové de la línia d'alta tensió i es genera l'electricitat a la central nuclear d'Ascó).

Actualment, de totes les instal·lacions que hi ha en la planta Ercros, només funcionen la planta d'electròlisi (Clor) i la planta de fosfat bicàlcic (DCP); la resta de línies de producció actualment es troben en procés de desmantellament. El clor és un producte molt tòxic i degut a això, hi ha 4 detectors de clor al voltant de la planta de fabricació i emmagatzematge, a més de tots els sistemes de seguretat protocol·laris per tal de garantir la seguretat dels treballadors en cas de fuga.

1.3.2.2. Descripció de la planta



Figura 1.16: Descripció de la planta Ercros de Flix (Tarragona). Font: Elaboració a partir de ICGC.

Com s'observa en la figura 1.16, la planta dedicada a la fabricació de fosfat bicàlcic (DCP) disposa de dos grans sitges on s'emmagatzema la roca fosfòrica (fosforita)

procedent del Marroc i que arriba fins la planta en tren. Tot seguit s’hi troba l’edifici de reactors format per un total de cinc. A continuació hi han el decantadors primaris i secundaris que formen part del procés de decantació del fangs de la fracció líquida, tot seguit es produeix la precipitació del fosfat bicàlcic en el decantador terciari. A continuació, dins la zona més central, disposa d’un edifici d’assecat, on també s’hi troben les instal·lacions dels despatxos, laboratori i sala de control. Finalment hi ha l’edifici d’envasatge on s’empaqueta el fosfat bicàlcic en sacs de 25kg, de 1000kg o també a granel (carreguen directament en els tancs dels camions).

La planta també disposa d’una EDAR que rep efluents líquids i fangs procedents de tots els processos de la planta, no és d’ús exclusiu de la fabricació de fosfat bicàlcic.

Aquesta planta pot treballar a diferents ritmes de producció, normalment sol produir entre 220 o 180 tones de DCP per dia i com a màxim pot arribar a fabricar fins a 360 tones/dia (Mulas, 2012).

1.3.2.3. Procés de fabricació del DCP

En la figura 1.17 es mostra el diagrama del procés de producció de DCP. Com es pot observar, la roca fosfòrica (PR) procedent de Marroc ,en la majoria dels casos, és digerida amb àcid clorhídric i la polpa digerida (PRAD) es trasllada al tanc de decantació 1. A partir d’aquest moment la producció es divideix en la línia de fangs i la línia de producció de fosfat bicàlcic.

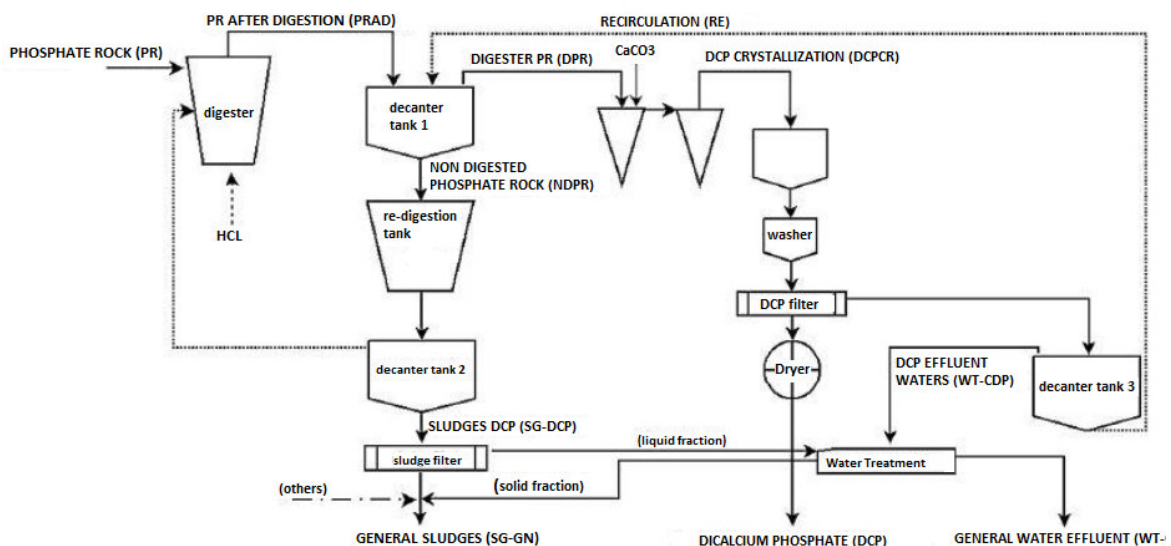


Figura 1.17: Diagrama del procés de producció de fosfat bicàlcic. Font Casacuberta et al. (2011)

El producte de la digestió de la roca fosfòrica va a parar als decantadors de sortida (decantadors primaris). El producte decantat consta d’una fracció sòlida que conté

CaF₂, que correspon a la fracció no dissolta de la roca fosfòrica (NDPR). El producte d'aquesta digestió es trasllada al tanc 2, on la fracció líquida es recircula pel tanc de redigestió i la fracció sòlida surt com a fangs (SG-DCP). Aquests fangs són finalment filtrats juntament amb els residus de la planta industrial veïna. La fracció líquida és portada a una planta de tractament d'aigües on es barreja amb l'efluent líquid del tanc de decantació 3 (WT-DCP efluent). La fracció sòlida és alliberada com a fangs generals (SG-GN) juntament amb la fracció sòlida procedent de la planta de tractament d'aigües i altres residus de les plantes del complex (Mulas, 2012).

La fracció digerida de la roca fosfòrica (DPR), i que conté bona part del Ca i el P de la roca fosfòrica, va a parar al tanc de precipitació on el CaCO₃ és afegit amb la finalitat de precipitar el P₂O₅ de la solució de fosfat. S'obté una polpa de color blanc (DCPCR), que en primer lloc és transportada a una rentadora i després a un filtre on la fracció líquida és separada de la part no filtrada. La fracció líquida és alliberada als decantadors primaris, on la fracció decantada és recirculada pel tanc de decantació 1 i el sobrenedant (WT-DCP) és conduit fins a la planta de tractament d'aigües. La part decantada (fangs blancs) correspon a un dels majors fluxos de recirculació (RE) del procés de producció. Aquest fang blanc és alliberat al tanc de decantació 1, on el PH s'ajusta i ajuda a la precipitació del CaF₂, així mentre segueix la línia de fangs explicada en el paràgraf anterior. El sobrenedant del tanc 3 (WT-DCP) es trasllada fins a la planta de tractament d'aigües. Després del tractament, la fracció sòlida és alliberada (SG-GN), i l'aigua efluent és alliberada al riu (WT-GN). El producte final d'aquest procés es el fosfat bicàlcic (DCP), que s'obté després d' assecar la part no filtrada dels filtres de fosfat bicàlcic (DCP). Les WT-GN són abocades al Riu Ebre mentre que els SG-GN són transportats amb camions al abocador al Racó de la Pubilla ubicat a la localitat de Flix (Mulas, 2012).

1.3.2.4 Costos derivats dels residus

El Racó de les Pubilles és un espai al nord de la Vila de Flix, seguint per la carretera C-12 direcció Maials a l'alçada del km 90, a uns 4 quilòmetres de Flix. És tracta d'una zona de terreny irregular que des de fa anys és el lloc d'emmagatzematge dels residus produïts a la planta DCP d'Ercros. Té la catalogació de dipòsit controlat de residus no perillosos. (Fig. 1.18).

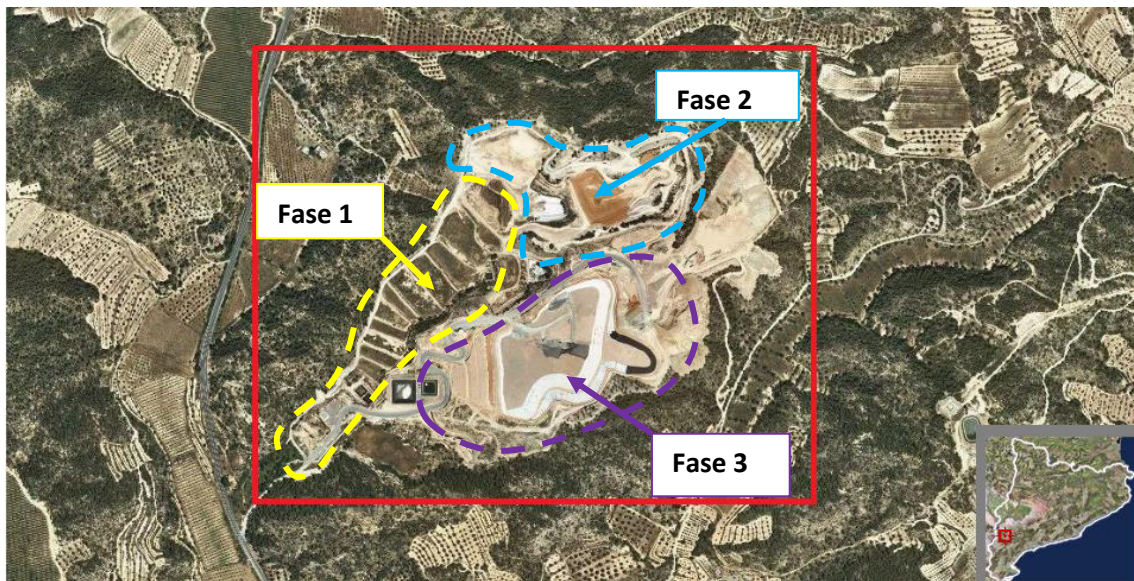


Figura 1.18: Ortofoto escala 1:5.000 del Racó de les Pubilles. Font: ICGC

Consta de dues fases pertinents a l'empresa Ercros i una tercera que és propietat d'un altre grup industrial. Les fases s'ocupen de residus per un sistema de terrasses i es segellen a mesura que queden totalment omplertes. Actualment, la fase 1 està totalment segellada i la fase 2 té un esperança de vida útil d'uns 20 anys, comptant el 2008 com a l'any inicial. El cost que suposa la gestió d'aquests residus a Ercros és de 5€/t.

Capítol II

2. Justificació

Aquest projecte neix de la relació entre l'empresa *Ercros* (Flix) i la UAB dins del marc estratègic de la empresa per la reutilització dels residus que genera, ja que l'emmagatzematge i acumulació d'aquests, en cap cas pot ser considerada una opció de futur viable. Ens trobem davant d'una empresa de química bàsica i intermèdia, que entre d'altres productes, genera fosfat bicàlcic (DCP). D'aquesta activitat se'n deriven una sèrie de residus sòlids que presumiblement es troben enriquits en concentració en molts elements de la taula periòdica, però essencialment estan enriquits en els metalls que conformen el grup de les Terres Rares (REE). Aquest enriquiment en concentració és respecte la roca fosfòrica original que s'utilitza com a matèria primera en el procés de producció de DCP de la planta. Els fangs sòlids s'emmagatzemen en una zona de la mateixa localitat anomenada Racó de la Pubilla. L'interès d'aquest dipòsit, és la presència molt significativa de tots els elements que conformen les Terres Rares. En un context global de crisi on el mercat d'aquestes està totalment monopolitzat pel gegant Xinès i la seva explotació minera, la possibilitat de l'extracció eficient d'aquests elements, tant des del punt de vista productiu com des del punt de vista ambiental, obre les portes a aquest projecte. La tecnologia espacial, els instruments mèdics de nova generació, la mecànica de motors d'imantació i una llarga llista d'altres aplicacions, són l'aparador perfecte per considerar l'obtenció d'aquests metalls com a una oportunitat alternativa a la explotació minera convencional.

Per tant, davant de nosaltres tenim una potencial mina de REE que respondria a la necessitat actual creixent de reutilitzar en els sistemes industrials. Aquesta necessitat no només neix per tal de cobrir una demanda tecnològica que va en augment, ja que els recursos són cada vegada més escassos i costosos d'obtenir, sinó que també neix d'un creixement de la percepció global per les qüestions o components ambientals i ecològiques. En aquest sentit, aquesta necessitat es troba emparada en el marc jurídic internacional amb la Directiva 2008/98/CE.

Així doncs, el present projecte és sosté sobre tres pilars bàsics; la revalorització de subproductes residuals derivats d'activitats industrials, la gestió de residus no aprofitables i finalment, la oportunitat d'explotació alternativa d'un recurs que actualment es troba en una situació de demanda creixent.

Per últim, la interdisciplinarietat de les Ciències Ambientals considerem que és l'aspecte més característic del nostre gremi, i és per aquest motiu que una situació real i amb aquesta fisiognomia, on s'interrelacionen la protecció del medi amb la gestió de residus, la química, la dimensió social i l'economia és el que motiva el nostre projecte.

3. Objectius

3.1. Objectius generals

1. Determinar la viabilitat d'exploració de terres rares derivats dels fangs residuals de la línia de producció de DCP a Ercros, Flix, tant des del punt de vista ambiental com econòmic.
2. Establir un mètode d'extracció de lantànids dels fangs residuals que sigui factible d'incloure dins el procés productiu de DCP a Ercros.

3.2. Objectius específics

1. Determinar l'eficiència d'extracció dels diferents mètodes lixivians proposats.
2. Determinar les concentracions de terres rares en els fangs residuals i roca fosfòrica.
3. Determinar si existeix un enriquiment en Terres Rares dels fangs residuals respecte la roca fosfòrica original que s'utilitza com a matèria primera
4. Determinar quantitativament quin és el benefici brut que s'obtidria de la venda dels lantànids extrets amb els mètodes lixivians que es desenvolupen.

4. Metodologia

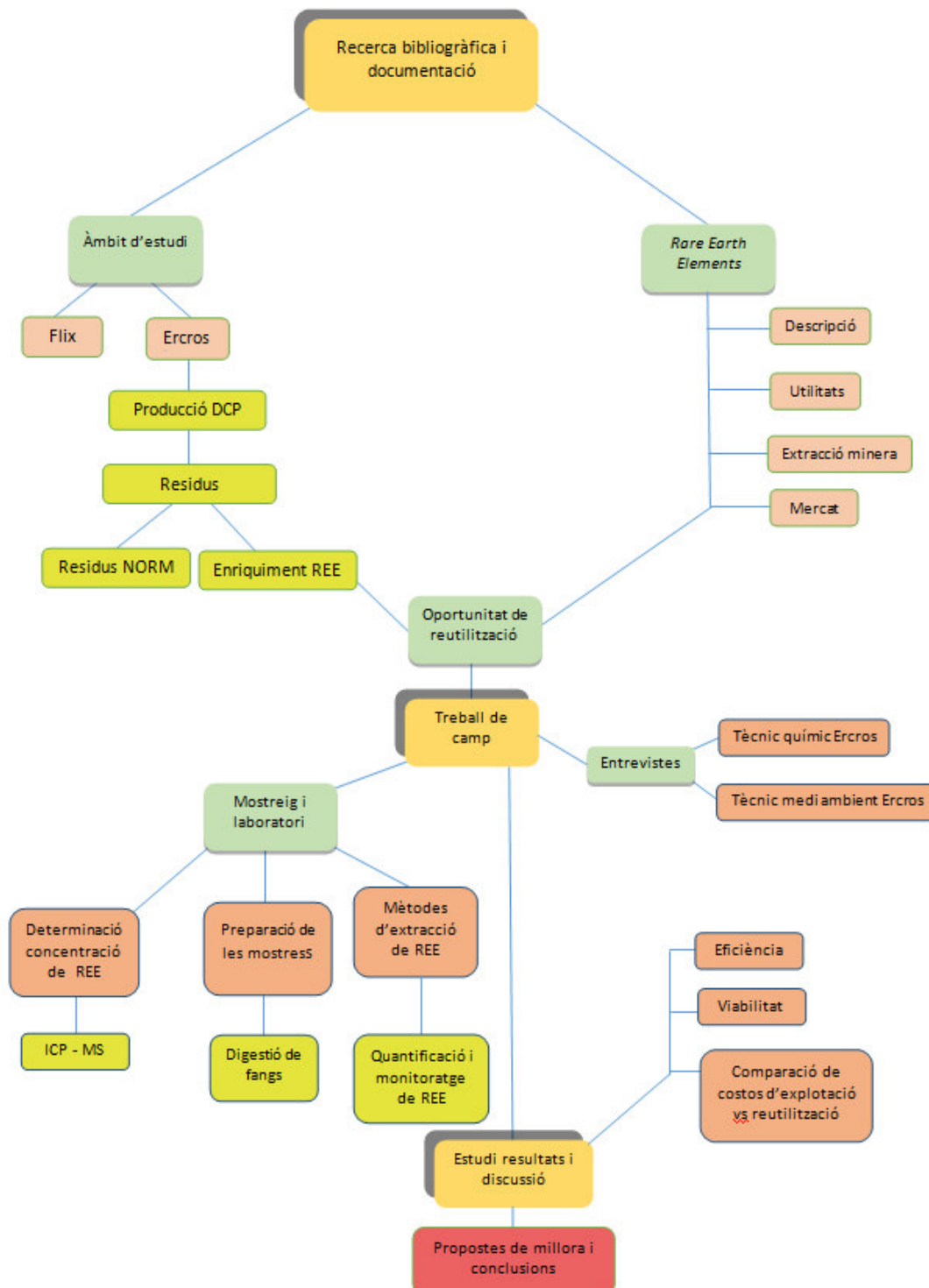
En el següent capítol, es presenta una descripció detallada de la metodologia seguida en el present projecte per tal d'assolir els objectius plantejats, així com la justificació dels mètodes aplicats i els materials i instruments emprats per realitzar-los.

S'ha realitzat una recerca amb profunditat d'articles científics, tesis i treballs de fi de grau relacionats amb les terres rares i les seves característiques, explotacions mineres, mètodes d'extracció, etc. Els articles científics s'han obtingut de la base de dades "ScienceDirect" i les tesis i treballs de fi de grau ens han estat cedits per la Universitat Autònoma de Barcelona. A partir de tota la informació estudiada, s'ha realitzat un criteri de selecció de mètodes extractius de REE a aplicar al laboratori en aquest projecte.

D'altra banda s'ha realitzat una visita a la zona d'estudi, a la planta Ercros de Flix, per obtenir informació 'in situ' sobre la línia de producció de fosfat bicàlcic (DCP) i sota quines condicions els residus generats amb continguts de REE són dipositats i controlats a l'abocador del Racó la Pubilla, situat al municipi de Flix, Tarragona. Això s'ha dut a terme mitjançant entrevistes amb el tècnic químic de la planta de DCP i la responsable del departament de medi ambient d'Ercros. Aquestes entrevistes han aportat informació complementària sobre el funcionament de la planta i els residus que es generen per la discussió dels resultats obtinguts, les conclusions i les propostes de millora que més endavant en aquest document es presenten.

4.1. Esquema metodològic del projecte

Abans de prosseguir amb la descripció metodològica emprada al llarg del treball de camp del present estudi, és necessari presentar el diagrama metodològic del projecte, en el qual se simplifica esquemàticament la línia seqüencial d'accions que se segueix fins la finalització del mateix.



4.2. Treball de camp

Com s'observa en l'esquema metodològic seguit en el projecte, el treball de camp es divideix en dos grans blocs, per una banda les entrevistes realitzades 'in situ' a la planta Ercros i la visita d'aquesta, i per l'altra banda, el mostreig realitzat dels fangs així com el treball de laboratori posterior. Les entrevistes es troben de forma íntegra als annexos del projecte i aquest apartat es centrarà en descriure la metodologia seguida durant el mostreig i al laboratori.

4.2.1. Mostreig

Degut a la similitud química entre els diferents elements que conformen el grup dels lantànids i l'escandi (Sc) i l'itri (Y), resulta molt complicada la seva separació per obtenir-ne elements purs (Lucas et al., 2015). Així doncs, les tècniques que s'empren a l'hora de separar les terres rares, han de superar dos obstacles: en primer lloc, garantir que siguin eficients des d'un punt de vista químic o físic, és a dir, que els costos de l'extracció no superin els potencials beneficis d'aquesta; i en segon lloc, que siguin extrapolables industrialment, en altres paraules, que puguin ser aplicades a gran escala sense complicacions.

La singularitat d'aquest projecte rau en l'origen alternatiu de les terres rares. En les grans zones productores d'aquests metalls del món, el procés d'obtenció de REE té l'inici en la detecció de la seva presència en dipòsits naturals o mines i la seva posterior explotació. En el cas del present estudi, la procedència de les terres rares es troba en els fangs residuals provinents d'un procés industrial, dintre de l'àmbit de la indústria del fosfat, que consisteix en l'atac químic de la roca fosfòrica amb HCl (Mulas, 2012), a diferència de la gran majoria de plantes pertanyents a la indústria dels fertilitzants, que ataca la matèria primera amb H₂SO₄ (Nasri et al., 2015). L'atac de la roca fosfòrica es produeix en humit (atac amb àcid) i del procés se'n deriva una línia de fangs residuals que són emmagatzemats en sec i són l'objecte d'estudi.

No obstant, partim de la base que, la nostra font de REE són els fangs residuals que s'aboquen al racó de les pubilles provinents de la línia de producció de fosfat bicàlcic a la planta d'Ercros, per tant, el procés d'obtenció s'ha d'enfocar des d'una perspectiva en la que no existirà cap tipus de pertorbació del medi més enllà de la ja existent amb l'existència de l'abocador.

Així doncs, amb la matèria prima d'interès emmagatzemada al Racó de la pubilla amb un sistema de terrasses i fases, i tot seguint les indicacions que preveu el protocol d'emmagatzematge d'aquests residus (Directiva 2008/98/CE), disposem de totes les eines necessàries per poder realitzar el mostreig de cada tipus de fangs per antiguitat. No obstant, les terrasses i fases es van segellant a mesura que s'omplen, tal i com s'ha

explicat en anteriorment, per tant, per poder accedir a mostres d'anys anteriors, com que no és possible reobrir les terrasses segellades per motius físics, el Departament de Física de les Radiacions de la UAB ens les ha facilitades del seu magatzem de mostres, ja que ja fa anys que hi treballen en aquest àmbit d'estudi a Flix.

Les mostres d'enguany, s'han obtingut directament de la fàbrica, al final de la línia de producció i després d'haver passat pel sistema de depuració (EDAR) i en sec, a data de 16/03/2016. Per tant, el conjunt de mostres de les que disposem, corresponen a fangs obtinguts l'any 2011, 2014, 2015 i 2016. El mecanisme d'obtenció consisteix simplement en agafar quantitats significatives de fangs, codificar-los i caracteritzar-los, per seguidament emmagatzemar-los en ampolles o recipients aïllats fins el seu tractament al laboratori. Un cop al laboratori, en primera instància es realitza una digestió total amb microones de totes les mostres obtingudes que s'utilitza com a indicador de les concentracions màximes de cada lantànid. Seguidament, es desenvolupen diferents mètodes extractius per extraure els lantànids que finalment seran mesurats en concentració.

D'altra banda, s'ha realitzat també la digestió amb microones sobre dues mostres de roca fosfòrica originària del Marroc corresponent als anys 2014 i 2015.

4.2.2. Selecció dels mètodes d'extracció: materials i instruments

Per tal d'assolir els objectius plantejats, s'ha realitzat una selecció de diferents mètodes extractius de REE per desenvolupar sobre cadascuna de les quatre mostres dels diferents anys mostrejats, cal dir abans però, que cada mostra de cada any ha estat realitzada per duplicat i els resultats que s'obtenen s'expressen en funció del valor en mitjana de les rèpliques.

Els mètodes extractius seleccionats s'han escollit considerant una sèrie de criteris. En primer lloc, tots i cadascun d'ells han de ser mètodes lixivians que siguin fàcilment desenvolupables dins del mateix sistema industrial, és a dir, que la implantació d'una línia extractora de REE dels fangs residuals dintre de la planta Ercros, sigui factible de portar a terme, tant des del punt de vista químic com econòmic i sempre tenint com a horitzó la mitigació de l'impacte que genera l'acumulació dels fangs residuals en el sòl.

Els quatre mètodes extractius seleccionats consisteixen en: un atac amb HCl al 37%; un atac amb HNO₃ al 65%; un atac amb una solució salina NaCl 1M i per últim, una solució salina (NH₄)₂SO₄ 1M (Peelman et al., 2014). Tots ells són mètodes que s'estan desenvolupant en l'actualitat o s'han desenvolupat en el passat en diferents camps de la indústria d'explotació minera de les terres rares. Les extraccions amb àcids forts com ho són el HCl i el HNO₃, són mètodes extractius dissolvents habituals usats en la producció primària de REE en minerals com monazita i bastnesita amb unes eficiències

extractives superiors al 85% i més grans sempre per el HNO_3 . També s'utilitzen altres àcids, com per exemple el H_2SO_4 , com a àcid fort per precipitar les terres rares, no obstant, dintre de la línia de producció del fosfat bicàlcic, les REE s'arrosseguen en solució al llarg de tota la línia i acaben precipitant al final del procés, per tant, interessen mètodes d'extracció com l'extracció amb HCl i HNO_3 que siguin capaços de retenir les REE en forma de complexos en la fase aquosa (Krishnamurthy et al., 2004). A més, el HCl és el reactiu que s'utilitza a la planta de producció de DCP per atacar la roca fosfòrica.

D'altra banda, pel que fa els mètodes extractius consistents en solucions salines de NaCl i $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, han estat seleccionats degut a què la composició química dels fangs residuals pot consistir en argiles de aluminosilicats, és a dir, argiles amb capacitat d'intercanvi iònic. En aquest sentit, l'extracció amb $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1M té uns rendiments extractius propers al 80% per aquest tipus d'argiles (Moldoveanu et al., 2013A); en el cas de l'extracció amb NaCl 1M, el rendiment d'extracció assoleix un 40% d'eficiència (Moldoveanu et al., 2013B). Ambdós mètodes s'estan desenvolupant en l'actualitat i continuen obertes noves línies d'investigació per millorar la eficiència de les extraccions salines, com per exemple, microorganismes biolixiviants.

Amb els mètodes extractius definits, presentem seguidament l'inventari de materials i instruments emprats al laboratori en la següent taula 4.1.

Taula 4.1. Llistat de materials i instruments emprats al llarg del treball de laboratori

Materials	Instruments
Reactius àcids (HCl 37% i HNO_3 65%) i solucions salines NaCl 1M i $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1M	Microones <i>Mars Xpress</i>
Reactius stocks del ICP-MS (Rinse, Stock U, Stock Hg, Stock REE, Stock Sc i Stock Rh)	Agitador <i>Intelli Mixer RM-2M</i>
Reactius digestió amb microones (HF 40%, HNO_3 65% i H_3BO_3 4%)	Balança analítica de precisió <i>Mettler AE 260 DeltaRange</i> resolució de 0,0001g
Provetes, vasos de precipitats i bosses de plàstic amb tancament zip	Balança analítica <i>Mettler ME2002E</i> resolució de 0,01g
Tubs de tefló i tubs d'assaig	Centrifugador <i>Megafuge 10</i>
Mà de morter i espàtula	Pipetes electròniques de 20-200 μL i de 500-5000 μL
Xeringues filtradores de 10 mL	Mostrejador del espectròmetre <i>Autosampler ASX-520</i>
Puntes de plàstic	Espectròmetre de masses <i>ICP-MS XSeries 2 (Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry)</i>

4.3. Pretractament mostres



Figura 4.1. Pretractament dels llots, fase de trituració i homogeneïtzació

Abans de realitzar tant la digestió per microones com els diferents mètodes extractius seleccionats, totes els fangs residuals dels diferents anys mostrejats, així com les dues mostres de roca fosfòrica originària ja rentada i garbellada, han estat sotmesos a un procés de meteorització física. Aquest procés consisteix en l'asseccament dels llots a 80°C, i la seva posterior trituració i homogeneïtzació fins aconseguir un polsim, és a dir, una mida de partícula argilosa <0,002mm (SUCS).

Per realitzar aquest procés, s'ha utilitzat un recipient i una mà de morter tal i com s'observa a la figura 4.1. Les quatre mostres de fangs ja tractades s'han emmagatzemat en pots de plàstic i codificat segons l'any de mostreig al qual pertanyen de la següent manera: *Llots Flix 2011*, *Llots Flix 2014*, *Llots Flix 2015* i *Llots Flix 2016*. La codificació simplificada és LF 2011, LF 2014, LF 2015 i LF 2016.

4.4. Concentracions totals de REE als fangs residuals

Els mètodes d'extracció seleccionats no poden determinar el seu rendiment lixiviant si abans no s'utilitza un indicador que permeti determinar quines són les concentracions totals exactes que hi ha presents en les diferents mostres dels fangs residuals així com també en la roca fosfòrica mare que s'analitza. Aquest indicador, es tracta d'una digestió per microones que consisteix en la destrucció de tota la fase sòlida de la matèria.

El protocol del procés de digestió amb microones (Haque, 1999) s'ha desenvolupat de la següent manera. En primer lloc, s'han introduït 0,2g aproximadament de cadascuna de les mostres dels fangs residuals ja tractats dels quatre diferents anys de mostreig en tubs de tefló. Això s'ha realitzat per duplicat, per tant, s'han generat en total 8 mostres els valors de les quals estan representats en la següent taula 4.2.

Taula 4.2. Caracterització de les mostres emprades per la digestió amb microones mesurades amb la balança de precisió *Mettler AE 260 DeltaRange* de resolució de 0,001g.

Codi mostra *(Llots Flix)	Pes tub tefló (g)	Pes mostra (g)
LF* 11/1 (any 2011 mostra nº1)	92,904	0,2080
LF 11/2 (any 2011 mostra nº2)	92,904	0,2140
LF 14/1 (any 2014 mostra nº1)	92,076	0,2019
LF 14/2 (any 2014 mostra nº2)	92,881	0,2177
LF 15/1 (any 2015 mostra nº1)	92,462	0,2065
LF 15/2 (any 2015 mostra nº2)	92,830	0,2102
LF 16/1 (any 2016 mostra nº1)	92,650	0,2010
LF 16/2 (any 2016 mostra nº2)	93,036	0,2058

Amb les mostres caracteritzades, s'ha procedit a l'elaboració de les solucions de digestió. Aquest procés està format per dues fases. En primera instància, es preparen

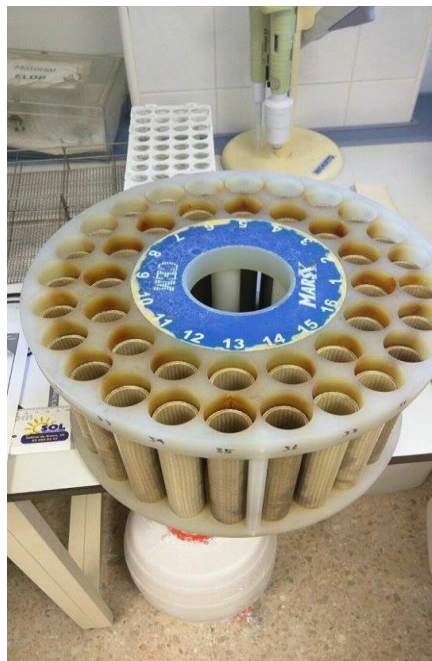


Figura 4.2. Vasos contenidors del microones *Mars Xpress*

en vasos de precipitats 8 solucions de 3mL de HF al 40% amb 9mL de HNO₃ enrasada fins a 25 mL, i s'afegeix cada solució als 0,2g de llots triturats mesurats. Després d'això s'introdueixen les mostres als vasos contenidors del microones *Mars Xpress* (veure figura 4.2 i 4.3.) i estaran durant uns 15 minuts aproximadament a 200°C. La segona fase consistirà en un rentat amb H₃BO₃ al 4% sota la campana d'extracció per tal d'eliminar les traces que quedin de HF, un cop realitzat això, es torna a fer una segona volta al microones sota les mateixes condicions que la primera. Després d'aquest procés les mostres en fase líquida s'emmagatzemen codificades adequadament en tubs de tefló fins la seva posterior mesura de les concentracions de REE (veure figura 4.4).



Figura 4.3. Vista exterior del microones model *Mars Xpress*

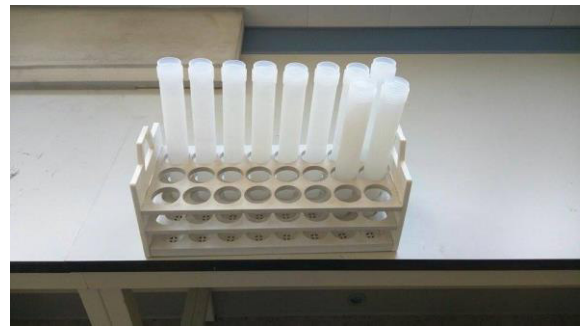


Figura 4.4. Tubs de tefló utilitzats per emmagatzemar les solucions digerides

Es realitza el mateix procés de digestió amb microones per les dues mostres de roca fosfòrica de l'any 2014 i 2015.

4.5. Solucions extractives i mètodes de lixiviació

En aquest apartat es descriu la metodologia seguida per realitzar cada mètode extractiu seleccionat així com les diverses consideracions que s'han tingut en compte. Abans d'analitzar cada mètode lixiviant per separat però, és necessari remarcar que la quantitat de cada mostra utilitzada ha estat d'1g aproximadament de cada any per tots els duplicats de cada mètode. En primera instància s'havia considerat realitzar mostres de 5g de massa, però degut a la escassetat de llots de l'any 2014, finalment s'ha realitzat un reajustament logístic i tots els duplicats són de 1g de mostra per cada any i mètode extractiu aplicat.

Un cop les solucions extractores han estat preparades (l'explicació de les característiques de cada solució lixiviant es troba en els subapartats que segueixen aquest), s'ha realitzat la mescla de les mostres de cada any amb la seva respectiva solució lixiviant. Per tal d'aconseguir una barreja homogènia, totes les 32 mostres, 8 per cada mètode diferent, han estat agitadaes durant un període de 24h amb un agitador *Intelli Mixer RM-2M* tal i com s'observa en la figura 4.5.



Figura 4.5. Agitador *Intelli Mixer RM-2M* en funcionament.

D'aquesta manera s'aconsegueix que les solucions extractores estiguin en contacte homogeni amb tota la mostra d'1g de llot durant el suficient temps com per garantir que es produeixen totes les interaccions possibles entre solució extractora i mostra. Seguidament, després d'un període de repòs d'unes 6h, les 32 mostres han estat col·locades en el centrifugador *Megafuge 10* en grups de 8 dintre de les cubetes d'aquest aparell, aquest procés es troba representat en les figures 4.6 i 4.7.



Figura 4.6. Centrifugador *Megafuge 10* en fase de preparació



Figura 4.7. Mostres essent col·locades en les cubetes del centrifugador de manera equilibrada en massa

El període de centrifugació de cada grup de mostres és de 10 minuts a 2500 rpm. Una vegada totes les mostres han estat centrifugades, es crea una separació de fases de manera que la fase sòlida es troba compactada al fons del tub de tefló i la fase líquida ocupa la resta del volum del tub. Després d'aquest punt, l'etapa de lixiviació es finalitza amb la decantació de la fase líquida, que és on han quedat complexades en solució les terres rares i la resta de metalls. Aquestes decantacions s'aboquen sobre 32 nous tubs de tefló per disposar de la fase líquida aïllada i s'emmagatzemen en una nevera abans de començar el procés de determinació de concentracions.

4.5.1. Lixiviació amb àcid fort HCl 37%

L'àcid clorhídric és el reactiu amb el que s'ataca la roca fosfòrica a la línia de producció de fosfat bicàlcic, es tracta d'un àcid fort amb una capacitat d'intercanvi de protons i que té tendència a formar clorocomplexes solubles amb els cations de terres rares, l'estabilitat dels quals dependrà de la mida del ió hidratat (Pickering, 1980). Com a àcid que és, la seva perillositat ambiental sobre els diferents compartiments de la biosfera està relacionada amb l'alliberament de protons H^+ (TOXNET).

La solució extractora de HCl al 37% riquesa conté 37ml de HCl per cada 100mL de solució. S'han preparat 20mL d'aquesta solució en tubs d'assaig que seran abocats a cada una de les 8 mostres caracteritzades en la taula 4.3.

Taula 4.3. Caracterització de les mostres emprades per la extracció amb HCl 37% mesurades amb la balança de precisió *Mettler AE 260 DeltaRange* de resolució de 0,0001g

Codi mostra	Pes mostra (g)
LF 11/1 HCl (any 2011 mostra n°1)	1,0118
LF 11/2 HCl (any 2011 mostra n°2)	1,0041
LF 14/1 HCl (any 2014 mostra n°1)	1,0072
LF 14/2 HCl (any 2014 mostra n°2)	1,0008
LF 15/1 HCl (any 2015 mostra n°1)	1,0486
LF 15/2 HCl (any 2015 mostra n°2)	1,0230
LF 16/1 HCl (any 2016 mostra n°1)	1,0174
LF 16/2 HCl (any 2016 mostra n°2)	1,0248

L'abocament dels 20mL d'àcid clorhídric no pot realitzar-se directament degut a què es produeix un bombolleig que fa vessar la mostra, tal i com es veu en la figura 4.8. S'ha de fer per etapes separades en espais de 30 segons aproximadament.



Figura 4.8. Reacció entre el HCl 37% i la mostra de 1g de llots.

4.5.2. Lixiviació amb àcid fort HNO₃ 65%

L'àcid nítric es tracta d'un àcid fort amb una gran capacitat d'intercanvi de protons i una gran capacitat oxidant dels complexos que forma. Com a reactiu àcid que és, la seva perillositat ambiental sobre els diferents compartiments de la biosfera està relacionada amb l'alliberament de protons H⁺ (TOXNET).

Per elaborar la solució lixiviant d'aquest àcid, s'ha necessitat un HNO₃ al 65%, és a dir, una concentració de 65 mL de HNO₃ per cada 100 mL de solució. De la mateixa manera que en el cas del HCl, es preparen 8 tubs d'assaig amb 20mL d'aquesta solució d'àcid que seran abocats sobre les vuit diferents mostres caracteritzades en la taula 4.4.

Es tracta d'un àcid fort i per tant, el protocol d'abocament a seguir és idèntic que en el cas del HCl i sempre sota una campana d'extracció.

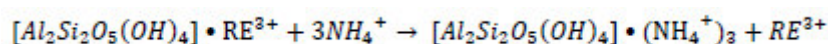
Taula 4.4. Caracterització de les mostres emprades per la extracció amb HNO₃ 65% mesurades amb la balança de precisió *Mettler AE 260 DeltaRange* de resolució de 0,001g.

Codi mostra	Pes mostra (g)
LF 11/1 HNO ₃ (any 2011 mostra nº1)	1,0086
LF 11/2 HNO ₃ (any 2011 mostra nº2)	1,0128
LF 14/1 HNO ₃ (any 2014 mostra nº1)	1,0076
LF 14/2 HNO ₃ (any 2014 mostra nº2)	1,0484
LF 15/1 HNO ₃ (any 2015 mostra nº1)	1,0020
LF 15/2 HNO ₃ (any 2015 mostra nº2)	1,0015
LF 16/1 HNO ₃ (any 2016 mostra nº1)	1,0400
LF 16/2 HNO ₃ (any 2016 mostra nº2)	1,0075

4.5.3. Lixiviació amb solució salina NaCl 1M

L'extracció salina amb NaCl és un mètode que en l'actualitat s'està investigant per potenciar el rendiment extractiu d'aquesta solució sobre argiles d'aluminosilicats. La combinació d'aquesta solució salina amb d'altres agents lixivians com per exemple microorganismes biolixiviadors podria augmentar el rendiment extractiu d'aquest mètode significativament (Peelman et al., 2014). Actualment s'han realitzat varies proves a Madagascar utilitzant aigua de mar (NaCl) com a lixiviant, però és un mètode poc eficient ja que només extrau el 40% de les terres rares, envers el 80-90% extret per el (NH₄)₂SO₄. En canvi a Xina estan treballant en un procés industrial per a l'extracció de terres rares (en argiles), es tracta de l'ús d'un lixiviant que és el resultat de combinar NaCl al 7% i (NH₄)₂SO₄ entre l'1 - 2% a un pH de 4. Amb aquest mètode el rendiment d'extracció augmenta fins a valors propers al 95% d'òxids de terres rares extreteres. (Peelman et al., 2014)

El procés químic que es dona fent servir (NH₄)₂SO₄ i NaCl com a lixiviant es el que segueix:



L'ió amoni desplaça l'òxid de terres rares, que es troba dins la CIC (Capacitat d'intercanvi catiónic) de la caolinita (mineral de les argiles, Al₂Si₂O₅(OH)₄).

Per preparar la solució salina de NaCl 1M s'ha tingut en compte l'estequiometria i el pes molecular dels elements que conformen aquest compost seguint la següent fórmula:

$$1L \times \frac{1 \text{ mol}}{1L} \times \frac{58,44g}{1 \text{ mol}} = 58,44 \text{ g NaCl}$$

La massa de sal s'ha mesurat utilitzant una balança analítica *Mettler ME2002E* resolució de 0,01g. Enrasant aquests 58,44g de NaCl fins a 1L, s'obté una solució de NaCl 1M. Es preparen 8 tubs d'assaig amb 20mL d'aquesta solució salina que seran abocats sobre les vuit diferents mostres caracteritzades en la taula 4.5. Seguidament, s'ajusta el pH de la solució fins a 4 amb un reactiu àcid.

Taula 4.5. Caracterització de les mostres emprades per la extracció amb NaCl 1M mesurades amb la balança de precisió *Mettler AE 260 DeltaRange* de resolució de 0,001g.

Codi mostra	Pes mostra (g)
LF 11/1 NaCl (any 2011 mostra nº1)	1,0160
LF 11/2 NaCl (any 2011 mostra nº2)	1,0044
LF 14/1 NaCl (any 2014 mostra nº1)	1,0057
LF 14/2 NaCl (any 2014 mostra nº2)	1,0013
LF 15/1 NaCl (any 2015 mostra nº1)	1,0302
LF 15/2 NaCl (any 2015 mostra nº2)	1,0129
LF 16/1 NaCl (any 2016 mostra nº1)	1,0172
LF 16/2 NaCl (any 2016 mostra nº2)	1,0035

4.5.4. Lixiviació amb solució salina (NH₄)₂SO₄ 1M

Aquest mètode d'extracció salina basat en l'intercanvi catiònic dels REE diana fisiosorbts en sòls argilosos (Peelman et al., 2014) és un dels mètodes d'extracció que es desenvolupa en el laboratori degut a la hipotètica semblança química i estructural entre els sòls argilosos on es desenvolupa aquest mètode industrialment en l'actualitat, i les mostres dels fangs residuals derivats de la línia de producció de DCP. La cinètica d'aquest procés és d'uns 10 minuts aproximadament, no obstant, degut a que es desconeix l'estructura química dels fangs, s'ha portat aquesta lixiviació a les 24h de contacte igual que en els altres tres mètodes desenvolupats.

La preparació de la solució de sulfat d'amoni 1M s'ha realitzat tenint en compte l'estequiometria i el pes molecular d'aquest compost seguint la següent fórmula:

$$1L \times \frac{1 \text{ mol}}{1L} \times \frac{132,14g}{1 \text{ mol}} = 132,14 \text{ g } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$$

La massa de sal s'ha mesurat utilitzant una balança analítica *Mettler ME2002E* resolució de 0,01g. Enrasant aquests 132,14 g de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ fins a 1L, s'obté una solució 1M de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Es preparen 8 tubs d'assaig amb 20mL d'aquesta solució salina que seran abocats sobre les vuit diferents mostres caracteritzades en la taula 4.6. Seguidament, s'ajusta el pH de la solució fins a 4 amb un reactiu àcid.

Taula 4.6. Caracterització de les mostres emprades per la extracció amb $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1M mesurades amb la balança de precisió *Mettler AE 260 DeltaRange* de resolució de 0,0001g.

Codi mostra	Pes mostra (g)
LF 11/1 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (any 2011 mostra nº1)	1,0022
LF 11/2 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (any 2011 mostra nº2)	1,0033
LF 14/1 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (any 2014 mostra nº1)	1,0044
LF 14/2 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (any 2014 mostra nº2)	1,0009
LF 15/1 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (any 2015 mostra nº1)	1,0096
LF 15/2 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (any 2015 mostra nº2)	1,0035
LF 16/1 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (any 2016 mostra nº1)	1,0082
LF 16/2 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (any 2016 mostra nº2)	1,0010

4.6. Quantificació i determinació de les concentracions de REE

Com s'ha dit en l'apartat anterior, les 32 mostres en fase líquida decantada s'aboquen s'obre 32 nous tubs de tefló per disposar de la fase líquida aïllada, i s'emmagatzemen posteriorment en una nevera. Abans de tot però és necessari realitzar la descripció de l'instrument emprat en la determinació de les concentracions de lantànids.

Per determinar les concentracions en ppm o ppb és necessari la utilització d'aparells i/o mètodes de mesura amb una precisió que garanteixi la lectura acurada de les concentracions en aquestes unitats de tots els elements que componen una mostra.

Es distingeix entre mètodes clàssics i mètodes espectroscòpics (Cara, 2013):

- Mètodes clàssics:
 - A) mètodes gravimètrics (coprecipitació)
 - B) mètodes complexomètrics (valoracions amb AEDT i negre de eriocrom T)
 - C) mètodes espectrofotomètrics (mètodes colorimètrics)
- Mètodes espectroscòpics:
 - A) Espectroscòpia d'absorció atòmica (EAA) (amb flama/plasma/forn de granit)

Els mètodes espectroscòpics són més selectius i permeten detectar concentracions en ppb. En el cas d'aquesta projecte, s'utilitza un espectròmetre de masses amb plasma acoblat inductivament (ICP-MS), el model cedit pel Grup de Tècniques de Separació del Departament de Química Analítica de la Universitat Autònoma de Barcelona es tracta d'un *VG Plasma Quad Excell and XSeries 2*.

L'ICP-MS és una tècnica analítica molt sensible utilitzada per detectar elements metàl·lics traça en solució, el límit de detecció d'aquest instrument és de ppb ($\mu\text{g/L}$) (Perkin Elmer, 2004). És un mètode ràpid ja que pot analitzar fins a 80 elements d'una mostra en poc més de 3 minuts. L'aparell ha d'estar situat en una sala blanca per evitar possibles contaminacions i interferències.

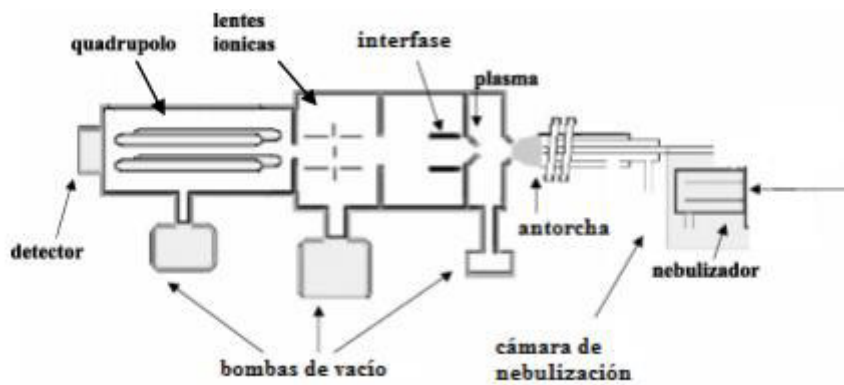


Figura 4.9. Diagrama esquemàtic d'un aparell ICP-MS (Gómez, 2014)

La figura 4.9, representa un diagrama esquemàtic de les diferents parts que componen un ICP-MS.

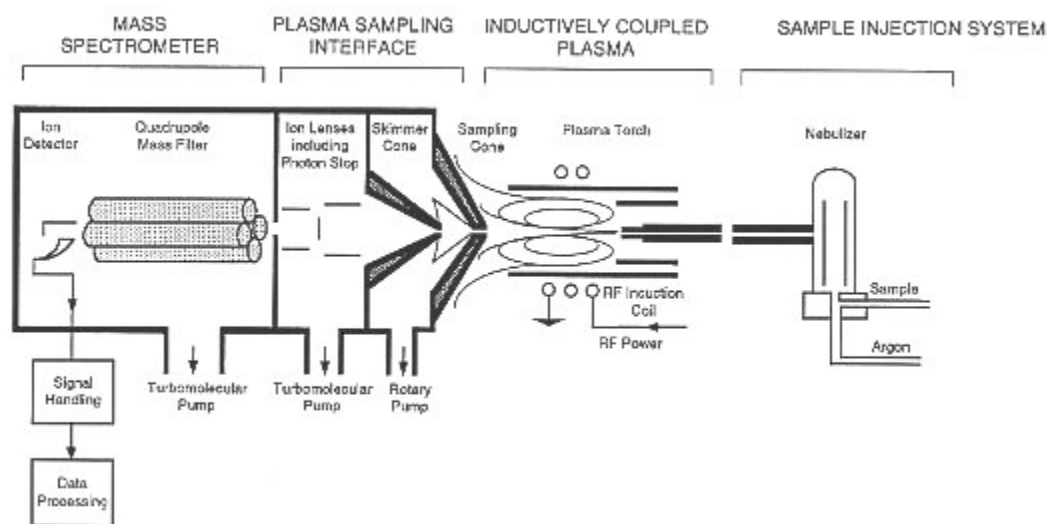


Figura 4.10. Esquema de les parts que conformen un ICP-MS (Perkin Elmer, 2004)

Tal i com s'observa en la figura 4.10, l'ICP-MS està dividit en 4 unitats. La primera de totes, a la dreta del tot de la figura 4.10, correspon al sistema d'injecció de mostres, és a dir, l'aparell *Autosampler ASX-520*. Com es veu en la figura 4.10, l'ICP (Plasma Acoblat Inductivament) és un sistema on s'introdueix la mostra en un plasma d'argó en forma d'aerosol. En el plasma es produeix la dissociació de les molècules així com la ionització dels àtoms formant d'aquesta manera ions carregats que viatgen al detector. La interfase entre el ICP i el MS, està formada per dos cons que focalitzen el feix de ions formats, aquesta zona està exposada a una gran diferència de Pressió i Temperatura.

Seguidament d'aquests cons, hi ha una zona de lents on es produeix la discriminació de les espècies no carregades i dels anions, i seguidament hi pot haver una cel·la de reacció, on reacciona l'argó amb els cations generats (en aquesta part de l'instrument és on es poden controlar i minimitzar diferents tipus d'interferències de masses).

A continuació l'analitzador de quadrupol (veure figura 4.9.) de l'ICP-MS separa els ions per la seva relació massa/càrrega. Al sortir de l'analitzador els ions colpegen el detector i impacte allibera cascades d'electrons que amplifiquen la senyal que pot ser mesurable. Finalment el programa compara les intensitats dels impulsos mesurats i mitjançant una corba de calibratge adient és possible determinar la concentració de cada element d'interès de la mostra.

Per cada element que es vol mesurar s'ha de analitzar un isòtop concret, ja que la relació isotòpica ve fixada per l'abundància natural de l'element (Perkin Elmer, 2014). En el nostre cas, els resultats que es presenten de cada element lantànid ja estan recalculats tenint en compte l'abundància de cada isòtop en la natura. Per últim, s'ha de tenir en compte que les concentracions s'expressen en $\mu\text{g/L}$ i per tant, per tenir-les en funció de ppm, s'aplica la següent expressió sobre els resultats de cada mostra de la digestió amb microones:

$$\frac{\mu\text{g}}{\text{L}} \times 25 \times 10^{-3} \text{ mL} \times \frac{1}{0,2\text{g mostra}} = \frac{\mu\text{g}}{\text{g}} = \text{ppm}$$

I per cada mostra dels diferents mètodes extractius aplicats s'aplica:

$$\frac{\mu\text{g}}{\text{L}} \times 20 \times 10^{-3} \text{ mL} \times \frac{1}{1\text{g mostra}} = \frac{\mu\text{g}}{\text{g}} = \text{ppm}$$

La preparació de les mostres s'ha realitzat seguint una sèrie de passos. En primera instància s'ha realitzat un filtrat de les 40 mostres (digestions i mètodes extractius) mitjançant filtres de xeringa de 10 mL i s'han dipositat en tubs d'assaig que s'han codificat amb la següent numeració: 1-8 mostres de HNO_3 , 9-16 mostres de HCl , 17-24 mostres de NaCl , 25-32 mostres digestió amb microones i de la 35-42, mostres de sulfat d'amoni, tal i com es veu en la figura 4.11.

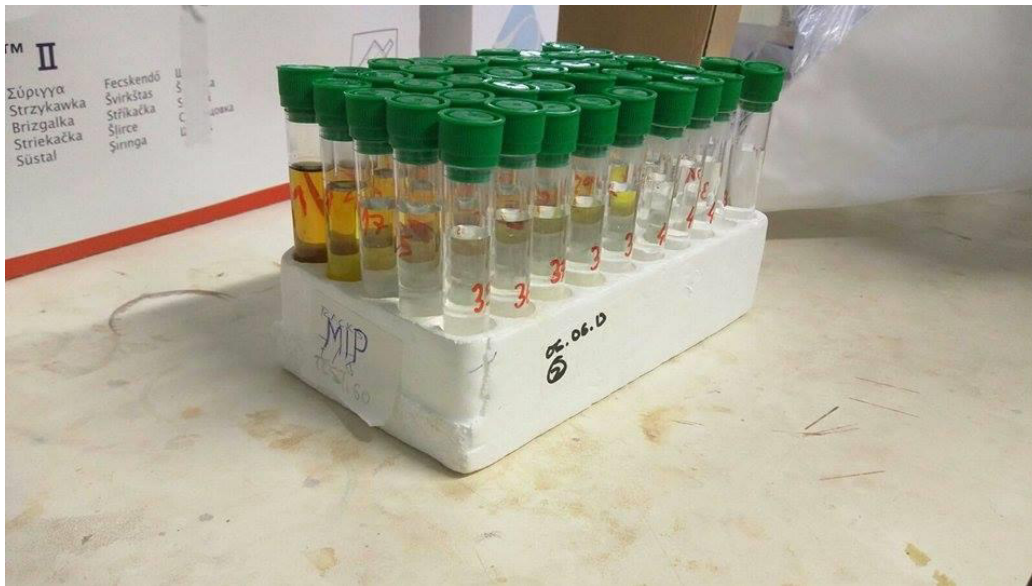


Figura 4.11. Mostres filtrades en tubs d'assaig de 10 mL i caracteritzades numèricament segons mètode extractiu aplicat i digestions per microones.

Seguidament s'ha fet la dilució de cadascuna de les mostres a la sala blanca del ICP. La dilució s'ha fet amb una solució de 4L de RINSE ($H_2O + HNO_3$ al 2%).

A continuació s'han realitzat els calibrats amb una sèrie de solucions Stock de REE, U, Multimetall i Hg. A partir d'aquestes solucions es preparen els dos calibrats amb els que es realitzarà la recta de calibratge que serveix per recalculer quant es perd de ser analitzat de cada mostra. Per últim, es preparen les 40 mostres que s'introduiran al *Autosampler ASX-520* per ser analitzades amb l'ICP-MS.

Capítol III

5. Resultats

En aquest document es presenta una descripció detallada dels resultats obtinguts en el treball de laboratori, acompanyats de representacions gràfiques i taules. Per determinar la concentració de lantànids en les mostres dels fangs residuals, objecte del nostre estudi, s'ha utilitzat un espectròmetre de massa amb plasma acoblat inductivament (ICP-MS).

Primer de tot, mitjançant la digestió total (HF 40% i HNO₃ 65%) amb microones es determinen les concentracions totals de lantànids presents tant en cadascuna de les mostres dels fangs residuals com en les mostres de roca fosfòrica. Tot seguit, s'inclouen els resultats de les concentracions de lantànids que s'han extret de les mostres a l'hora d'aplicar els diferents mètodes d'extracció escollits: Atac amb HNO₃ 65%, atac amb HCl 37%, solució salina NaCl 1M i solució salina (NH₄)₂SO₄ 1M. Finalment es presenten les eficiències obtingudes per cada mètode d'extracció.

Es destaca que per cada any de mostra existeix una rèplica, tant per la digestió com pels diferents mètodes d'extracció desenvolupats i els resultats es representen amb les mitjanes d'aquestes rèpliques.

5.1. Concentració total de lantànids

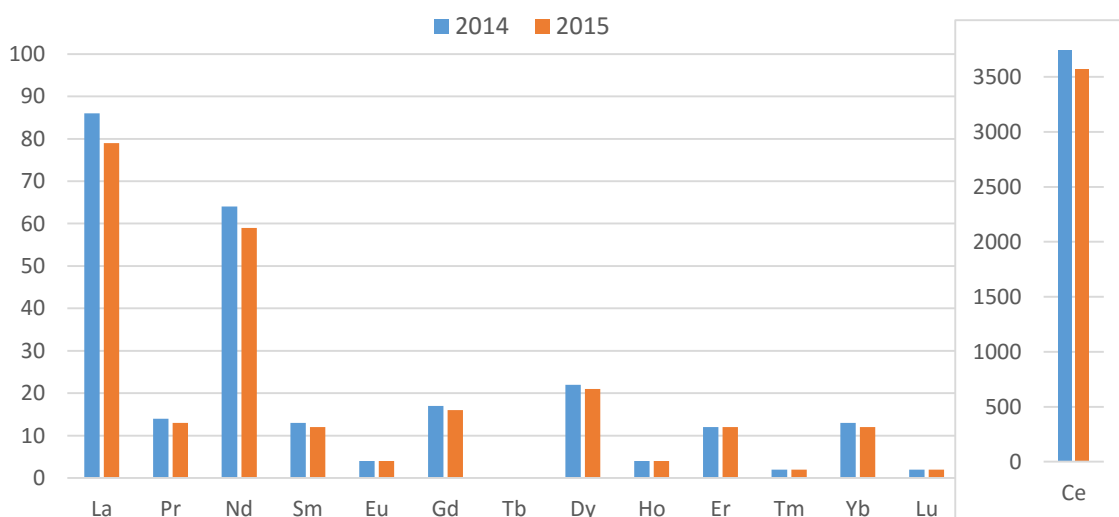


Figura 5.1: Concentració total de lantànids en la roca fosfòrica (ppm)

En la figura 5.1 es representen les concentracions màximes de lantànids presents en les mostres de roca fosfòrica corresponent a cada any mostrejat. S'observa que el Ce és l'element lantànid majoritari amb diferència, ja que presenta un valor mig de 3600 ppm, seguit del La i Nd amb concentracions mitjanes de 80 i 60 ppm respectivament. La resta de lantànids; Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb i Lu, tenen unes concentracions que en cap cas superen les 25 ppm. El Tb és l'element menys abundant i es troba en traces amb concentracions inferiors a 1 ppm.

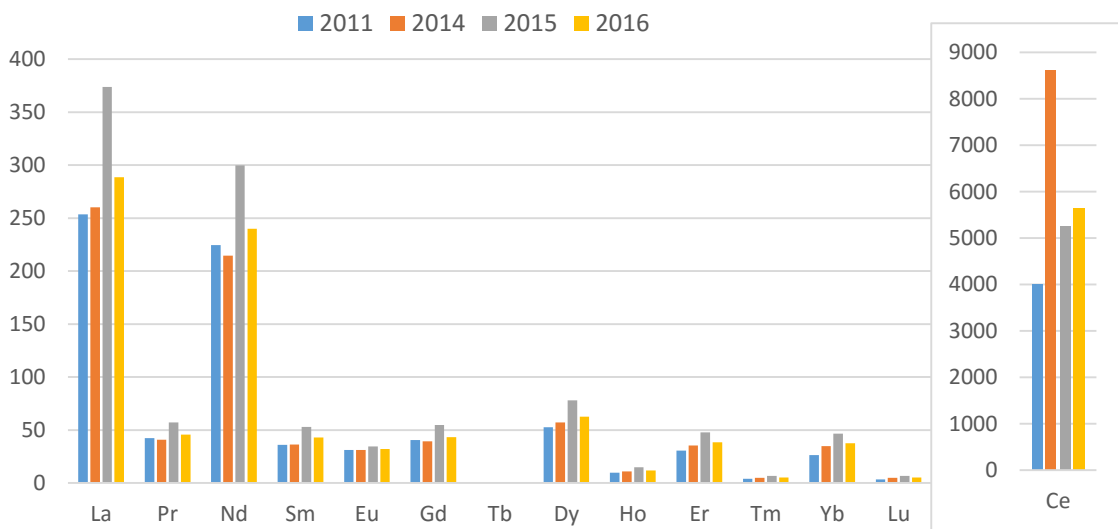


Figura 5.2: Concentració total de lantànids en els fangs residuals (ppm).

En la figura 5.2 es poden veure representades les concentracions totals de lantànids presents en les mostres de fangs residuals de cada any mostrejat. Es pot observar com el Ce, igual que en el cas de la roca fosfòrica observada en la figura 5.1, és l'element lantànid majoritari, en aquest cas però, amb unes concentracions entre 4000 i 8600 ppm, depenent de l'any de mostra analitzada, i amb un valor mig de 5800 ppm. D'altra banda, el La i Nd presenten un rang de concentracions de 250 a 374 i de 215 a 300 ppm respectivament. La resta de lantànids; Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb i Lu, tenen unes concentracions com a molt de 80 ppm, en el cas del Dy, i inferiors a 1 ppm com és el cas del Tb, que només es troba en traça, quantitats pròximes a 0, indetectables pel ICP-MS.

Per poder seguir treballant amb les dades de cada mètode, primer de tot, cal saber si existeixen biaixos en les lectures de cada rèplica realitzat pel ICP-MS, i així poder realitzar els gràfics corresponents, amb coneixement del possible percentatge d'error. Per determinar-ho, s'han realitzat les desviacions estàndard entre les rèpliques de cada any. A continuació, les taules 5.1, 5.2, 5.3, 5.4 i 5.5 representen els errors de mesura entre les rèpliques corresponent a cada any de mostra i mètode d'extracció, inclòs la digestió amb microones.

Taula 5.1: Càlcul de la desviació estàndard relativa de les rèpliques de la digestió amb microones.

	Ce	La	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
% RSD 2011	1%	3%	3%	4%	5%	1%	3%	–	6%	4%	5%	5%	3%	4%
% RSD 2014	14%	9%	9%	8%	12%	2%	10%	–	10%	11%	11%	12%	15%	15%
% RSD 2015	8%	6%	8%	7%	9%	3%	3%	–	9%	9%	10%	7%	8%	8%
% RSD 2016	3%	13%	11%	11%	13%	3%	13%	–	13%	11%	12%	14%	16%	16%

Taula 5.2: Càlcul de la desviació estàndard relativa de les rèpliques de l'extracció amb HNO₃.

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
% RSD 2011	5%	4%	6%	2%	5%	1%	4%	–	4%	1%	3%	1%	2%	2%
% RSD 2014	6%	0.2%	3%	3%	3%	4%	3%	–	4%	5%	3%	2%	3%	5%
% RSD 2015	1%	0.2%	2%	0,3%	1%	1%	0,3%	–	2%	0,2%	1%	2%	2%	2%
% RSD 2016	3%	3%	3%	4%	3%	3%	4%	–	3%	3%	3%	1%	3%	4%

Taula 5.3: Càlcul de la desviació estàndard relativa de les rèpliques de l'extracció amb HCl.

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
%RSD 2011	12%	12%	10%	11%	12%	5%	9%	–	9%	10%	10%	10%	10%	11%
%RSD 2014	12%	11%	10%	11%	11%	3%	9%	–	9%	8%	9%	9%	9%	12%
%RSD 2015	8%	5%	8%	9%	11%	4%	6%	–	10%	8%	10%	8%	8%	7%
%RSD 2016	5%	8%	6%	6%	4%	4%	5%	–	7%	5%	4%	5%	4%	5%

En les taules 5.1, 5.2 i 5.3, es representen les desviacions estàndard de la digestió, del mètode de lixiviació amb HNO₃ i amb HCl respectivament. Es pot observar com els biaixos de les concentracions mesurades entre les rèpliques de la digestió i del HCl són similars, amb un rang de l'1 al 16% i del 3 al 12% respectivament. En el cas del HNO₃ però, el biaix és veu reduït a la meitat, amb un rang de valors mínims pròxims a 0 i un màxim del 6%. Amb aquests resultats doncs, es pot afirmar que les concentracions corresponents tant en la digestió com els dos mètodes de lixiviació amb àcids, tindran com a molt un error del 16% entre rèpliques i en conjunt tots tenen un biaix de desviació que prenem com a assumible.

Taula 5.4: Càlcul de la desviació estàndard relativa de les rèpliques de l'extracció amb NaCl.

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
% RSD 2011	–	32%	–	–	–	0,0%	–	–	–	–	–	–	–	–
% RSD 2014	–	0,4%	–	–	–	0,0%	–	–	–	–	–	–	–	–
% RSD 2015	–	0,0%	–	–	–	0,0%	–	–	–	–	–	–	–	–
% RSD 2016	–	7%	–	–	–	0,0%	–	–	–	–	–	–	–	–

Taula 5.5: Càlcul de la desviació estàndard relativa de les rèpliques de l'extracció amb $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
% RSD 2011	–	27%	–	–	–	0,0%	–	–	–	–	–	–	–	–
% RSD 2014	–	7,0%	–	–	–	0,0%	–	–	–	–	–	–	–	–
% RSD 2015	–	2,0%	–	–	–	0,0%	–	–	–	–	–	–	–	–
% RSD 2016	–	19%	–	–	–	0,0%	–	–	–	–	–	–	–	–

En les taules 5.4 i 5.5 es mostren les desviacions estàndard corresponents als dos mètodes de lixiviació de solucions salines, NaCl i $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ respectivament. A diferència de les anteriors taules observades, 5.1, 5.2 i 5.3, en ambdós casos només presenten errors corresponents a les concentracions de Ce i Eu, degut a que són els únics elements lantànids que han aconseguit extreure aquests mètodes extractius. Els biaixos de les dues solucions salines són similars, amb un màxim d'error del 32% en el cas de la lixiviació amb NaCl i un 27% en el cas del $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. En canvi, en ambdós casos, l'Eu no presenta cap diferència entre concentracions de les rèpliques. Els resultats de les lixiviacions amb solucions salines, doncs, presenten com a molt un error de desviació del 32%.

5.2. Resultats dels mètodes d'extracció

Un cop analitzats els biaixos de les mesures entre rèpliques doncs, es prossegueix a representar els gràfics corresponents a les concentracions obtingudes amb cada mètode extractiu. El Ce es representa individualment degut a la desproporció que genera en l'escala dels gràfics, ja que es troba en quantitats molt superiors a la resta de lantànids i no permet apreciar les corresponents concentracions.

5.2.1. Resultats extracció amb HNO₃

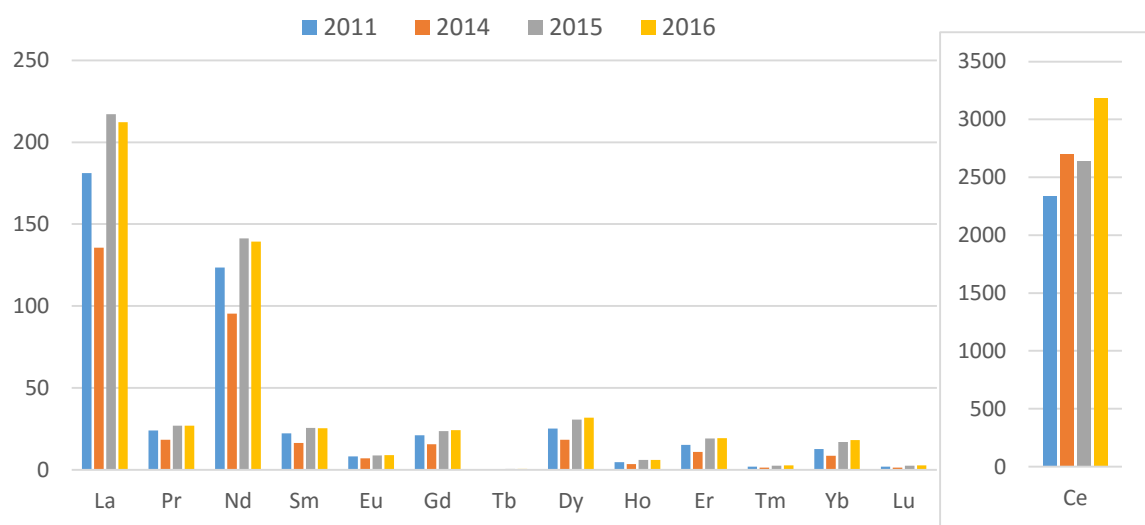


Figura 5.3: Concentracions de lantànids extretes amb HNO₃ al 65%. (ppm)

En la figura 5.3 es representen les concentracions obtingudes de cada lantànid corresponents a l'extracció amb HNO₃ 65%. Si ens fixem en l'element més abundant, el Ce, s'observa que les concentracions extretes es troben en un rang de 2300 a 3200 ppm, depenent de l'any de mostra, i amb un valor mig de 2700 ppm. D'altra banda, el La i el Nd, presenten unes concentracions de 130 a 200 i de 95 a 140 ppm respectivament. Els resultats corresponents a la resta de lantànids; Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb i Lu, són com a molt de 30 ppm, com és el cas del Dy.

Les concentracions de les mostres del 2014 són les que presenten uns valors més baixos en tots els elements, exceptuant el Ce, on el valor més baix correspon a les mostres del 2011. Les diferències més significatives però, es troben en el Ce, La i el Nd, on la diferència entre les concentracions mínimes i màximes obtingudes difereixen de 850, 80 i 45 ppm respectivament. Pel que fa a la resta de lantànids, la diferència no es mai superior a 15 ppm.

5.2.2. Resultats extracció amb HCl

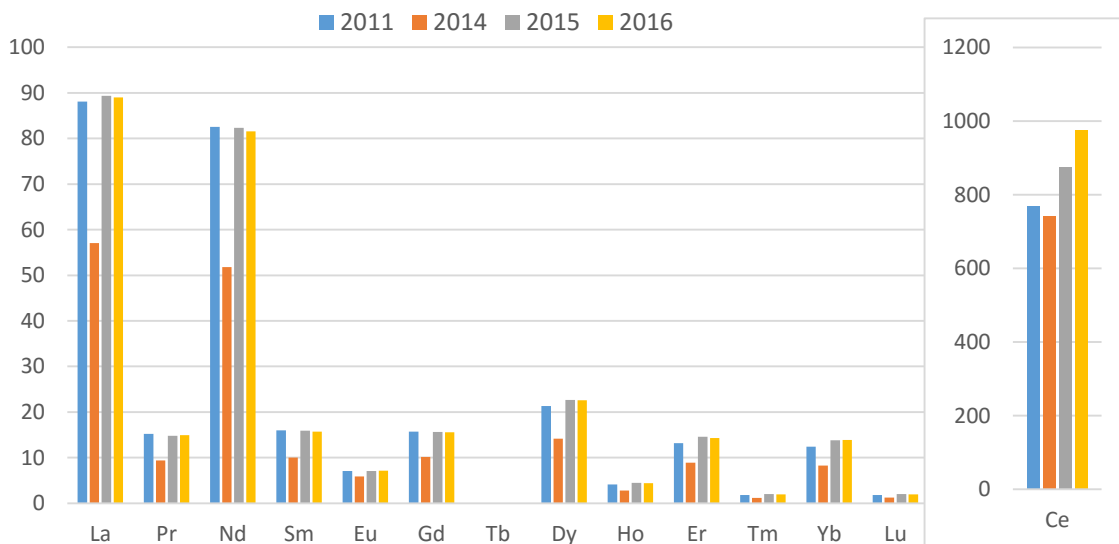


Figura 5.4: Concentracions de lantànids extretes amb HCl al 37% (ppm)

En la figura 5.4 es representen les concentracions resultants de l'extracció amb HCl 37%. En aquest cas, es pot observar com les concentracions extretes del Ce, es troben en un rang d'entre 750 i 970 ppm, amb un valor mig de 840 ppm, a diferència de les extretes amb HNO₃, representades en l'anterior taula 5.3, on aquest mateix rang era de 2300 a 3200 ppm i 2700 ppm en mitjana. El La i Nd presenten uns valors similars d'entre 50 i 90 ppm en ambdós casos, a diferència de les 180 i 120 ppm obtingudes respectivament en mitjana amb el HNO₃. Els resultats obtinguts en la resta de lantànids és com a molt de 20 ppm, també corresponent al Dy, com en el cas del HNO₃.

De la mateixa manera que en el cas de l'extracció amb HNO₃ observat en la figura 5.3, les mostres corresponents al 2014, són les que presenten unes concentracions més baixes en comparació a la resta d'anys mostrejats. Les diferències entre els valors mínims i màxims del Ce, en aquest cas, és de 230 ppm, i de 30 ppm per el La i Nd. A diferència de les 850, 80 i 45 respectivament observades amb el HNO₃ en la figura 5.3. La diferència corresponent a la resta de lantànids no supera mai els 8 ppm.

5.2.3. Resultats extracció amb NaCl

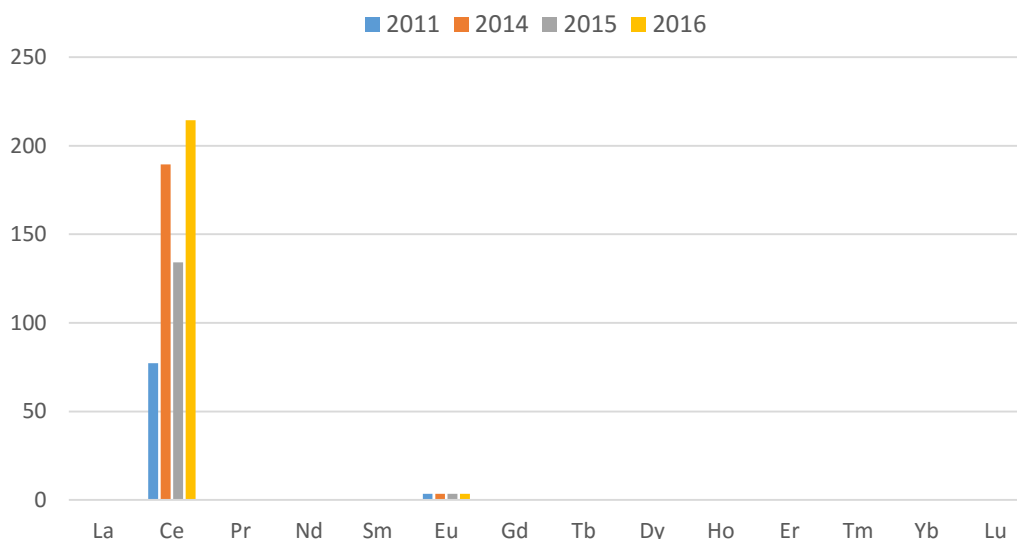


Figura 5.5: Concentracions de lantànids extretes amb NaCl 1M (ppm)

En la figura 5.5 es mostren les concentracions obtingudes per la solució salina de NaCl 1M. Tal i com s'aprecia, aquest mètode, només ha estat capaç d'extraure Ce i Eu, amb unes concentracions mitjanes de 150 i 4 ppm respectivament, a diferència de les extretes en les anteriors figures 5.3 i 5.4, on les concentracions mitjanes de Ce extretes són de 2700 i 840, corresponents al HNO₃ i HCl. Les concentracions d'Eu però, només difereixen de 4 ppm respecte els mètodes extractius amb àcids.

5.2.4. Resultats extracció amb (NH₄)₂(SO₄)

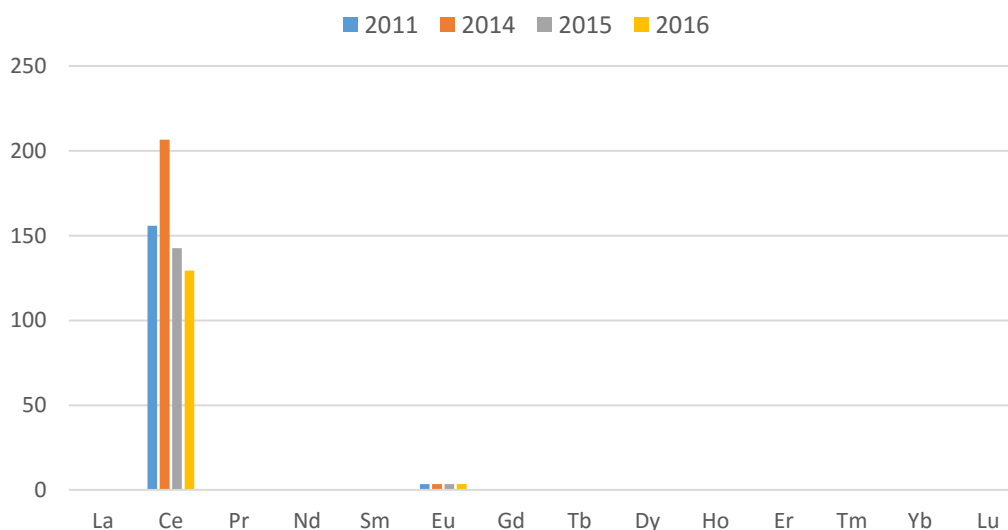


Figura 5.6: Concentracions de lantànids extretes amb (NH₄)₂SO₄ 1M (ppm).

En la figura 5.6, es mostres els resultats corresponents a l'extracció amb una solució de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1M. Com s'observa, presenta un patró similar a l'extracció amb NaCl 1M vist a la figura 5.5, ja que de la mateixa manera, només a aconseguir extreure Ce i Eu, fins i tot, amb el mateix rang de concentracions, 150 i 4 ppm respectivament.

5.3. Comparació entre mètodes i eficiències d'extracció

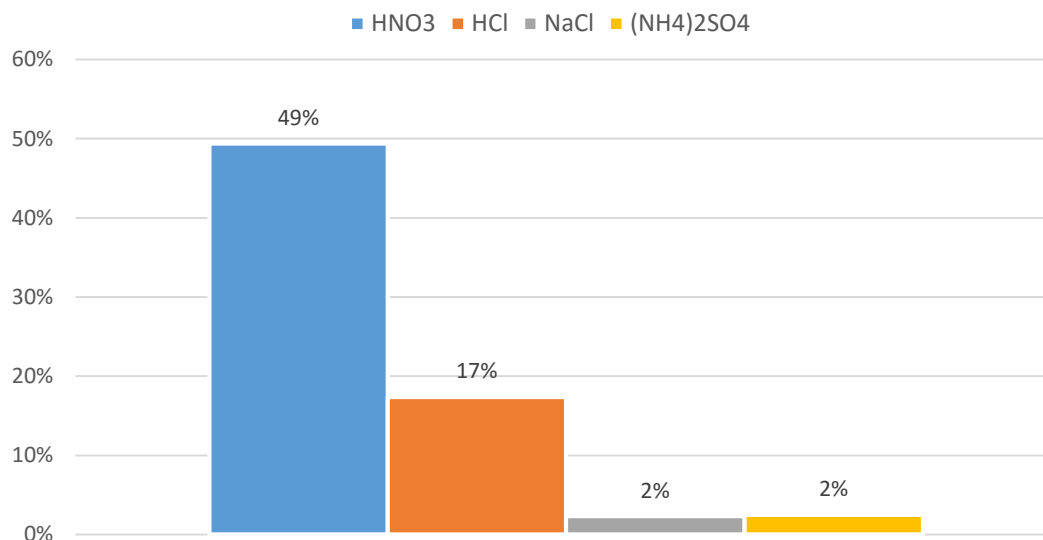


Figura 5.7: Eficiències d'extracció dels diferents mètodes aplicats

En la figura 5.7, es representen les eficiències extractives obtingudes per cada mètode aplicat. Com es pot observar, el mètode d'extracció per atac amb HNO₃ ha aconseguit aproximadament el 49% de rendiment extractiu global. D'altra banda, l'extracció amb HCl, ha obtingut una eficiència del 17%. Els mètodes d'extracció amb NaCl i $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ han obtingut uns resultats pràcticament iguals en eficiència extractora, assolint un 2% en ambdós casos. Els dos mètodes consistents en solucions salines, només han aconseguit extreure Ce i Eu tal i com s'ha observat en les anteriors figures 5.5 i 5.6. Cal dir però, que aquests rendiments estan calculats en base a la mitjana del sumatori total de lantànids extrets per mètode, i això pot causar un biaix en el resultat global de les eficiències, observat en la figura 5.7, ja que és possible que degut a les diferències químiques entre aquests elements, els mètodes d'extracció no actuïn de igual forma per cadascun d'ells. Això es veu representat en més detall la figura 5.8, on es mostres representades les eficiències d'extracció per a cada lantànid individualment i en funció de cada mètode extractiu emprat. En el cas del La, per exemple, el rendiment d'extracció per HNO₃ és del 63%, en canvi, aquest mateix àcid, extrau només un 26% d'Eu. Per tant, el rendiment global representat en la figura 5.7, és un valor orientatiu.

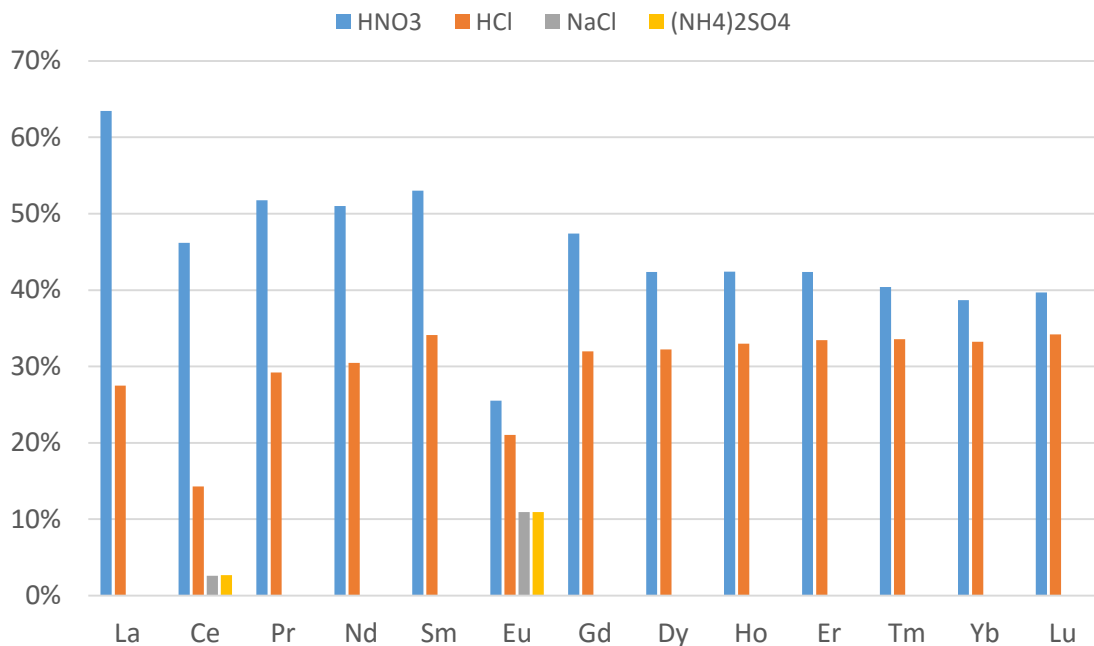


Figura 5.8: Eficiències d'extracció per mètode i element lantànid.

En la següent taula 5.6 es mostra el resum de tots els resultats obtinguts. Es poden observar totes les concentracions corresponents a cada lantànid individualment en funció del mètode extractiu aplicat. Com es veu, la mostra de l'any 2014, presenta una concentració total de REE anormalment elevada, de 9350 ppm, en comparació a la resta d'anys, els quals presenten uns valors de 4700 a 6500 ppm. Aquesta diferència és deguda al Ce, i és també per aquest motiu, que els rendiments corresponents a aquest mateix any són inferiors a la resta, tant amb el HNO₃ com en el HCl, amb eficiències del 32 i 10% respectivament, a diferència dels rendiments mitjans de 49 i 17% observats en l'anterior figura 5.7. Com es pot veure, el fet de tenir més quantitat o menys de REE, no implica que se'n puguin extreure més. Això es pot comprovar amb les concentracions de la resta d'anys, ja que les REE extretes de l'any 2014 tant per el HNO₃ com pel HCl, 3032 i 922 ppm respectivament, no són els resultats més alts, sinó els més baixos, amb excepció de les 2776 ppm de l'any 2011 en el cas del HNO₃.

Capítol IV

6. Discussió dels resultats

En aquest document es presenta l'anàlisi i discussió detallada dels resultats obtinguts comparats amb altres resultats observats en la recerca bibliogràfica, amb la finalitat de determinar si les dades obtingudes són significatives o no per arribar a concloure positivament els objectius del present estudi.

6.1. Concentració màxima de lantànids

Per poder fer una correcta valoració dels resultats obtinguts i determinar si són rellevants, en primer lloc, cal estudiar les concentracions màximes de cadascun d'aquests elements, presents tant en les diferents mostres dels fangs residuals de cadascun dels anys analitzats, com en la matèria primera (roca fosfòrica). Aquestes concentracions, serveixen com a base per poder comparar posteriorment les eficiències de cada mètode extractiu emprat, tal que permeti determinar si existeixen similituds amb les concentracions de terres rares de les principals mines naturals extractives, així com les concentracions en els subproductes derivats dels processos industrials relacionats amb la indústria del fosfat.

6.1.1. Distribucions percentuals dels fangs residuals

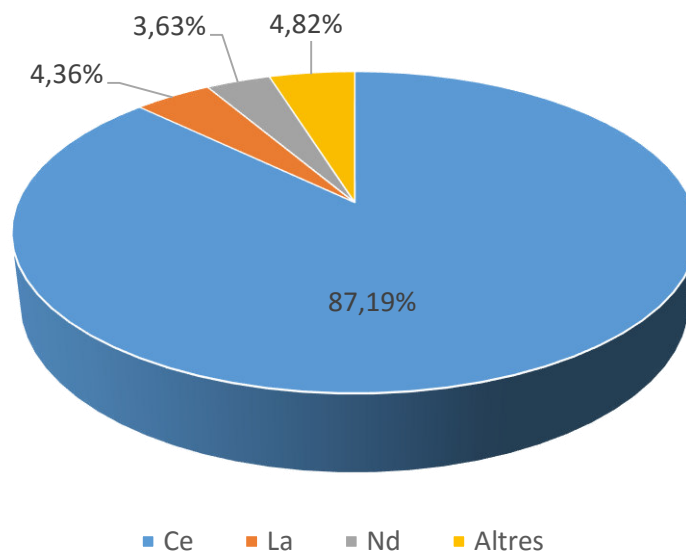


Figura 6.1: Distribució de lantànids corresponent a les mitjanes dels anys mostrejats (%).

En la figura 6.1 es pot observar la distribució dels lantànids continguts en les mostres de fangs residuals. Com bé s'observa, el Ce representa pràcticament la totalitat de les terres rares. És cert que les concentracions que acostuma a tenir el Ce en els principals minerals de lantànids que s'exploten en les actuals mines mundials, com les mines de bastnesita i de monazita, són força superiors a la resta, ja que en aquests, representen aproximadament el 50% del total de lantànids (Cara, 2013). El mateix succeeix amb les concentracions observades en diferents tipologies de roca fosfòrica, la mateixa família de minerals d'on s'obtenen les matèries primeres objecte del present estudi, on el Ce representa valors d'entre el 14 i 45%, essent l'element més abundant en la majoria dels casos, tal i com s'observa a la taula 6.1. És en el cas de la xenotima i laterita, els únics minerals de terres rares on el Ce no és l'element majoritari, ja que en ambdós casos, ocupa valors del 3% i inferiors.

Taula 6.1: Distribució de lantànids en diferents mines de roques fosfòriques i fangs residuals (%).

Element	Roca fosfòrica					
	Fangs residuals (Flix)	Kola (USSR)	Florida (EEUU)	Khouribga (Marroc)	Al-Mahameed (Egipte)	Lao-Kai (Vietnam)
Lantani	4.36	25.1	31.4	21.8	24.7	29
Ceri	87.19	45	25.1	14	32.9	21.2
Praseodimi	0.69	3.9	0.3	4.5	4	3.8
Neodimi	3.63	14	14.7	30.4	21.4	10.1
Samari	0.62	1.6	0.3	5.2	3.5	5.5
Europi	0.48	0.5	0.9	0.9	1	0.7
Gadolini	0.66	1.5	3	5.9	5.3	8.4
Terbi	Traça	0.1	0.9	0.9	0.5	0.9
Disprosi	0.93	1	3.4	5	3.3	7.2
Holmi	0.18	0.1	0.9	1.6	0.3	2
Erbí	0.57	0.15	4.4	3.9	1.6	5.7
Tuli	0.08	0.02	0.4	1.7	---	0.9
Iterbi	0.54	0.08	1.7	3.7	1.3	4.1
Luteci	0.08	---	0.6	0.5	0.3	0.1

Font: Habashi., 1984

Aquest fet s'explica degut a què, de forma natural, el Ce és l'element que presenta unes concentracions més altes respecte la resta de lantànids (Haque et al., 2014) en l'escorça terrestre. Amb una mitjana global de 68ppm, el Ce dobla en concentració als següents lantànids més abundants, que són el La i el Nd amb 32 i 38 ppm respectivament. La resta presenten concentracions inferiors a 9 ppm.

Per tant, amb les distribucions percentuals del Ce analitzades respecte la resta de lantànids en les principals mines i plantes extractives del món, es relaciona amb les distribucions percentuals obtingudes dels fangs residuals objecte d'estudi.

En el cas dels fangs, els valors es disparen de forma anormal ja que les concentracions totals de Ce representen, aproximadament en mitjana, el 87% del total de lantànids. Per tant, percentualment és clar que el Ce ha de ser el punt de mira principal a l'hora de considerar una hipotètica línia d'explotació dels residus generats com a subproductes industrials. No obstant, aquesta afirmació es realitza sense tenir encara en compte la component ambiental i econòmica de l'explotació industrial. La viabilitat d'aquesta via d'actuació es discuteix més endavant en el present capítol.

6.1.2. Concentracions màximes de REE

La taula 6.2 mostra les concentracions màximes de lantànids en parts per milió (ppm) corresponents a la mitjana tant de les mostres de roca fosfòrica, com les dels fangs residuals analitzats. Com es pot observar, pel que fa a la roca fosfòrica, el Ce, La i Nd són els elements majoritaris amb 3600, 80 i 60 ppm respectivament en mitjana. La resta de lantànids; Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb i Lu presenten concentracions inferiors a 25 ppm, essent el Dy el més abundant d'aquests.

Respecte als resultats dels fangs residuals, com s'ha vist anteriorment, el Ce és l'element majoritari, i presenta unes concentracions que oscil·len entre les 4000 i les 8600 ppm, seguit del La i el Nd, amb unes concentracions mitjanes de 295 i 245 ppm respectivament. Per tant, la diferència d'abundància entre el Ce i aquests, és d'un factor de multiplicació d'un rang entre 20 i 25. Pel que fa la resta de lantànids, presenten unes concentracions que no superen en cap cas les 100 ppm. Pel que fa a les concentracions màximes de terres rares presents en la roca fosfòrica, s'observa com són inferiors a les dels fangs residuals en tots els lantànids. Per tant, es pot afirmar que existeix un enriquiment del 170% (taula 6.2) de lantànids en els fangs residuals durant el procés industrial de DCP.

Taula 6.2: Concentracions màximes dels elements lantànids per any de mostreig obtingudes per digestió amb microones (ppm) dels fangs residuals i de la roca fosfòrica, i factor d'enriquiment global i per element (%).

Elements	R.fosfòrica 2014	R.fosfòrica 2015	Fangs 2011	Fangs 2014	Fangs 2015	Fangs 2016	Enriquiment per element
Ce	3743	3568	4008	8613	5264	5636	161%
La	86	79	253	260	374	288	356%
Pr	14	13	42	41	57	46	344%
Nd	64	59	225	215	300	240	398%
Sm	13	12	36	36	53	43	336%
Eu	4	4	31	31	35	32	806%
Gd	17	16	41	39	55	43	270%
Tb	Traça	Traça	Traça	Traça	Traça	Traça	---
Dy	22	21	53	57	78	63	292%
Ho	4	4	10	11	15	12	300%
Er	12	12	31	36	48	38	319%
Tm	2	2	4	5	7	5	263%
Yb	13	12	26	35	47	38	292%
Lu	2	2	4	5	7	5	263%
Σ Mitjana	3885			6744,35			---
Enriquiment			170%				---

6.1.2.1. Roca fosfòrica

No obstant, per determinar si aquests resultats són significatius, és necessària una comparació amb les concentracions de lantànids corresponents a les principals mines extractives del món i també, amb les concentracions de residus provinents d'altres indústries dels fosfat.

Els resultats de les concentracions respectives a la roca fosfòrica, en aquest cas fosforita, són similars i concorden amb concentracions d'altres roques fosfòriques sedimentàries de igual característiques, tant apatites com fosforites, procedents d'altres jaciments com Youssoufia i Bucraa (Marroc), Abu Tartur (Egipte) i Gafsa (Tunísia), (Al-Tyabat et al., 2015; Chen et al., 2015; Fakhry et al., 1998; Garnit et al., 2012; Ounis et al., 2008), exceptuant el Ce, que presenta unes concentracions d'entre 45 i 300 ppm, a diferència de les 3600 que s'han obtingut en el present document (taula 6.2). Això pot significar que la roca fosfòrica del present estudi correspon a una tipologia semblant a les trobades a jaciments de Sudàfrica, (Ogata et al., 2016) amb concentracions similars de Ce, amb 3100 ppm com es pot observar en la taula 6.3. D'altra banda, tant el La com el Nd, presenten unes concentracions bastant més altes, amb valors de 1300 i 1600 ppm respectivament, a diferència de les 80 i 60 ppm de la

roca fosfòrica observada en la taula 6.2. D'altra banda, pel que fa als HREE, presenten concentracions equivalents.

Taula 6.3: Concentració de REE en una mostra d'apatita de Sudàfrica en ppm

La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Σ REE
1320	3100	432	1660	314	66	233	23	77	9	19	2	8	1	7264

Font: (Ogata et al., 2015)

6.1.2.2. Fangs residuals

La indústria del fosfat es caracteritza per utilitzar en tots els casos la mateixa matèria primera, roca fosfòrica. La diferència rau en les vies de tractament o atac de la roca fosfòrica que es realitza. En el cas de Flix, la via d'atac és amb HCl, i com a producte d'aquesta línia s'obté el DCP i uns fangs com a residu. En el cas de la gran majoria d'indústries del mateix sector, la via d'atac és amb H₂SO₄, produint àcid fosfòric com a producte i fosfoguix com a residu, un fang residual similar al del present d'estudi. Existeixen estudis on s'analitza la viabilitat d'explotació d'aquest fosfoguix (Hammas-Nasri et al., 2015) com a font de recurs alternativa de terres rares. Les concentracions corresponents a aquest residu són les il·lustrades en la següent taula 6.4.

Taula 6.4: Concentracions màximes de lantànids presents al fosfoguix.

Element	Concentració en el fosfoguix (ppm)
La	35
Ce	50
Pr	9
Nd	53
Sm	7
Eu	2
Gd	7
Tb	1
Dy	7
Ho	1
Er	4
Tm	0.5
Yb	3
Lu	0.3
Σ REE	180

Font: (Hammas-Nasri et al., 2015)

Com s'observa, en aquest cas, el Ce no és l'element majoritari, sinó que es troba en el mateix rang de concentració que el La i el Nd, entre 35 i 50 ppm, a diferència de les observades en aquest estudi, on el Ce, La i Nd arriben a tenir concentracions molt més superiors, de 4000 a 8600, de 250 a 370 i de 215 a 300 ppm respectivament. En canvi, els resultats la resta de lantànids dels fangs residuals (taula 6.2); Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb i Lu presenten unes concentracions similars a les del Ce, La i Nd del fosfoguix (taula 6.3) amb un rang d'entre 30 i 50 ppm aproximadament.

Per tant, la diferència més significativa entre el fosfoguix i els fangs residuals analitzats resultants de la producció de DCP, és l'anòmala concentració que representa el Ce. Tot i existir certes diferències en alguns lantànids, els resultats obtinguts en aquest estudi concorden amb els resultats d'altres minerals i residus de característiques similars, al mateix temps, això permet considerar les incerteses derivades de les lectures del ICP-MS com a assumibles.

Tenint això present, es pot determinar que la fosforita utilitzada en la producció de DCP (taula 6.2), correspon a una tipologia significativament enriquida en Ce en comparació amb les apatites i fosforites del Marroc, Tunísia i Egipte, (Al-Tyabat et al., 2015; Chen et al., 2015; Fakhry et al., 1998; Garnit et al., 2012; Ounis et al., 2008), on les concentracions de Ce, molt rarament arriben a tenir concentracions de 1000 ppm. En canvi, presenta més similitud amb les apatites de Sudàfrica (Ogata et al., 2016), on l'enriquiment és força més elevat, amb un valor que supera les 3000 ppm en el cas del Ce.

6.1.2.3. Explotacions mineres

Pel que fa a mines extractives de REE a nivell mundial, recents estudis han descobert nous jaciments amb un gran potencial d'explotació a la província de Guizhou a Xina (Zhang et al., 2014), formats per diferents tipologies de roques sedimentàries que presenten concentracions rellevants de lantànids. En aquest estudi s'han mostregat 6 zones on les concentracions de terres rares presenten uns valors globals que van des de les 200 fins a les 4000 ppm, en les que el Ce representa quantitats de 100 – 200 ppm, arribant en alguns casos a superar les 1000 ppm, seguides del La i Nd que presenten unes mitjanes aproximades de 200 ppm. La resta de lantànids en poc casos superen les 50 ppm (Zhang et al., 2014), això ens permet confirmar que exceptuant el Ce, La i Nd, la resta de lantànids es troben majoritàriament en traces, tant a l'escorça terrestre com en els residus generats en processos industrials (Haque et al., 2015). No obstant, això es tracta d'un estudi, i per tant, encara no es pot considerar com una explotació minera.

Actualment la mina activa i més important d'extracció de terres rares a nivell mundial, és *Bayan Obo*, situat al nord central de Xina (Fan., 2015) on s'extreuen 125.000 tones d'òxids de REE anuals.

Taula 6.5: Concentracions en els principals minerals de REE a *Bayan Obo*. **MFe**: Magnetite; **FFe**: Fluorite, Hematite, Bastnaesite, Monazite; **AeFe**: Aegirine, Magnetite; **RiFe**: Riebeckite, Magnetite; **DFe**: Dolomite, Magnetite **ST**: Silicate rock; **DT**: REE ore in dolomite.

Element	MFe	FFe	AeFe	RiFe	DFe	ST	DT
La	2564	14093	11566	5483	8260	949	6826
Ce	7597	32347	27946	15705	21221	2531	14255
Pr	1145	3663	3342	2096	2753	324	1480
Nd	7231	10306	10736	6276	9556	847	4002
Sm	436	745	835	495	758	86	307
Eu	83	192	216	80	157	17	63
Gd	135	273	282	197	258	49	151
Tb	62	180	149	65	119	17	47
Dy	35	75	66	49	64	14	60
Ho	4	15	16	4	---	2	3
Er	8	23	24	6	---	---	---
Tm	---	---	---	---	---	---	---
Yb	3	8	7	2	---	2.4	2.1

Font: Heinrich (1980)

En la taula 6.5 es mostren les concentracions en ppm corresponents als diferents minerals de REE extrets en aquesta mina. Com s'observa, el Ce és l'element majoritari, amb valors entre 7000 i 30.000 ppm. El La i el Nd presenten unes concentracions que oscil·len entre les 2000 i 14.000 ppm, i la resta tenen uns valors similars als observats en els fangs residuals mostrejats, exceptuant el Pr i el Sm que tenen unes concentracions mitjanes entre 2500 i 500 ppm respectivament. Per tant, en aquesta mina existeix un enriquiment de lantànids lleugers amb unes concentracions molt més elevades que les contingudes en els fangs residuals del present estudi, tot i això, les concentracions d'aquests fangs no deixen de ser menyspreables.

6.2. Eficiència dels mètodes d'extracció

Conegudes les concentracions màximes i les distribucions percentuals de cada lantànid en els fangs residuals de cada any mostrejat, cal realitzar l'anàlisi del rendiment de cada mètode proposat, així com les avantatges o inconvenients més destacats a l'hora de determinar el de més utilitat.

Fent una retrospectiva dels mètodes extractius aplicats, tenim:

- Extracció amb HNO₃ al 65%
- Extracció amb HCl al 37%
- Extracció amb solució salina NaCl 1M
- Extracció amb solució (NH₄)₂SO₄ 1M

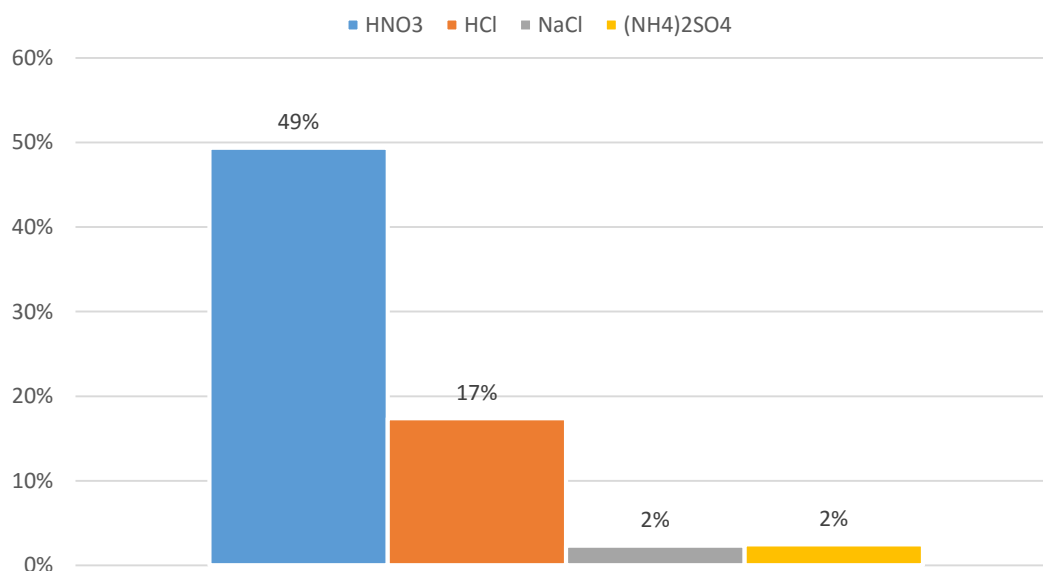


Figura 6.2: Eficiències d'extracció dels diferents mètodes envers la digestió amb microones (100%)

Com es veu a la figura 6.2, amb un 49% d'eficiència extractiva de mitjana respecte el màxim, l'atac amb una solució d'àcid nítric concentrat aparenta ser el mètode extractiu que ofereix un millor rendiment enfront el HCl que té una eficiència extractora mitjana del 17%. El HNO₃ es tracta d'un àcid fort, per tant té una gran capacitat d'intercanvi de protons igual que el HCl. No obstant, mentre el HNO₃ té una gran capacitat oxidant com a característica principal, el HCl té la de tendir a formar clorocomplexes amb els cations de terres rares, que seran més estables com més petita sigui la mida iònica. Per tant, l'existència de la diferència de 32 punts entre les eficiències d'extracció d'ambdós àcids pot ser deguda a la formació dels clorocomplexes amb el HCl.

No obstant, si s'analitzen les extraccions per cada element lantànid per separat, s'observa que la diferència extractiva més notable és entre els lantànids lleugers (veure figura 6.3.) , la resta de lantànids presenten extraccions força semblants pels dos àcids forts. Aquest fet es degut a què l'estabilitat dels clorocomplexes amb terres rares està relacionada amb la mida del ió hidratat (Pickering, 1980), essent més estable quan més petit és, per tant, com els lantànids lleugers són els elements dels lantànids que més a la esquerra es troben en la taula periòdica, més gran són els seus ions i conseqüentment, menys estables són els clorocomplexes que es formen. Per tant, paral·lelament, menys extracció pot realitzar el HCl d'aquests dos lantànids respecte el màxim. Aquest fet sumat a què el Ce i el La són els dos lantànids on la diferència extractiva percentual és més gran entre els dos àcids, fa que les eficiències d'extracció difereixin tant entre elles.

En certa manera, la diferència extractiva es tracta d'un biaix ja que les diferències d'extracció entre HNO_3 i HCl són significativament més grans en favor del HNO_3 únicament en els dos elements que tenen més pes percentual representatiu i per tant, les mitjanes globals extractives dels anys mostrejats així ho reflecteixen .

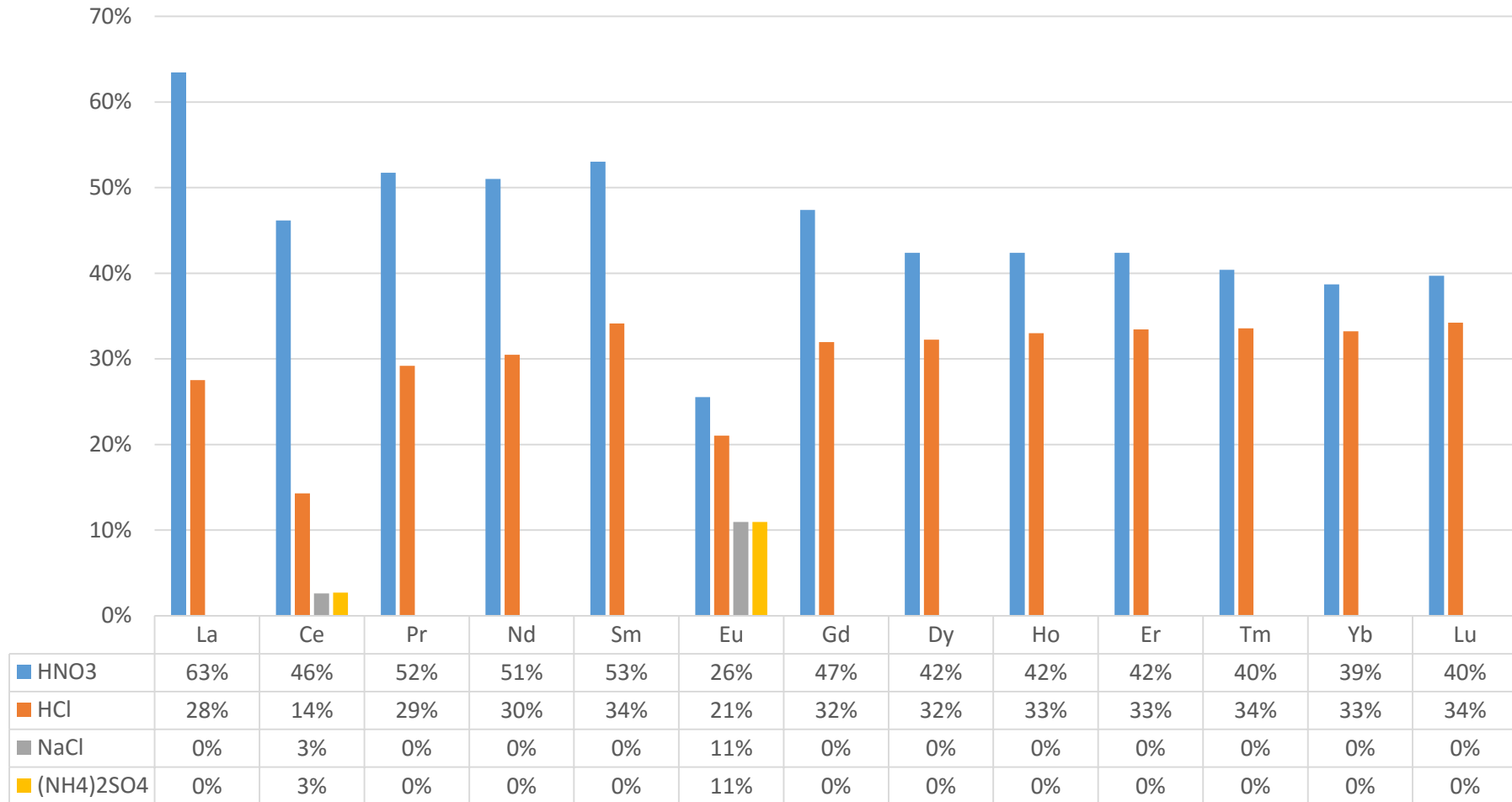


Figura 6.3: Eficiències d'extracció globals dels diferents mètodes aplicats per a cada lantànid envers la digestió total amb microones

Pel que fa les eficiències extractives de la solució salina i del sulfat d'amoni, només extrauen Ce i Eu i en cap cas superen el 11% de rendiment extractiu. En mitjana, obtenen el 2% de rendiment extractiu i com s'observa en la taula 6.2, ambdós mètodes extractius funcionen d'una manera semblant per a cada lantànid, això és degut a què en la metodologia realitzada al laboratori, tant la solució 1M de NaCl com la solució 1M de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ han estat enrasades amb una solució de HCl per tal de generar un medi àcid amb pH de 4. Per tant, es pot afirmar que el poc poder extractor d'aquestes dues solucions, es deu a la presència de l'àcid amb la consegüent capacitat d'intercanvi de protons que aquest comporta.

Paral·lelament, és important destacar que si el mètode extractiu salí i el mètode extractiu basat en la solució de sulfat d'amoni no han realitzat l'extracció de la mateixa manera que es preveia a la metodologia, pot tractar-se d'un clar indicador de la estructura i comportament dels fangs residuals. Aquests dos mètodes extractius tenen una eficiència del 40% i 85% si bé s'utilitzen en compostos o mostres d'aluminosilcats, és a dir, argiles amb una gran capacitat d'intercanvi catiònic (Moldoveanu et al., 2013). Per tant, el fet que presentin unes eficiències globals inferiors al 3% en mitjana, porta a afirmar que aquests dos mètodes no són els adients per extraure les terres rares del tipus de mostra objecte d'aquest estudi ja que els fangs residuals no tenen aquesta composició d'aluminosilcats, contràriament al que es preveia en les fases inicials del projecte. Així doncs, aquests dos mètodes queden descartats a ser aplicables en una hipotètica línia d'extracció de REE degut a què no resultaran eficaços tot i variar quantitats i concentracions, temps de contacte entre solució i mostres, i temperatura.

Per confirmar aquesta línia de discussió, es presenta la següent taula 6.6 on s'observen les eficiències extractives dels mètodes extractius consistent en una solució 1M de NaCl i una solució 0,5M de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Aquesta taula fa referència a un estudi del departament d'enginyeria química de la Universitat de Toronto (EEUU) i les diferències extractores amb les del present estudi pel que fa els mateixos mètodes extractius (NaCl i $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) són més que evidents i confirmen l'explicació del paràgraf anterior.

Taula 6.6: Eficiències extractives sobre mostres argiloses.

Element	0.5M (NH ₄) ₂ SO ₄		1M NaCl		SSW	
	E _l	E _{tot}	E _l	E _{tot}	E _l	E _{tot}
La	83.6	97.5	48.8	72.0	42.8	56.9
Ce	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Dy	80.9	94.7	48.6	70.2	42.7	59.4
Er	86.8	93.0	47.6	66.1	41.6	57.7
Eu	62.1	77.6	48.0	67.0	41.1	51.4
Gd	82.6	96.7	48.1	70.4	44.1	59.4
Ho	75.5	93.2	57.7	80.0	48.2	63.0
Lu	52.3	61.2	12.2	12.2	5.0	5.0
Nd	80.8	94.3	44.4	65.5	40.1	52.6
Pr	75.1	87.1	41.3	60.7	36.6	48.0
Sm	90.6	94.3	50.6	74.5	46.2	61.4
Tb	84.1	98.5	46.4	66.4	42.6	56.1
Tm	53.4	60.9	61.1	77.4	49.3	57.2
Y	77.3	90.5	48.0	69.2	42.8	60.5
Yb	73.2	85.7	41.5	57.2	34.4	46.6
Total REE	76.6	88.8	44.0	64.6	39.1	52.1

Font: Moldoveanu et al., 2013

La taula 6.6 fa referència a la mostra d'argila utilitzada en aquell estudi, es tracta d'una argila iònica de color rosat-taronja formada per trossos molt fins i tous fàcilment fracturables amb un morter. Aquesta mostra és la que presentava unes eficiències extractives més altes. Hi ha dos mesures del percentatge d'extracció màssica, la segona d'elles correspon a un procés de lixiviació en dues fases, que consisteix en aplicar la solució extractora dos vegades per tal d'analitzar si existeix un increment de la eficiència extractora si es realitza la lixiviació per duplicat. Per tant, d'això s'extrau una possible nova via d'investigació que consisteixi en la lixiviació en dos estatges, separats per un procés de rentat i filtratge, i amb les mateixes condicions de temperatura, acidesa i concentració de la solució lixiviant en ambdós fases del procés. Com s'observa en la taula 6.6, en mostres argiloses, la lixiviació en dos estatges augmenta l'eficiència extractora entre 10 i 20 punts percentuals, tant per la solució 0,5M de (NH₄)₂SO₄ com per la solució de NaCl i la de la simulació de solució d'aigua de mar (SSW).

Amb tot podem afirmar que químicament, dels quatre mètodes extractius aplicats en el present projecte, tan sols la lixiviació amb el HNO₃ al 65% i el HCl al 37% són els únics mètodes a considerar com a possibles línies d'extracció de REE 'in situ' a la planta Ercros de Flix.

Tot i que química i físicament, el mètode extractiu més eficient és l'atac amb àcid nítric concentrat al 65%, per determinar quina és la via més convenient s'han de tenir en compte molts altres factors, com per exemple, l'ambiental, la contextualització econòmica del sistema industrial, el social, etc. En aquest marc, el fet que el sistema industrial tingui un "output" de HCl residual provinent d'una altra línia de producció, atorga una oportunitat d'explotació, amb el mètode extractiu consistent en la lixiviació amb HCl, molt a tenir en compte per diversos motius. En primer lloc i el més important, perquè això suposaria una política de reciclatge i reutilització industrial en una mateixa planta que seria pionera en aquest àmbit de la química. En segon lloc, no seria necessària la compra de reactius per posar en marxa l'extracció de REE amb HCl, ja que s'obtidrien per la via de la reutilització dins el mateix sistema industrial, cosa que suposaria un estalvi econòmic.

Finalment, per tot aquest seguit d'argumentacions, es pot afirmar que el mètode extractiu que a priori es podria dur a terme a la planta ERCROS a Flix és l'extracció amb HCl, tot i que el HNO_3 és més efectiu químicament parlant, la resta de branques o components a considerar equilibren la balança en favor del HCl.

En qualsevol cas, es debat en el següent apartat, la viabilitat d'explotació dels dos mètodes seleccionats com a factibles, per tal de determinar amb total seguretat, quina ha de ser la via extractiva a considerar com una opció real a desenvolupar de les analitzades en el present projecte.

6.3. Viabilitat d'explotació

Per poder determinar si és plausible utilitzar els fangs residuals com a font de recurs de terres rares, s'han de tenir presents diferents aspectes. En primer lloc, s'ha de concloure si les concentracions que es poden obtenir per mitjà del mètode d'extracció més eficient són prou significatives com perquè sigui rentable introduir un nou procés extractiu de REE a la ja existent línia de fabricació de DCP o, si és més rentable vendre el residu directament com a subproducte enriquit en terres rares.

Segons els resultats obtinguts en els diferents mètodes d'extracció analitzats, el més eficient és el HNO_3 , amb un rendiment mig del 49%, seguit del HCl amb un 17%. El NaCl i $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ no han resultat satisfactoris, amb només un 2% d'eficiència en ambdós casos. Per tant, la discussió entre quin mètode és el més adient per introduir a la planta ERCROS de Flix és exclusivament entre el HNO_3 i el HCl.

La gran diferència d'eficiències entre el HNO_3 i el HCl, recau principalment en el Ce i el La, amb 32 i 35 punts percentuals respectivament a favor del HNO_3 . En canvi, per la resta de lantànids, aquest valor presenta una diferència màxima de 23 punts i els rendiments oscil·len en ambdós casos entre el 21 i 53%.

Taula 6.7: Concentracions, tones mètriques/any de lantànids extrets i preus/tona i any per HNO₃ i HCl amb la eficiència corresponent a cada metall en comparació amb el màxim. Concentracions corresponents a les mitjanes de rèpliques i anys de mostra.

	Microones (ppm)	HNO ₃ (ppm)	t/any HNO ₃	\$/any HNO ₃	HCl (ppm)	t/any HCl	\$/any HCl	\$/t
La	294	186	4	30076	81	2	13098	7000
Ce	5880	2715	62	439015	840	19	135828	7000
Pr	47	24	0,6	47124	14	0,3	27489	85000
Nd	245	125	3	173250	75	1,7	103950	60000
Sm	42	22	0,5	3557	14	0,3	2263	7000
Eu	32	8	0,2	27720	7	0,2	24255	150000 (òxid)
Gd	45	21	0,5	26680	14	0,3	17787	55000
Dy	63	26	0,6	210210	20	0,5	161700	350000
Ho	12	5	0,1	--	4	0,1	--	nd
Er	38	16	0,4	35112	13	0,3	28528	95000
Tm	5	2	--	--	2	--	--	nd
Yb	36	14	0,3	--	12	0,3	--	nd
Lu	5	2	--	--	2	--	--	nd
Total	6744	3166	73	992745	1098	25	514899	

Font dels preus: HEFA Rare Earth, dades del 03/12/2015. nd: dades no disponibles

En la taula 6.7 es mostren les tones anuals de cada lantànid que es poden arribar a extreure tant per HNO₃ com per HCl. Com a referència s'ha utilitzat la producció actual a la que treballa la línia de DCP que genera 70.000t de DCP a l'any i té una capacitat màxima de 90.000t anuals. El càlcul dels residus aproximat que surten de la planta es realitza a través de la dada d'equivalència següent: 0,6 tones de fangs residuals humits (45%) per cada tona de DCP. Per tant, si es realitza el càlcul, per una producció de 70.000 tones de DCP anuals s'obtenen 23.100 t de fangs residuals secs.

$$70.000t \times \frac{0,6t \text{ fangs}}{1t \text{ DCP}} \times 0,55 = 23.100t \text{ fangs residuals secs}$$

Considerant el ritme de funcionament màxim de la planta (90.000t DCP anuals), la quantitat de fangs residuals que es generaria al llarg de l'any correspon a 29.700 tones. S'ha de tenir present que aquests resultats corresponen a les mitjanes totals entre rèpliques i anys de mostra, i que per tant, els valors de les concentracions poden oscil·lar de un any a un altre depenent de la riquesa de la roca fosfòrica com s'ha observat en l'anterior apartat de resultats, i també depenent del ritme de producció de la planta.

Es pot observar com el benefici obtingut de les terres rares extretes tant per el HNO_3 com per HCl no és menyspreable, 992.745 i 514.899 \$/any respectivament, essent superior en el HNO_3 amb 477.846 \$/any de més. Si observem amb més detall, les diferències més significatives corresponen al Ce, on els beneficis del HNO_3 tripliquen els del HCl amb una diferència de 300.000 \$/any aproximadament. Tot i que el Ce presenta unes concentracions més de 10 vegades superior a la resta, no és el que més benefici aporta en relació a la seva quantitat. Això és degut a que és l'element més abundant dels lantànids i per tant, la seva oferta creix en excés, disminuint així el seu preu. D'aquesta manera, els lantànids més demandats, seran aquells que es trobin amb menys quantitat a la natura i que tinguin propietats particulars demandades tecnològicament. És el cas del Nd i el La que presenten valors similar en concentració però, en canvi, el Nd té un preu de 60.000 \$/t en comparació dels 7.000 \$/t del La. I és molt destacable l'exemple del Dy, el qual té un preu de mercat de 350.000\$/tona. El Dy extret amb HCl , amb 20 ppm té una concentració de l'ordre de 42 vegades més petita que el Ce, no obstant, comporta uns beneficis superiors a aquest.

Per saber si aquests valors són rellevants, primer de tot cal saber que l'hi suposa actualment a Ercros emmagatzemar els residus al Racó de la Pubilla. Aquest cost és de 5€/t que suposen un total de 115.000 €/any, prenent com a valor de referència les 23.100 tones de residus que es generen anualment. Aquest valor és 4 vegades inferior al preu total dels lantànids lixiviats per HCl i de 8 en el cas del HNO_3 tenint present el canvi d'euros a dòlars.

Tot i que el cost del manteniment dels residus és insignificant comparat amb els beneficis que pot aportar l'explotació de terres rares, s'han d'afegir els costos que suposaria la implantació d'un nou procés productiu dedicat a l'extracció d'aquests metalls.

En aquest estudi només s'ha realitzat el primer pas que cal seguir per separar aquests elements dels fangs, és a dir la lixiviació. Com es veu en la figura 6.4, seguidament cal incloure un procés de precipitació amb $\text{Ca}(\text{OH})_2$ amb una posterior filtració. Els fosfats de lantànids obtinguts (LnPO_4) s'han de tornar a dissoldre amb HCl i a continuació precipitar els oxalats de lantànids amb àcid oxàlic. Després d'un últim filtrat cal un calcinat a 800 C° per obtenir finalment el concentrat d'òxids de lantànids (Ln_2O_3). Un procés similar requereix l'extracció amb HNO_3 com a reactiu.

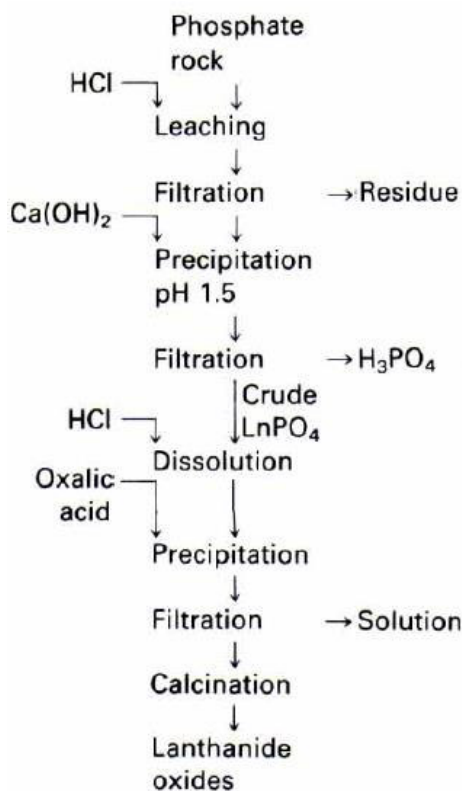


Figura 6.4. Procés extractiu de terres rares de Kola apatita (roca fosfòrica) Font: Habashi., 1984

Finalment cal implantar un sistema de discriminació de terres rares, per obtenir individualment els metalls elementals, en el cas que es venguin per separat, ja que el valor econòmic dels òxids és inferior. Aquest últim procés es molt complex i car, degut a la gran similitud en les propietats químiques dels lantànids. En l'actualitat el mètode més utilitzat per dur a terme la discriminació de terres rares, és el de separació per membranes líquides. De totes les tipologies de sistemes de membranes existents, la més comú és la de membranes líquides contingudes (Cara., 2013).

Per tant, tenint present tots aquests factors, concloem afirmant que existeix una potencial viabilitat d'explotació, ja que els resultats són satisfactoris i prou significatius com per iniciar un estudi de viabilitat econòmica per la implantació un nou procés extractiu de terres rares inclòs en la ja existent línia de producció de DCP.

Capítol V

7. Conclusions

A continuació es presenten les conclusions extretes del present projecte agrupades en quatre línies temàtiques diferents i que responen els objectius plantejats a la fase inicial del treball.

7.1. Presència de Terres Rares en els fangs residuals

- Existeix un enriquiment de lantànids en els fangs residuals d'Ercros respecte la matèria primera (roca fosfòrica) d'un 170%.
- Existeix concentracions de Ce, 5880 ppm de mitjana de les mostres, significativament més elevades en els fangs residuals d'Ercros que en d'altres procedents de processos industrials similars, com el fosfoguix, amb 430 ppm de Ce.
- El Ce, La i Nd són els lantànids majoritaris del conjunt d'aquests, representant el 87%, el 4% i el 3% respectivament en els fangs residuals respecte el total.
- La resta de lantànids: Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, es troben presents en traces i representen el 5% del global.
- Les concentracions de Ce mitjanes arriben a les 5800 ppm. Les concentracions de La i Nd mitjanes són de 293 i 295 ppm respectivament, la resta de lantànids es troben en un rang d'entre 5 i 63 ppm.

7.2. Eficiències d'extracció dels mètodes de lixiviació seleccionats

- La lixiviació amb HNO_3 ha estat el mètode extractiu més eficient amb un 49% de rendiment en mitjana a diferència del 17% que s'ha assolit amb el HCl.
- Les extraccions amb la solució 1M NaCl i amb la solució 1M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ no han resultat satisfactòries, només han extret Ce i Eu, assolint una eficiència global inferior al 3%.
- Des de un punt vista econòmic la lixiviació amb HNO_3 és la més adient. En canvi el HCl és ambientalment més eficient per l'oportunitat de reciclatge que ofereix aquest sistema industrial.
- La lixiviació amb HNO_3 resulta més eficient pels lantànids lleugers, amb un rang d'extracció entre el 46 i el 63% (exceptuant el Eu amb un 26%), mentre que pels lantànids pesats, el rang està entre el 39 i el 47%. Pel que fa la lixiviació amb HCl, ofereix millors rendiments pels lantànids pesats, amb un rang entre el 32-34%, mentre que pels lantànids lleugers presenta un rang entre el 14-34%.

7.3. Viabilitat d'exploració minera

- Les concentracions de terres rares, 6744 ppm, són prou significatives com per desenvolupar un nou procés extractiu dins la línia de DCP, comparades amb les 1350 ppm presents en un residu de fofoguix, o les 7300 ppm d'un mineral d'apatita ric en REE a Sudàfrica. En comparació amb la mina més important del món, *Bayan Obo* a la Xina, on els minerals més rics tenen una concentració aproximada de 60.000 ppm de REE, això suposa un 10% de riquesa en els fangs residuals respecte el grup de minerals més ric en terres rares d'aquella mina (fluorita, monazita, bastnesita i hematita).
- Els lantànids que aporten un major benefici són el Ce, Nd i Dy, ja que tenen una millor relació quantitat extraïble/preu de mercat. Per l'extracció amb HNO_3 , el Ce, Nd i Dy tenen un benefici brut de 439.015 \$/any, 173.250 \$/any i 210.210 \$/any respectivament. Pel que fa l'extracció amb HCl, el benefici brut és de 135.828 \$/any, 103.959 \$/any i 161.700 \$/any respectivament.
- El cost de mantenir els residus al Racó de la Pubilla és de 115.000 €/any.
- El benefici brut de l'extracció de lantànids és 8 vegades superior amb el HNO_3 i 4 superior amb el HCl respecte el cost de manteniment dels residus.

8. Propostes de millora

En aquest capítol s'inclouen les propostes definides per millorar la implantació del nou sistema d'extracció de DCP des d'un punt de vista interdisciplinari.

8.1. Línies estratègiques i accions

En la formulació de les propostes de millora s'han seguit les següents estratègies i dintre d'aquestes s'han desenvolupat programes que es duran a terme mitjançant accions.

1. Càlcul de fluxos de les REE en el procés de fabricació del DCP.

- i) Acció: determinar la composició química i l'estat de les terres rares en els fangs residuals
- ii) Acció: determinar l'origen de l'enriquiment de les terres rares dins del procés industrial

2. Millora de l'eficiència d'extracció de REE i altres metalls

- i) Acció: Realitzar una doble lixiviació per etapes en cada mètode extractiu.
- ii) Acció: Realitzar nous anàlisis amb els mateixos mètodes extractius variant la temperatura del procés
- iii) Acció: Realitzar nous anàlisis amb els mateixos mètodes extractius variant el temps d'agitació i de contacte
- iv) Acció: Realitzar nous anàlisis amb els mateixos mètodes extractius variant la concentració de les solucions extractores.
- v) Acció: Recerca i aplicació d'altres mètodes extractius de terres rares alternatius
- vi) Acció: Recerca de mètodes de discriminació de terres rares.
- vii) Acció: Realitzar un estudi per incloure un mètode extractiu d'altres metalls dins del procés d'extracció de REE com l'U-238.

3. Quantificació dels costos d'inversió

- i) Acció: Estimació dels costos de la implantació d'un nou sistema d'extracció i discriminació de terres rares.
- ii) Acció: Estudi de la viabilitat de la venda directa dels fangs residuals.
- iii) Acció: Recerca de subvencions internacionals per el reciclatge de residus industrials.
- iv) Acció: Recerca de potencials compradors de REE.

8.2. Fitxes d'accions

Línia Estratègica	Càlcul dels fluxos de les REE en el procés de fabricació del DCP
Acció	Determinar la composició química i l'estat de les terres rares en els fangs residuals
Objectius	Determinar de la manera més acurada possible quins tipus de complexos químics formen les terres rares en els fangs residuals acumulats i/o emmagatzemats
Breu descripció	Per a poder aprofitar l'enriquiment en terres rares que pateixen els fangs residuals provinents de la línia de producció de fosfat bicàlcic (DCP), és necessari en primera instància aplicar una sèrie de tècniques per tal de determinar en quin estat i quins complexos formen les terres rares del flux de sortida d'aquest sistema industrial. És a dir, conèixer exactament la naturalesa dels químics dels fangs residuals secs emmagatzemats.
Responsables	Aplicació: Tècnic Enginyer Químic
Calendari	Curt termini: <1any
Pressupost	15.000 €
Beneficis esperats	Coneixement concret de la naturalesa química dels fangs residuals per garantir el seu tractament futur de la manera més eficient.
Observacions	Possibilitat de nou projecte de recerca o línia d'investigació paral·lela a la determinació de l'origen de l'enriquiment dels fangs residuals en el procés industrial

Línia Estratègica	
Càlcul dels fluxos de les REE en el procés de fabricació del DCP	
Acció	Determinar l'origen de l'enriquiment de les terres rares dins del procés industrial
Objectius	Establir un mètode capaç de determinar en quina part del procés industrial del DCP es dona l'enriquiment en terres rares i en quines condicions es produeix.
Breu descripció	La roca fosfòrica utilitzada com a matèria primera en la línia de producció dels DCP té unes concentracions en terres rares significativament més petites que les dels fangs residuals derivats del procés industrial. L'enriquiment al llarg del cicle industrial és del 173%, per tant, és necessari determinar en quina part del procés es dona i quina és la estequiometria i la naturalesa química pel aquest enriquiment acaba acumulant-se als fangs residuals.
Responsables	Aplicació: Tècnic Enginyer Químic
Calendari	Curt termini: <1any
Pressupost	17.000 €
Beneficis esperats	Detecció i monitoratge de la estequiometria i la naturalesa química de l'enriquiment en terres rares dels fangs residuals dins de la línia de producció del DCP
Observacions	Possibilitat de nou projecte de recerca o línia d'investigació paral·lela a la determinació de l'estat i naturalesa de les terres rares en els fangs residuals acumulats.

Línia Estratègica	
Acció	Realitzar una doble lixiviació per etapes en cada mètode extractiu
Objectius	Augmentar l'eficiència extractiva dels mètodes aplicats en el present projecte
Breu descripció	Són molts els estudis i articles que suggereixen que realitzar un procés extractiu per etapes idèntiques separades per un rentat augmenta el rendiment d'extracció del mètode entre un 10-20%, és per això, que cal desenvolupar una acció en aquest sentit.
Responsables	Aplicació: Tècnic Química Analítica
Calendari	Curt termini: <1any
Pressupost	20.000 €
Beneficis esperats	Augment del rendiment extractiu dels mètodes aplicats en un 10-20%
Observacions	En l'obtenció dels òxids de lantànids es realitza una doble lixiviació amb precipitacions fraccionades al llarg de les dues etapes. Com a indicador de la millora en l'eficiència extractiva dels mètodes aplicats, s'utilitza l'ICP-MS per determinar les concentracions de terres rares respecte el màxim total obtingut per digestió amb microones.

Línia Estratègica	
Acció	Realitzar nous anàlisis amb els mateixos mètodes extractius variant la temperatura del procés
Objectius	Millorar l'eficiència d'extracció dels diferents mètodes aplicats variant la temperatura en el procés de lixiviació
Breu descripció	En processos de lixiviació de mostres amb diferents concentracions de metalls, degut a l'ampli rang de característiques que presenten, és necessària realitzar la investigació variant les condicions de temperatura en la metodologia de laboratori per a cada mètode d'extracció aplicat.
Responsables	Aplicació: Tècnic Química Analítica
Calendari	Mitjà termini: 1-3 anys
Pressupost	16.000 €
Beneficis esperats	Determinar les condicions exactes de temperatura per maximitzar el rendiment extractiu en funció d'una temperatura determinada per a cada mètode extractiu aplicat
Observacions	Possibilitat de nova línia d'investigació. Com a indicador de la millora en l'eficiència extractiva dels diferents canvis metodològics dels mètodes aplicats, s'utilitza l'ICP-MS per determinar les concentracions de terres rares respecte el màxim total obtingut per digestió amb microones.

Línia Estratègica	Millora de l'eficiència d'extracció de REE i altres metalls
Acció	Realitzar nous anàlisis amb els mateixos mètodes extractius variant el temps d'agitació i de contacte
Objectius	Millorar l'eficiència d'extracció dels diferents mètodes aplicats variant el temps d'agitació i contacte en el procés de lixiviació
Breu descripció	En processos de lixiviació de mostres amb diferents concentracions de metalls, degut a l'ampli rang de característiques que presenten, és necessària realitzar la investigació variant les condicions de temps de contacte i agitació en la metodologia de laboratori seguida en cada mètode d'extracció aplicat.
Responsables	Aplicació: Tècnic Química Analítica
Calendari	Mitjà termini: 1-3 anys
Pressupost	16.000 €
Beneficis esperats	Determinar les condicions exactes de temps de contacte i agitació entre mostra i solució lixiviant per maximitzar el rendiment extractiu de cada mètode extractiu aplicat
Observacions	Possibilitat de nova línia d'investigació. Com a indicador de la millora en l'eficiència extractiva dels diferents canvis metodològics dels mètodes aplicats, s'utilitza l'ICP-MS per determinar les concentracions de terres rares respecte el màxim total obtingut per digestió amb microones.

Línia Estratègica	Millora de l'eficiència d'extracció de REE i altres metalls
Acció	Realitzar nous anàlisis amb els mateixos mètodes extractius variant la concentració de les solucions extractores.
Objectius	Millorar l'eficiència d'extracció dels diferents mètodes aplicats variant la concentració de les diferents solucions extractores aplicades en el procés de lixiviació
Breu descripció	En processos de lixiviació de mostres amb diferents concentracions de metalls, degut a l'ampli rang de característiques que presenten, és necessària realitzar la investigació variant les concentracions de les solucions lixiviantes en la metodologia de laboratori seguida en cada mètode d'extracció aplicat.
Responsables	Aplicació: Tècnic Química Analítica
Calendari	Mitjà termini: 1-3 anys
Pressupost	15.000 €
Beneficis esperats	Determinar les concentracions exactes de les solucions lixiviantes per maximitzar el rendiment extractiu de cada mètode extractiu aplicat
Observacions	Possibilitat de nova línia d'investigació. Com a indicador de la millora en l'eficiència extractiva dels diferents canvis metodològics dels mètodes aplicats, s'utilitza l'ICP-MS per determinar les concentracions de terres rares respecte el màxim total obtingut per digestió amb microones.

Línia Estratègica	Millora de l'eficiència d'extracció de REE i altres metalls
Acció	Recerca i aplicació d'altres mètodes extractius de terres rares alternatius
Objectius	Determinar nous horitzons o sectors de la química capaços de millorar l'eficiència extractiva de les terres rares sota un punt de vista multidisciplinari
Breu descripció	La millora o maximització del rendiment extractiu de terres rares dels fangs residuals, no només ha de guiar-se sota el component purament químic, sinó que també ha d'integrar aspectes relacionats amb la protecció del medi on es realitza l'extracció, la reutilització i revalorització en els sistemes industrials, i en resum, les sinèrgies amb tota la resta de camps de la ciència i com es relacionen aquests amb la societat
Responsables	Aplicació: Tècnic I + D Coordinació: Tècnic ambientòleg
Calendari	Mitjà termini: 3 anys
Pressupost	19.000 €
Beneficis esperats	Innovar des d'un punt de vista interdisciplinari l'explotació i extracció de terres rares considerant la major quantitat possible de vectors ambientals
Observacions	Nova línia d'investigació

Línia Estratègica	Millora de l'eficiència d'extracció amb REE i altres metalls
Acció	Recerca de discriminació de REE
Objectius	Establir el mètode de discriminació més adequat que permeti separar les terres rares individualment
Breu descripció	Com a resultat del procés extractiu de REE per lixiviació tant amb HNO ₃ com HCl, s'obté un concentrat d'òxids de lantànids. Aquests, posteriorment s'han de poder separar entre ells. És per aquest motiu que existeix la necessitat d'establir un mètode de discriminació de terres rares. Actualment el mètode industrial més utilitzat a Xina per dur a terme aquest procés és la separació per membra líquida continguda.
Responsables	Aplicació: Tècnic Enginyer Químic
Calendari	Curt termini < 1 any
Pressupost	---
Indicadors	---
Beneficis esperats	Disposar dels metalls de terres rares elementals i individualment, amb un valor major de mercat.
Observacions	

Línia Estratègica	Millora de l'eficiència d'extracció amb REE i altres metalls
Acció	Estudi i desenvolupament d'un mètode extractiu d'altres metalls no analitzats
Objectius	Investigació sobre mètodes extractius per altres metalls amb un possible valor de mercat.
Breu descripció	Existeixen altres metalls com l'Y i Sc que tenen una demanda de mercat similar als dels lantànids. És molt probable que existeixin concentracions significatives d'aquests en els fangs residuals, ja que són uns elements amb propietats químiques similars a les terres rares, tal que acostumen a trobar-se en conjunt amb aquestes. Al mateix temps, l'U-238 també és un element present en els fangs residuals i pot tenir cert interès de mercat.
Responsables	Coordinació: Tècnic en I+D
Calendari	Curt termini < 1 any
Pressupost	18.000 €
Indicadors	---
Beneficis esperats	Obtenció d'un major benefici deguda a l'extracció d'un nombre més elevat de metalls amb demanda de mercat.
Observacions	<ul style="list-style-type: none"> - Possibilitat d'inici d'un nou projecte amb una línia d'investigació paral·lela a la dels lantànids. - Segons dades de 2015, l'Y metàl·lic té un preu de 35.000 \$/t i l'Sc metàl·lic de 15.000.000 \$/t.

Línia Estratègica	Quantificació dels costos d'inversió
Acció	Estimació dels costos d'inversió de la implantació d'un nou sistema d'extracció i discriminació de terres rares
Objectius	Realitzar un estudi sobre els costos que suposaria la inversió de tota la implantació d'un nou procés d'extracció i discriminació de terres rares en la línia de producció de DCP.
Breu descripció	Aquest estudi pot ajudar a determinar els beneficis nets que es poden arribar a obtenir amb la venda dels lantànids extrems.
Responsables	Coordinació: Tècnic en I+D Aplicació: Especialista en màrqueting i economia
Calendari	Curt termini < 1 any
Pressupost	15.000 €
Beneficis esperats	Confirmació de la viabilitat de la instal·lació del nou procés extractiu de REE.
Observacions	Si en l'estudi de la rendibilitat de la inversió dóna com ha resultat que es començaran a obtenir beneficis abans de 5 anys, és que serà una inversió viable.

Línia Estratègica	Quantificació dels costos d'inversió
Acció	Estudi de la viabilitat de la venda directa dels fangs residuals
Objectius	Vendre el residu com a subproducte amb alt enriquit en terres rares.
Breu descripció	En el cas que l'estudi de la rendibilitat de la inversió no sigui satisfactori, degut a que els costos que suposa desenvolupar el nou procés d'extracció de REE és massa elevat, es pot realitzar un nou estudi sobre la viabilitat que suposaria vendre els residus com un subproducte enriquit en terres rares. Això suposaria l'estalvi que comporta tota la inversió per implantar tot el sistema d'extracció i discriminació.
Responsables	Coordinació: Tècnic en I+D Aplicació: Tècnic Ambiental
Calendari	Mig termini < 2 anys
Pressupost	10.000 €
Beneficis esperats	Això permet l'estalvi que suposaria la inversió del nou procés extractiu de REE.
Observacions	Això pot permetre la venda a un gestor de residus especialitzat en la separació de metalls, el qual pot disposar d'uns sistemes més ben desenvolupats i eficients que els analitzats en el present estudi, permetent així un major aprofitament dels residus.

Línia Estratègica	Quantificació dels costos d'inversió
Acció	Recerca de subvencions internacionals per el reciclatge de residus industrials
Objectius	Recerca per a l'obtenció d'ajuts monetaris internacionals per la implantació del nou procés extractiu de REE.
Breu descripció	Europa té certa preocupació per la reutilització dels residus industrials, pel que pot incentivar a les indústries amb subvencions per poder assumir el gran cost que suposen les inversions en noves tecnologies.
Responsables	Coordinació: Tècnic Ambiental Aplicació: Especialista en màrqueting i economia
Calendari	Mig termini < 2 anys
Pressupost	5000 €
Beneficis esperats	Menor cost d'inversió per part de l'empresa.
Observacions	---

Línia Estratègica		Quantificació dels costos d'inversió	
Acció	Recerca de potencials compradors de REE		
Objectius	Estudi de mercat de terres rares per determinar la possibilitat de venda del producte.		
Breu descripció	Un altre factor clau que determinarà la viabilitat de la inversió per la instal·lació del nou sistema d'extracció de REE, és la de l'estat del mercat, és a dir, la possibilitat o no que hi haurà de poder trobar potencials compradors de terres rares.		
Responsables	Coordinació: Tècnic en I+D Aplicació: Tècnic en màrqueting		
Calendari	Curt termini < 1 any		
Pressupost	8000 €		
Beneficis esperats	Tenir assegurada una línia de clients als quals poder vendre el producte abans d'emprendre la construcció de la nova línia extractiva de REE.		
Observacions	---		

Capítol VI

9. Acrònims

- **ASTER:** Anàlisi Sistemàtic de Terres Rares
- **CSN:** Consell de Seguretat Nacional
- **DCP:** Fosfat bicàlcic
- **EURARE:** Comissió Europea pel Desenvolupament d'un sistema d'exploració Sostenible dels depòsits minerals de Terres Rares
- **EURATOM:** Comunitat Europea de l'Energia Atòmica
- **HREE:** Elements Terres Rares Pesats
- **IAEA:** Agència Internacional de l'Energia Atòmica
- **ICP-MS:** Espectròmetre de masses amb plasma acoblat inductivament
- **ICPR:** Comissió Internacional de la Protecció Radiològica
- **JORC:** Comitè Articulat de les Reserves Mineres
- **LREE:** Elements Terres Rares Lleugers
- **NI-43-101:** Instrument Nacional pels Estàndards de Divulgació per Projectes Minerals a Canadà
- **NORM:** Materials Radioactius d'Origen Natural
- **OSCC:** Oficina Catalana del Canvi Climàtic
- **REE:** "Rare Earth Elements" ò Elements Terres Rares
- **REO:** "Rare Earth Oxides" ò Òxids de Terres Rares
- **UNSCEAR:** Comitè Científic de les Nacions Unides sobre els Efectes de la Radiació Atòmica

10. Glossari

- **Clorocomplexes:** Formació d'estructures estables produïdes per la interacció química entre clorurs i metalls en una solució.
- **Digestió:** Transformació total de la matèria sòlida en fase aquosa per permetre el seu anàlisi.
- **Lixiviació:** extracció sòlid-líquid, es tracta d'un procés mitjançant el qual es fa passar una solució dissolvent a través d'una fase sòlida polvoritzada per extraure'n algun dels components solubles de la fase sòlida.

Bibliografia

Åberg, G., 1988. Middle Proterozoic anorogenic magmatism in Sweden and worldwide. *Lithos* 21, 279-289.

Al-Tyabat S. & Zhang P. "In-line extraction of REE from Dihydrate (DH) and HemiDihydrate (HDH) wet processes". *Hidrometallurgy*. Vol 153, p.30-37. 2015.

Andréasson, P.-G., Rodhe, A., 1990. Geology of the Protogine Zone south of Lake Vättern, Southern Sweden: A reinterpretation. *Geologiska Föreningen i Stockholm Förhandlingar* 112, 107-125.

Athawale Vilas D. & Nerkar Sareeta S. "Stability Constants of Complexes of Divalent and Rare Earth Metals with Substituted Salicylates". *Monatshefte für Chemie*. Vol 131, p.267-276. 2000.

Baena Crespo O., Junyent Correas M., Lloret Riera M., Ursul Colomé G. (2016). "Estudi de l'hàbitat de la Perdiguera (*Perdix hispaniensis*), la seva presència i les mesures de gestió aplicables a la Vall d'Alinyà". Treball de Fi de Grau. Universitat Autònoma de Barcelona.

Bai, G., Yuan, Z., Wu, C., Zhang, Z., Zheng, L., 1996. Demonstration on the Geological Features and Genesis of the Bayan Obo Ore Deposit. Geological Publishing House, Beijing, pp. 1e104 (in Chinese with English abstract).

Borges de Lima I., LealFilho W. "Rare Earth Industry – Technological, Economic and Environmental Implications". Cap 1 i 2. 2016.

Branson R. "Re-constructing Kalundborg: the reality of bilateral symbiosis and other insights". *Journal of Cleaner Production*. Vol 112, p. 4344-4352. 2016.

Bretcha Cardelús R. Article "Residuos". Fundació Conama

Cara G.M. "Desarrollo de un sistema modular de membranas líquidas para la separación y determinación de lantánidos utilizando el ácido di(2-Etilhexil) fosfórico como transportador". 2013.

Casacuberta, N. (2011). Naturally Occurring Radionuclides in the Dicalcium Phosphate Industry and their Transfer to Poultry. PhD thesis, Universitat Autònoma de Barcelona.

Charalampides G., Konstantinos V., Baklavaridis A. & Benetis P. "Rare Earth Elements: Industrial Applications and Economic Dependency of Europe. *Procedia Economics and Finance*. Vol 24, p.126-135. 2015.

Chen M. & Thomas G. "The potential for mining trace elements from phosphate rock". *Journal of Cleaner Production*. Vol 91, p. 337-346. 2015.

Cordier, D.J., "Mineral Commodity Summaries", U.S. Geological Survey, Enero 2012.

Cotton S.A., "Lanthanide and Actinide Chemistry", Inorganic Chemistry, A Wiley Series of Advanced Textbooks, John Wiley & Sons, West Sussex, Anglaterra, p 10-14, 2006.

CPRAC Organisation - Regional Activity Centre for Sustainable Consumption and Production. "Sustainable consumption and production in the Mediterranean".

Decret 88/2010, del 29 de juny, pel que s'aprova el Programa de gestió de residus industrials de Catalunya (PROGRIC) i es modifica el Decret 93/1999, del 6 d'abril, sobre procediments de gestió de residus.

Directiva 2013/59/Euratom del consell del 5 de desembre de 2013, "per la qual s'estableixen normes de seguretat bàsiques per la protecció contra perills derivats de la exposició a radiacions ionitzants". Art. 2, 16, 18, 19, 39, 48 i 91.

Directiva 2008/98/CE del Parlament Europeu i del Consell, de 19 de novembre de 2008, sobre els residus i per la qual es deroguen determinades Directives.

Drew, L.J., Meng, Q., Weijun, S., 1990. The Bayan Obo iron-rare-earth-niobium deposits, Inner Mongolia, China. *Lithos* 26, 43e65.

European Commission. Directive 2008/98/CE on waste.

Fakhry A. A., Eid K. A. & Mahdy A.A. "Distribution of REE in shales overlying the Abu Tabur phosphorite deposit, Western Desert, Egypt". *Journal of Alloys and Compounds*. Vol 275-277, p. 929-933. 1998.

Fan H., Yang K., Hu F., Liu S. & Wang K. "The giant Bayan Obo REE-Nb-Fe deposit, China: Controversy and ore genesis". *Geoscience Frontier*. Vol 7, p.335-344. 2015.

Ferrero, A., Ruiz, J., Vidal, A. "*Investigación de tierras raras en el noroeste peninsular*", *Cuaderno Lab. Xeológico de Laxe*, 14, 255, 1989.

Folger, T., "*Los ingredientes secretos de todo*", *National Geographic España*, Junio, 2011. www.nationalgeographic.com.es. [21 de julio de 2011].

García-Talavera, M., Matarranz, J.L.M., Salas R., Ramos L. (2010) A regulatory perspective on the radiological impact of NORM industries: the case of the Spanish phosphate industry. *Journal of Environmental Radioactivity*. 102:1-7.

Garnit H., Bouhlef S., Barca D. & Chtara C. "Application of LA-ICP-MS to sediment phosphatic particles from Tunisian phosphorite deposits; Insights from trace elements and REE into paleo-depositional environments." *Chemie der Erde*. Vol 72, p. 127-139. 2012.

Goodenough, K.M., Schilling, J., Jonsson, E., Kalvig, P., Charles, N., Tuduri, J., Deady, E.A., Sadeghi, M., Schiellerup, H., Müller, A., Bertrand, G., Arvanitidis, N., Eliopoulos, D.G., Shaw, R.A., Thrane, K., Keulen, N., Europe's rare earth element resource potential: An overview of REE metallogenetic provinces and their geodynamic setting, *Ore Geology Reviews* (2015), doi: 10.1016/j.oregeorev.2015.09.019.

Great Western Minerals Group Ltd “*Estimated World Production and Demand of Rare Earths*”. www.gwmg.ca. [14 de febrero de 2012].

Gómez V. C. “Desarrollo de una metodología analítica para la determinación de Cr(VI) en juguetes mediante análisis por dilución isotópica”. Universidad de Oviedo. 2014.

Gulipac S. “Industrial Symbiosis: Building on a Kalundborg’s waste management experience”. Renewable Energy Focus. Vol 17.

Habashi F. “The Recovery of the Lanthanides from Phosphate Rock”. J. Chem. Tech. Biotech. Vol 35A, p.5-14. 1985.

Haque N., Hughes A., Lim S. & Vernon C. “Rare Earth Elements: Overview of Mining, Mineralogy, Uses, Sustainability and Environmental Impact. 2014.

Hammas-Nasri I., Horchani-Naifer K., Férid M. & Barca D. “Rare Earth Concentration from phosphogypsum waste by two-step leaching method. International Journal of Mineral Processing. Vol 149, p.78-83. 2016.

Hao, Z.G., Wang, X.B., Li, Z., Xiao, G.W., Zhang, T.R., 2002. Bayan Obo carbonatite REE-Nb-Fe deposit: a rare example of Neoproterozoic lithogeny and metallogeny of a damaged volcanic edifice. Acta Geologica Sinica 76, 525e540 (in Chinese with English abstract).

Haque K. E. “Microwave energy for mineral treatment processes—a brief review,” Int. J. Miner. Process., vol. 57, no. 1, pp. 1–24, Jul. 1999.

Haxel G.B., Hedrick J.B. & Orris G.J., “*Rare Earth Elements-Critical Resources for High Technology*”, U.S. Geological Survey, Fact Sheet 087-02, EE.UU., 2002.

He, C., Lei, Y., Ge, J., 2014. Assessment of trading partners for China's rare earth exports using a decision analytic approach. PLoS One 9 (7), e102870.

Hernandez, J., “*Los elementos químicos y sus nombres*”, *Pliegos de Yuste*, 4 (1), 57-68, 2006.

Hendrick, J. “*Rare Earths*”, U.S. Geological Survey, Yearbook, EE.UU., 2000.

Hurlbut, C.S. Jr., Klein, C. “*Manual de Mineralogía de Dana*”, p. 50, 3ª ed. Ed. Reverté, Barcelona, España, 1984.

IAEA (2003). Extent of Environmental Contamination by Naturally Occurring Ra-dioactive Material (NORM) and technological options for mitigation. International Atomic Energy Agency, Vienna. Technical Report Series No. 419.

IAEA (2006). Assessing the Need for Radiation Protection Measures in Work Involving Minerals and Raw Materials. International Atomic Energy Agency, Vienna, international atomic energy agency edition. Safety Report Series No. 49.

ICPR-103, 2007. International Commission on Radiological Protection. The 2007 Recommendations on Radiological Protection, publication 103.

Kato, Y., Fujinaga, K., Nakamura, K., et al., "Deep-sea mud in the Pacific Ocean as a potential resource for rare-earth elements", *ature Geoscience*, 1185, Julio, 2011. OI:10.1038/ngeo1185.

Krishnamurthy N. and Gupta C. K. "Extractive metallurgy of rare earths. CRC press, 2004.

Kulczycka J., Kowalski Z., Smol M & Wirth H. "Evaluation of recovery of Rare Earth Elements from phosphogypsum waste – case study of WIZÓW Chemical Plant (Poland)". *Journal of Cleaner Production*. Vol 113, p. 345-354. 2016.

Llei 22/2011, del 28 de juliol, de residus i sòls contaminants.

Lucas J., Lucas P., Le Mercier T., Rollat A. & Davenport W. "Rare Earth: Science, Technology, Production and Use". Elsevier. 2015.

Marinsky, J.A., Glendenin, L.E., Coryell, C. ., "The chemical identification of radioisotopes of neodymium and of element 61", *J. Am. Chem. Soc.*, 69 (11), 2781- 2785, 1947. DOI: 10.1021/ja01203a059.

Marshall, J.L., Marshall, V.R., "Yttrium and Johan Gadolin", *The Hexagon*, 2008.

Mayanovic Robert A., Jayanetti S., Anderson Alan J., Bassett William A. & Chou I. "The Structure of Yb³⁺ and Y³⁺ aquo ion and chloro complexes in hydrothermal solutions". *Goldschmidt Conference Abstracts*. 2002.

Mayanovic Robert A., Jayanetti S., Anderson Alan J., Bassett William A. & Chou I. "On the formation and structure of rare-earth element complexes in aqueous solutions under hydrothermal conditions with new data on gadolinium aqua and chloro complexes". *Chemical Geology*. Vol 239, p. 266-283. Selected papers from 15th Goldschmidt Conference, Moscow. 2007.

Moldoveanu G. A. and Papangelakis V. G. "Recovery of rare earth elements adsorbed on clay minerals: II. Leaching with ammonium sulfate," *Hydrometallurgy* , vol. 131–132, p.158-166. 2013.

Moldoveanu G. A. and V. G. Papangelakis. "Leaching REE from clay materials". Summary report to Tantalus Rare Earths Ag. Universitat de Toronto – Departament Enginyeria Química. January 9, 2013.

Monir A. & Nabawia M. "Recovery of lanthanides from Abu Taartur phosphate rock, Egypt. *Hydrometallurgy*. Vol 52, p. 199-206. 1999.

Montero, A, "La crisis de las tierras raras, un testimonio de la irracionalidad de nuestro modelo económico (Primera parte)", Universidad de Cádiz, 2012.

Mulas D. "Caracterització radiològica i dosimètrica ambiental d'una planta de producció de fosfat bicàlcic". Projecte de fi de carrera de ciències ambientals (2011-2012).

Naumov, A.V., "Review of the world market of rare earth metals", *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, 49 (1), 18-27, 2008.

Niinistö L. "Rare Earth Sulfates and Selenates". Laboratory of Inorganic and Analytical Chemistry. Helsinki University of Technology. 1983.

Oficina Catalana del Canvi Climàtic – OCCC

Ogata T., Narita H., Tanaka M., Hoshino M., Kon Y & Watanabe Y. "Selective recovery of heavy rare earth elements from apatite with an adsorbent bearing immobilized tridentate amido ligands". *Separation and Purification Technology*. Vol 159, p. 157-160. 2016.

Ordre IET/1946/2013, de 17 d'octubre, per la que es regula la gestió dels residus generats en les activitats que utilitzen materials que contenen radionúclids naturals.

Orris, G. J., Grauch, R. I. 2002. *Rare Earth Element Mines, Deposits and Occurrences*. US Geological Survey Open File Report 02-189.

Unis A., Kocsis L., Chaabani F. & Pfeifer H. "Rare earth elements and stable isotope geochemistry $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$) of phosphorite deposits in the Gafsa Basin, Tunisia". *Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology*. Vol 268, p.1-18. 2008

Peelman S., H. I. Sun Z., Siestma J. & Yang Y. "Leaching of Rare Earth Elements: Past and Present" First European Rare Earth Resources Conference (ERES2014). 2014.

Perkin Elmer. The 30-Minute Guide to ICP-MS. 2004.

Pickering W.F. "Química analítica moderna". Ed. Reverté. Universidad de Newcastle New South Wales, Australia. 1980.

Pyykkö, P., Orama, O., "What did Johan Gadolin actually do?", "Episodes from the History of the Rare Earth Elements", Cap. 1, Kluwer Academic Publishers, Holanda, 1996.

Reial Decret 1439/2010, del 5 de novembre, "pel qual es modifica el Reglament sobre protecció sanitària contra radiacions ionitzants, aprovat pel Reial Decret 783/2001, del 6 de juliol". Art. 2.4,62 i 63.

Rollat A. "Recovery of Rare Earths from Wet-Process Phosphoric Acid, the Solvay experience". *Procedia Engineering*. Vol 138, p.273-280. 2016.

Rosa, D., Salgueiro, R., Inverno, C., et al, "Occurrence and origin of alluvial Xenotime from central eastern Portugal", *Comunicações Geológicas*, 97, 63, 2010.

Rupasinge S., Gocht W. & Issanayake, C. "The genesis of Thorium-rich Monazite placer deposits in Sri Lanka", *J. Natn. Sci. Sri Lanka*, 1, 99, 1983.

Sistema Unificat de Classificació dels Sòls (SUCS)

Smith M.P., Campbell L.S., Kynicky J. "A review of the genesis of the world class Bayan Obo Fe-REE-Nb deposits, Inner Mongolia, China: Multistage processes and outstanding questions" *Ore Geology Reviews* 64, 459-476, 2015.

Smith, M.P., Henderson, P., Campbell, .S., "Fractionation of the REE during hydrothermal processes: constraints from the Bayan Obo Fe-REE-Nb deposit, inner Mongolia, China", *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 64, 18, 3141, 2000.

TOXNET (Toxicology Data Network)

UNSCEAR (1982). United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation (UNSCEAR). Sources and Effects of Ionizing Radiation, United Nations, New York.

Upton, B. G. J., Emeleus, C. H., Heaman, L. M., Goodenough, K. M., Finch, A. A., 2003. Magmatism of the mid-Proterozoic Gardar Province, South Greenland: chronology, petrogenesis and geological setting. *Lithos* 68, 43-65.

Victor V.S. "Kalundborg Symbiosis: fostering progressive innovation in environmental networks" *Journal of Cleaner Production*. Vol 118, p. 65-77. 2016.

Wall, F., 2014. Rare earth elements. 312-339 In: Gunn, A. G. (ed.) *Critical Metals Handbook*. John Wiley & Sons.

Wang X., Lei Y., Ge J., & Wu S. "Production forecast of China's rare earths based on the Generalized Weng model and policy recommendations". *Resources Policy*. Vol 43, p.11-18. 2015.

Wastie, M. L., Latief, K. H., "Gadolinium: named after Finland's most famous chemist", *Br. J. Radiol.*, 77, 146-147, 2004. DOI: 10.1259/bjr/11355045.

Yang, K.F., Fan, H.R., Santosh, M., Hu, F.F., Wang, K.Y., 2011a. Mesoproterozoic carbonatitic magmatism in the Bayan Obo deposit, Inner Mongolia, North China: constraints for the mechanism of super accumulation of rare earth elements. *Ore Geology Reviews* 40, 122e131.

Ye, R., Wu, Y., 2014. China's Rare Earth Strategy Development and Export Regulation Policy Research. Science Press, Beijing, China (in Chinese).

Zhang Z., Zheng G., Takahashi Y., Wu C., Zheng C. Yao J. & Xiao C. "Extreme enrichment of rare earth elements in hard clay rocks and its potential as a resource". 2014.

DOCUMENTS TÈCNICS

11. Programació

Accions	MESOS												
	F	M	A	M	J	J							
Elecció projecte													
Recerca bibliogràfica													
Elaboració i definició del primer índex del projecte													
Definició antecedents													
Preparació primera visita													
Elaboració de la justificació del projecte													
Visita a la planta Ercros (Flix) i a l'abocador "Racó de les Pubilles"													
Redacció objectius													
Redacció metodologia													
Elaboració programació													
Entrega DP01 i DP02													
Preparació de les mostres pel treball de laboratori													
Descripció instrumental i inventari de laboratori													
Treball de laboratori													
Recopilació i tractament de les dades obtingudes													
Resultats obtinguts													
Entrega DP03													
Estudi i diagnosi dels resultats													
Redacció de les propostes de millora i conclusions													
Entrega DP04 i DP05													
Redacció article científic													
Entrega DP06													
Elaboració glossari, annexos, bibliografia i acrònims													
Pressupost final													
Revisió document final													
Entrega final TFG													
Defensa Final													

12. Pressupost

Costos Directes			
Recursos humans	Unitat	Preu/Unitat	Total
Treball de redacció	2 persones x 240h (4h, 3 dies a la setmana durant 20 setmanes)	15 €/h	7200 €
Treball de laboratori	2 persones x 24h (4h x 6 dies)	18 €/h	864 €
Dietes			
Alimentació a Flix	2 persones x 1 àpat	12 €/àpat	24 €
Desplaçaments			
Benzina fins a Flix	1 viatge (anar i tornar)	27 €/viatge	27 €
Peatges fins a Flix	1 viatge (anar i tornar)	15 €/viatge	15 €
Material inventariable			
Microones <i>Mars Xpress</i>	30000 € / 15 anys vida útil	5,5 €/dia x 6 mesos (180 dies)	990€
Agitador <i>Intelli Mixer RM-2M</i>	700 € / 15 anys vida útil	0,15 €/dia x 6 mesos (180 dies)	27€
Balança analítica de precisió <i>Mettler AE 260 DeltaRange</i>	1200 € / 15 anys vida útil	0,2 €/dia x 6 mesos (180 dies)	36€
Balança analítica <i>Mettler ME2002E</i>	500 € / 15 anys vida útil	0,10 €/dia x 6 mesos (180 dies)	18€
Centrifugador <i>Megafuge 10</i>	2000 € / 15 anys vida útil	0,40 €/dia x 6 mesos (180 dies)	72€
Pipetes electròniques	2x 450€ / 10 anys vida útil	0,25€/dia x 6 mesos (180 dies)	270€
<i>Autosampler ASX-520</i>	6000 € / 15 anys vida útil	1,10 €/dia x 6 mesos (180 dies)	198€
Espectròmetre de masses <i>ICP-MS</i>	60000 € / 20 anys vida útil	8,2 €/dia x 6 mesos (180 dies)	1476€
Ordinadors	2 ordinadors / 5 anys vida útil	0,35 €/dia x 6 mesos (180 dies)	63€
Material fungible			
Reactius utilitzats	12 reactius diferents	10 €/reactiu	120€
Material laboratori	-	-	350€
Impressió a color	2 documents x 148 pàg.	0,4 €/pàgina	118€
CD's	6 CD's	5 €/CD	30€
Enquadernació	2 documents	3 €/document	6€
Total costos directes			11904 €
Total costos indirectes (20% dels costos directes)			2380 €
Costos directes + costos indirectes			14284 €
21 % IVA			2999 €
TOTAL COSTOS PROJECTE			17283 €

Pressupost Seguiment Projecte			
Recursos humans	Unitat	Preu/Unitat	Total
Treball de redacció	2 persones x 25h	18 €/h	450 €
Treball de laboratori	1 persona x 20h	20 €/h	400 €
Dietes			
Alimentació a Flix	2 persones x 1 àpat	12 €/àpat	24 €
Desplaçaments			
Benzina fins a Flix	1 viatge (anar i tornar)	22 €/viatge	22 €
Peatges fins a Flix	1 viatge (anar i tornar)	15 €/viatge	15 €
Total costos directes			1011 €
Total costos indirectes (20% dels costos directes)			202 €
21 % IVA			255 €
TOTAL COSTOS SEGUIMENT			1468 €

Sumant doncs els costos totals del projecte, 17283€, amb els costos derivats del seguiment d'aquest, 1468€, s'obté un valor de **18751 €**. Els pressupostos referents als materials fungibles i materials inventariables poden observar-se en la següent taula 12.1.

Taula 12.1. Llistat de materials fungibles i material inventariable amb els respectius preus dels segons.

Materials fungibles	Materials inventariables
Reactius àcids (HCl 37% i HNO ₃ 65%) i solucions salines NaCl 1M i (NH ₄) ₂ SO ₄ 1M	Microones <i>Mars Xpress</i> (30000 €)
Reactius stocks del ICP-MS (Rinse, Stock U, Stock Hg, Stock REE, Stock Sc i Stock Rh)	Agitador <i>Intelli Mixer RM-2M</i> (716,50€)
Reactius digestió amb microones (HF 40%, HNO ₃ 65% i H ₃ BO ₃ 4%)	Balança analítica de precisió <i>Mettler AE 260 DeltaRange</i> resolució de 0,0001g (1195 €)
Provetes, vasos de precipitats i bosses de plàstic amb tancament zip	Balança analítica <i>Mettler ME2002E</i> resolució de 0,01g (500 €)
Tubs de tefló i tubs d'assaig	Centrifugador <i>Megafuge 10</i> (2000€)
Mà de Morter i espàtula	Pipetes electròniques de 20-200 µL i de 500-5000 µL (450€ cadascuna)
Xeringues de 10 MI i filtres de xeringa	Mostrejador del espectròmetre <i>Autosampler ASX-520</i> (6000€)
Puntes de plàstic	Espectròmetre de masses <i>ICP-MS (Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry)</i> (60000€)

Font: Fitxa tècnica respectiva de cada instrument i/o aparell

13. Càlcul de la petjada de carboni

La petjada de carboni s'ha calculat través de la Guia pràctica per al càlcul d'emissions de gasos amb efecte hivernacle (GEH) de l'Oficina Catalana del Canvi Climàtic (OCCC). Aquesta guia és utilitzada per diversos tipus d'organitzacions, entitats, grups d'investigació i molts altres col·lectius per tal de poder realitzar un càlcul estimat de les emissions de GEH derivades de les seves activitats, o bé de la reducció de les emissions que es pot donar si es realitza o s'implanta una mesura de mitigació.

Els gasos d'efecte hivernacle (GEH) fan referència als sis gasos que recull el Protocol de Kyoto (diòxid de carboni, metà, òxid de nitrogen, hidrofluorcarburs, perfluorcarburs i hexaclorur de sofre), el càlcul de les emissions d'aquests gasos s'unifica amb la unitat de kg diòxid de carboni equivalent (CO₂ eq).

S'han separat els càlculs de les emissions en els tres grups que comporten el major nombre d'emissions: el transport, el consum elèctric i el paper utilitzat. Els kg de carboni equivalents es calculen mitjançant factors d'equivalència entre les dades del present estudi i els factors d'emissió proporcionats per la fitxa tècnica de cada model d'automòbil, dels ordinadors, dels instruments de laboratori, de la il·luminació i del paper.

13.1. Emissions derivades del transport

Les emissions derivades de la mobilitat i transport estan comptabilitzades pel que fa el desplaçament a la planta Ercros de Flix així com els diferents desplaçaments a la Universitat Autònoma de Barcelona, amb un volum de 3 reunions setmanals en mitjana durant les 20 setmanes de duració del projecte. És important remarcar que els viatges realitzats a l'àmbit d'estudi a Flix s'han realitzat amb vehicles diferents als viatges setmanals a la universitat. Cal destacar que un dels membres del grup ha realitzat la meitat de viatges a la universitat amb bicicleta i per tant, la petjada ecològica d'aquest mitjà de transport és menyspreable en comparació a la que es deriva dels desplaçaments en cotxe, és per aquest motiu que no es veu representada en la següent taula 13.1.

Taula 13.1. Càlcul de les emissions derivades del transport integrant la visita a la zona d'estudi a Flix amb els viatges setmanals a la UAB en Kg CO₂eq.

Tipus de Transport	Combustible	Model del transport	Factor d'emissió (g CO ₂ /km)	Distància recorreguda (km)	Viatges realitzats	Emissions generades (Kg CO ₂ eq)
Automòbil	Dièsel	Alfa Romeo 159 (150 CV)	157	13	120	244,92
Automòbil	Dièsel	BMW S1 (143 CV)	119	4	20	9,52
Automòbil	Dièsel	Mitsubishi Montero (133 CV)	285	4	40	45,60
Automòbil	Dièsel	Volkswagen Touran (140 CV)	172	178	2	61,23
Automòbil	Gasolina	Peugeot 308 (120 CV)	159	178	2	56,60
TOTAL						417,87

Font: Els CV de cada model d'automòbil així com el factor d'emissió s'ha obtingut de la fitxa tècnica de cada vehicle facilitada a les respectives pàgines web de cada fabricant.

13.2. Emissions derivades del consum elèctric

En aquest apartat es desglossen els càlculs de les emissions globals derivades del consum elèctric tant pel que fa el consum dels instruments de laboratori usats com els ordinadors i la il·luminació.

Pel que fa el càlcul de les emissions de cada aparell de laboratori, s'ha consultat la seva potència en W en les fitxes tècniques proporcionades pels fabricants i aplicat un factor de conversió en el que intervenen les hores d'ús, per acabar expressant el càlcul en KWh. L'OCCC proporciona un factor d'emissió també anomenat *mix elèctric* que per l'últim any actualitzat, el 2015, és de 302 g CO₂/KWh. Per tant, aplicant el càlcul ponderat dels factors de conversió, s'obtenen les emissions generades pels instruments de laboratori en kg CO₂eq.

$$\frac{\text{Factor d'emissió} \left(\frac{\text{gCO}_2}{\text{KWh}} \right) \times h \text{ ús} \times W}{10^6} = \text{emissions en Kg CO}_2\text{eq}$$

Pel que fa el càlcul de les emissions elèctriques derivades de l'ús dels ordinadors s'ha consultat la potència en W de cada model i aplicat el mateix factor de conversió que pels instruments de laboratori.

Per últim, les emissions derivades del consum elèctric de la il·luminació, s'han realitzat en base a les hores de treball durant les quals s'han utilitzat en mitjana 4 fluorescents estàndards amb una potència de 36W cadascun, per tant, 144W totals de potència de il·luminació.

En la següent taula 13.2 doncs es representen les emissions conjuntes en Kg CO₂eq derivades de tots aquests components explicats en aquest apartat.

Taula 13.2. Càlcul de les emissions derivades del consum elèctric integrant els aparells i instruments emprats al llarg del projecte amb l'ús dels ordinadors i la il·luminació en Kg CO₂eq.

Instrument	Factor Emissió gCO ₂ /KWh	Hores d'ús	Potència (W)	Emissions de CO ₂ generades (kg CO ₂ eq)
Ordinador 1	302	240	90	6,52
Ordinador 2	302	240	102,84	7,45
Microones Mars Xpress	302	1	1800	0,54
Agitador Intelli Mixer RM-2M	302	48	12	0,17
Balança analítica de precisió Mettler AE 260 DeltaRange	302	4	6	0,0072
Balança analítica Mettler ME2002E	302	1	10	0,0030
Centrifugador Megafuge 10	302	0.5	1025	0,15
Autosampler ASX-520	302	6	110	0,20
ICP-MS (Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry)	302	6	1100	2,00
Il·luminació	302	264	144	11,48
TOTAL				28,52

Font: Guia pràctica per al càlcul d'emissions de gasos d'efecte hivernacle (GEH) de l'Oficina Catalana del Canvi Climàtic (OCCC) amb les dades del 2015.

13.3. Emissions derivades de la impressió

En última instància, es presenta en la taula 13.3 el càlcul de les emissions derivades de la impressió del present projecte. Per fer-ho, s'ha utilitzat el valor de factor d'emissió de Baena et al., 2016 i la quantitat de fulls correspon al nombre total de planes impreses en les dues còpies del treball.

Taula 13.3. Càlcul de les emissions derivades del paper emprat per imprimir el treball en kg CO₂eq.

Objecte	Factor d'emissió (gCO ₂ /fulls)	Quantitat de fulls	Emissions generades (kgCO ₂ eq)
Fulls	3	296	0.9

Font: Baena et al., 2016

Amb tot doncs, les emissions totals derivades tant del desplaçament, com del consum elèctric i la impressió en la realització d'aquest treball són de: 417,87 kg CO₂eq + 28,52 kg CO₂eq + 0,9 kg CO₂eq = **447 KgCO₂eq**.

Waste sludge as a resource of Rare Earth Elements in a phosphate industry

Esteve Font Coll, Xavier Méndez Camps, Jordi Garcia-Orellana*, Almudena Hierro Gutiérrez*, Cristina Palet Ballús*.

Department of Radiation Physics, Universitat Autònoma de Barcelona.

ABSTRACT

More than 23 thousand metric tons of waste sludges derived from the production of dicalcium phosphate (DCP) with hydrochloric acid (HCl) are discharged in a landfill in Spain. This waste contains meaningful Rare Earth Elements (REE) concentrations that are considered as a potential source of these minerals. The present study investigates the extraction of REE from waste sludges by using four different leaching methods to determinate the recovery yield of each method. These leaching methods consists on an acid solution of HCl 37%, an acid solution of HNO₃ 65%, a salt solution of NaCl 1M and a (NH₄)₂SO₄ solution 1M. There have been analysed four samples for each method; the samples were taken from the waste DCP output production in 2011, 2014, 2015, and 2016. A microwave digestion, using a *Mars Xpress* device, determined the global concentration of REE present in sludges. Once applied each leaching method, the composition and concentration of REE was determined by *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS)*. Yielded recovery with HNO₃ leaching method was about 49%; 17% with HCl and 2% with both salt solutions of NaCl and (NH₄)₂SO₄. Cerium, with 5800 ppm, represents about 87% of the total of REE concentrations, lanthanum (293 ppm) and neodymium (245 ppm) up to 4% and 3% respectively. There are considerable REE concentration on the sludges to consider the implementation of a REE recovery line inside the DCP production plant or either selling the sludges as a by-product enriched in REE.

Keywords

Phosphate dicalcium, Rare Earth Elements, phosphoric rock, recovery, HCl leaching, HNO₃ leaching, salt solutions leaching.

Nomenclatures

REE	Rare Earth Elements
REO	Rare Earth Oxides
LREE	Light Rare Earth Elements
HREE	Heavy Rare Earth Elements
DCP	Dicalcium Phosphate
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

1. Introduction

Currently, the fact that global resources are limited has been taking growing awareness in our society. The evidence of fossil fuel resources depleting has taken to the necessity of develop new clean technologies such as recycling and exploitation of industrial waste to reduce significantly the raw material consumption. For this reason, extending raw materials cycle life is a main objective to reach in the present and the near future generations enhancing concepts such as circular economy up to the point of the implementation of directives on this subject (Directive 2008/98/CE)

The Rare Earth Elements (REE) are a group of 17 chemically similar elements consisting of the lanthanides, Y and Sc, they are classified into LREE (Ce, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) and HREE (Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu). Their unique physical and chemical properties have made them essential nowadays (Lucas et al., 2015), especially in permanent magnets, batteries, catalysts and many other components used in clean technologies such as hybrid automotive, wind turbines, etc. Due to the importance of the REE, European Union has included them in the critical minerals category (Charalampides et al., 2015). These elements are getting over important especially when in 2009, China, who is the main exporter of REE with 97% of worlds REO production (Cara, 2013), decided to change their export policy by reducing a half the outputs of these elements. This fact coupled with growing demand, has led to an increase of the REE prices, as a result, there are developing new researches focused on founding alternative source of resources to solve the crisis situation.

This study presents an evaluation of the phosphate industry waste management solutions. This industry generates a by-product with REE traces derived from the

production of phosphate fertilizers as it is done in other chemical plants in other countries (Kulczycka et al., 2016). Phosphate industry use phosphoric rock as raw material, this rock generally contains 0.1-0.8% of rare earth oxides (REO) (Habashi, 1985). In this plant, the phosphoric rock used is from Morocco. Therefore, this work consists on a detailed investigation of rare earths recovery from waste sludges by using leaching methods. In fact, previous studies proved that leaching this kind of waste with acids and salt solutions should create favourable conditions for rare earths migration from the solid to the aqueous solution (Peelman et al., 2014).

This paper tries to exemplify that there are considerable benefits for phosphate industry using waste sludges as resource of REE to incentivise the global recovery of these elements and enhancing a circular economy industrial model such as Kalundborg industrial city (Branson, 2016; Victor, 2016; Gulipac, 2016). The main purpose of this paper is to determine the concentration and extraction viability of REE from the waste sludges derived of dicalcium phosphate production and set up a leaching method that may be introduced within the DCP plant (Monir et al., 1999; Rollat, 2016).

2. Materials and Methods

The present study focused in a phosphate industry situated in Spain. This plant produces dicalcium phosphate from attacking phosphoric rock with HCl, as a result, it is generated a waste sludge

Four samples of waste sludges belonging to 2011, 2014, 2015 and 2016 were analysed. Each sample has been done by replicate and results are shown as the average of replications. Previously to the leaching

methods application, each sludge sample was grinded with a pestle until got a powdered size, then dissolved by microwave digestion using a *Mars Xpress Microwave* device to determinate total REE concentrations in waste sludge and phosphoric rock too. About 0,2g of each powdered sample was placed in a microwave vessel for 15 minutes at 200°C with a mixture of 3ml HF 40% and 9ml HNO₃ 65% filled up to 25ml. Then, the second stage of microwave digestion consisted on a wash with H₃BO₃ 4% to eliminate HF traces.

Considering their feasibility to be developed industrially and the [Peelman et al., 2014](#) results, several leaching methods were selected. HCl 37% because phosphoric rock used in this phosphate dicalcium plant is attacked with HCl. HNO₃ 65% was also used because it is proved that is more efficient than HCl in REE leaching from phosphoric rock ([Peelman et al., 2014](#)); salt solutions of NaCl 1M and (NH₄)₂SO₄ 1M because they have a yield recovery of 40% and 80% respectively, on ion adsorbed clays like alumina-silicate ([Moldoveanu et al., 2013](#)). All leaching methods are easy-going to develop industrially.

For leaching methods, about 1g of each powdered sample was placed in Teflon tubes and filled up to 20ml of each leaching solution; HNO₃ 65%, HCl 37%, NaCl 1M and (NH₄)₂SO₄ 1M. Each solution was shook for 24h at 25°C, after that, they were centrifuged for 10 minutes with *Megafuge 10* device. Finally, each sample solution was separated from the solid phase.

All solutions obtained were filtered and analysed on *XSeries 2 ICP-MS* performed at Chemistry Department, Universitat Autònoma de Barcelona, Spain following the procedure develop by [Perkin Elmer, 2004](#).

3. Results and Discussion

3.1. REE total concentrations in phosphoric rock

Table 1: Total concentration (ppm) of lanthanides in phosphoric rock processed in 2014 and 2015.

Element	Phosphoric Rock 2014	Phosphoric Rock 2015
La	86	79
Ce	3743	3568
Pr	14	13
Nd	64	59
Sm	13	12
Eu	4	4
Gd	17	16
Tb	Trace	Trace
Dy	22	21
Ho	4	4
Er	12	12
Tm	2	2
Yb	13	12
Lu	2	2
Σ Average	3885	

As it is shown in Table 1, Ce, La and Nd are the major lanthanides with concentrations about 3600, 80, and 60 ppm respectively.

The rest of lanthanides concentrations; Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb and Lu, are under 25 ppm.

These results are similar to other sedimentary phosphoric rocks except Ce, which presents concentrations anomalously higher. Ce average concentrations present in phosphoric rocks from Morocco, Egypt and Tunisia are around 45 to 300 ppm (Al-Tyabat et al., 2015; Chen et al., 2015; Fakhry et al., 1998; Garnit et al., 2012; Ounis et al., 2008). This could mean that we have an hypothetical potential mine of phosphoric rock extremely enriched in Ce, similar to a sedimentary apatite phosphoric rock found in South Africa (Ogata et al., 2016).

3.2. REE total concentrations in waste sludges samples

Table 2 shows the lanthanides concentrations in waste sludge of each year sampled. As it is shown in the table 2, Ce is the major element of lanthanides in the waste sludge samples, with concentrations between 4000 and 8600 ppm depending on the analysed sample with a mean value of 5800 ppm. La and Nd ranged from 253 to 374 ppm and from 215 and 300 ppm, respectively. Concentrations of the rest of lanthanides; Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb and Lu, were below 100 ppm. The average concentrations of phosphoric rock are lower than the waste sludge concentrations, so there is about 170% of enrichment of REE in the DCP process in this plant. This enrichment could be explained due to during DCP manufacturing process, one part of phosphoric rock mass is been used to produce DCP. The rest of the rock together with REE are useless to fabricate DCP and remains in the by-product waste.

We can compare these results with REE concentrates in phosphogypsum, a similar waste sludge obtained in the acid phosphoric industry where H_2SO_4 is used as a reagent (Hammas-Nasri et al., 2016). The

concentrations of this residue are similar than results of this paper, except Ce, La and Nd with concentrations ranged between 35-50 ppm in phosphogypsum waste and concentrations below 10 ppm for the rest of lanthanides. As it is shown in table 2, Ce average concentration in DCP waste sludges is about 6700 ppm, so we have a potential resource about this lanthanide. Ce, La and Nd concentrations are particularly outstanding comparing to phosphogypsum waste. The main reason, which could explain this fact, is that using H_2SO_4 as a reagent, REE and especially Ce, La and Nd due to his abundance, could precipitate throughout the industrial process because H_2SO_4 complexing power is lower than chloral complexes formed when attacking phosphoric rock with HCl as a reagent. (Athwale et al., 2000; Mayanovic et al., 2002; Mayanovic et al., 2007; Niinistö, 1983).

Nowadays, Bayan Obo ore deposit is the largest REE resource (Fan et al., 2015). Table 3 shows REE contents of various types of minerals in the Bayan Obo. Ce, La and Nd are the major elements with concentrations between 900 and 32.000 ppm. Except Pr and Sm with concentration around 2000 and 14.000 ppm respectively, the rest of lanthanides contents are similar than DCP waste sludge, so the lanthanides concentrations in these sludges are significant to develop a REE extraction method industrially.

Table 2: Total concentration in ppm of lanthanides in waste sludge by averaged replications of each year sampled

Element	2011	2014	2015	2016
La	253	260	374	288
Ce	4008	8613	5264	5636
Pr	42	41	57	46
Nd	225	215	300	240
Sm	36	36	53	43
Eu	31	31	35	32
Gd	41	39	55	43
Tb	Trace	Trace	Trace	Trace
Dy	53	57	78	63
Ho	10	11	15	12
Er	31	36	48	38
Tm	4	5	7	5
Yb	26	35	47	38
Lu	4	5	7	5
Σ Average	6744			

Table 3: REE contents of various types of ores and carbonatite vein in *Bayan Obo* (ppm). **MFe**: Magnetite; **FFe**: Fluorite, Hematite, Bastnaesite, Monazite; **AeFe**: Aegirine, Magnetite; **RiFe**: Riebeckite, Magnetite; **DFe**: Dolomite, Magnetite **ST**: Silicate rock; **DT**: REE ore in dolomite. Heinrich (1980)

Element	MFe	FFe	AeFe	RiFe	DFe	ST	DT
La	2564	14093	11566	5483	8260	949	6826
Ce	7597	32347	27946	15705	21221	2531	14255
Pr	1145	3663	3342	2096	2753	324	1480
Nd	7231	10306	10736	6276	9556	847	4002
Sm	436	745	835	495	758	86	307
Eu	83	192	216	80	157	17	63
Gd	135	273	282	197	258	49	151
Tb	62	180	149	65	119	17	47
Dy	35	75	66	49	64	14	60
Ho	4	15	16	4	---	2	3
Er	8	23	24	6	---	---	---
Tm	---	---	---	---	---	---	---
Yb	3	8	7	2	---	2.4	2.1

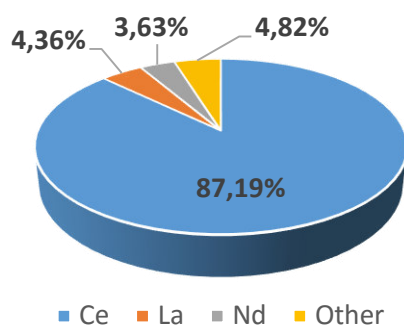


Figure 1: Global composition of lanthanides in waste sludge (%).

Figure 1 shows average distribution of lanthanides in waste sludge. Ce is the major element with 87% of global lanthanides; La and Nd represent 4% and 3% respectively. Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb and Lu, mean 5% remaining. Ce normally present higher concentrations in the main lanthanide ores, averaging the 50% of global REE distribution (Cara, 2013; Habashi, 1995).

It is known that Ce, La and Nd are the most abundant lanthanides in earth crust, with global average of 68, 32 and 38 ppm respectively. Rest of lanthanides concentrations are below 9 ppm (Haque et al., 2014). Comparing with the results showed in table 1, concentrations of rare earth elements in phosphoric rock are generally slightly higher. La and Nd, with 86 and 64 ppm respectively and the rest of lanthanides are among 2-22 ppm. Ce, as it was commented before, presents anomalous concentrations over 3500 ppm. Therefore, this phosphoric rock is enriched in REE concentrations regarding to average concentrations in earth crust.

3.3. Yield recovery of leaching methods

Results of the percentage of the yield recovery of each leaching method applied are summarized in figure 2. HNO₃ leaching method was the most efficient method reaching 49% of yield recovery regarding to total REE concentrations obtained with

microwave digestion. Extraction with HCl had a 17% of yield extraction. However both salt solutions leaching methods, NaCl 1M and (NH₄)₂SO₄ 1M, had only been able to extract Ce and Eu reaching a global recovery under 3%. These salt solutions have a yield recovery of 40% and 80% respectively, when extracting on ion-adsorbed clays. Therefore, we can assert that waste sludges do not have cation exchange capacity as ion-adsorbed clays have.

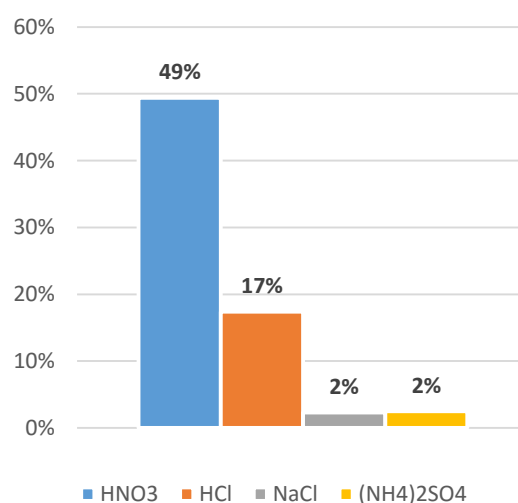


Figure 2: Yield recovery of each leaching method applied. (%)

The yield recovery of each lanthanide by method is shown in figure 3. Biggest differences are located in LREE where the extraction with HNO₃ approximately double the HCl leaching results. Instead, the maximum difference in HREE of both acids leaching methods are around 10 percentual points. This fact is related with the difference extractive capacity of the acids due to HCl tends to form chloral complexes more stable in HREE than in LREE. (Pickering, 1980).

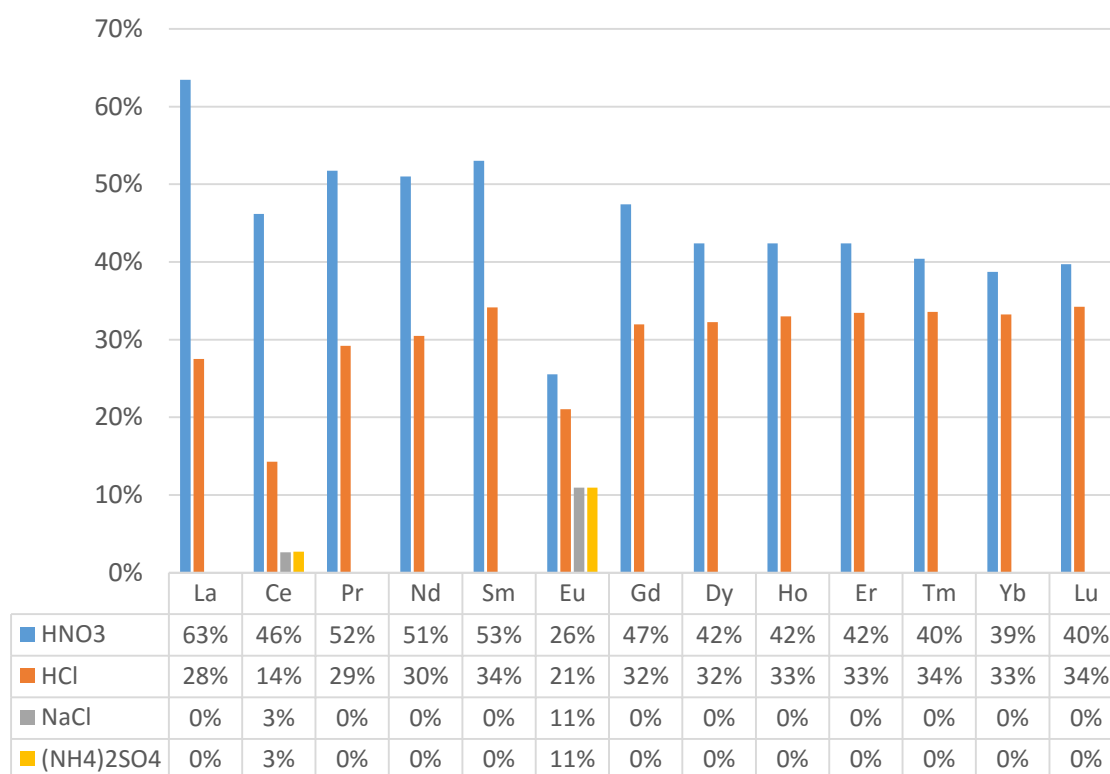


Figure 3: Yield recovery of each leaching method per lanthanide. (%)

3.4. Commercial use

In the wake of the obtained results, we have only focused on the viability of exploitation with acids leaching methods. It is shown in table 4, the tons per year that could be extracted by leaching with HNO₃ and HCl. Current annual 70000 DCP line production tons has been used as a reference value, this value means an annual derived by-product of 23100 waste sludges tons.

Considering the market price of REE in 2015, the gross benefit that could be obtained from selling REE extracted with HNO₃ and HCl leaching is quite meaningful, with 992745 \$/year and 514899 \$/year respectively, this means that gross benefit obtained with HNO₃ is about 500000 \$/year more than with HCl. As seen in table 4, the biggest differences between both methods are found in Ce extraction, where the value of leaching with HNO₃ is three times bigger than leaching with HCl,

this means a difference about 300000 \$/year.

It is also quite remarkable the case of Dy due to the market price of this lanthanide which ups to 350000 \$/metric ton. Dy obtained with HCl is about 20 ppm which is a concentration 42 times smaller than Ce concentration obtained with this leaching method, however, this lanthanide provide higher gross benefits.

It is needed to compare gross benefits could be obtained from leaching methods with the cost of storing the waste sludges in a landfill. Storing one ton of sludges costs about 5€, considering the waste annual production as a reference value, this goes up to 115000 €/year. This value is 4 times smaller than gross benefit could be obtained from selling REE from HCl leaching and 8 times smaller than gross benefit from HNO₃ leaching, considering dollar to euro exchange.

Table 4: Concentrations in tons per year of extracted lanthanides and price/tons and year by HNO₃ and HCl leaching regarding to total concentrations from microwave digestion. Concentrations correspond to the average of duplicates by year sampled. Prices Source: HEFA Rare Earth, data from 3/12/2015. nd: no data

	Microwave (ppm)	HNO ₃ (ppm)	t/year HNO ₃	\$/year HNO ₃	HCl (ppm)	t/year HCl	\$/year HCl	\$/t (2015)
La	294	186	4	30076	81	2	13098	7000
Ce	5880	2715	62	439015	840	19	135828	7000
Pr	47	24	0,6	47124	14	0,3	27489	85000
Nd	245	125	3	173250	75	1,7	103950	60000
Sm	42	22	0,5	3557	14	0,3	2263,8	7000
Eu	32	8	0,2	27720	7	0,2	24255	150000 (oxid)
Gd	45	21	0,5	26680,5	14	0,3	17787	55000
Dy	63	26	0,6	210210	20	0,5	161700	350000
Ho	12	5	0,1	nd	4	0,1	nd	nd
Er	38	16	0,4	35112	13	0,3	28528	95000
Tm	5	2	0,0	nd	2	0,0	nd	nd
Yb	36	14	0,3	nd	12	0,3	nd	nd
Lu	5	2	0,0	nd	2	0,0	nd	nd
Total	6744	3166	73	992745	1098	25	514899	

4. Conclusions

The present study was focused on the determination of REE concentrations presents on waste sludges derived from a DCP production plant, to determinate if they are meaningful to develop a feasibility extraction method of REE within the plant.

Main lanthanides present on sludges are Ce (87%), La (4%) and Nd (3%). Comparing total REE concentrations on these sludges, 6700 ppm approximately, with some examples of other similar phosphate industry processes and mineral ores around the world, it can be said that REE concentrations are meaningful to considerate the enforcement of a REE extraction system incorporated in the phosphate dicalcium line considering that 23100 metric tons of waste sludges are produced annually.

Current Ce concentrations on waste sludges, about 5800 ppm, are meaningful higher than any other by-product derived from phosphate industry. Therefore, Ce should be the focus of a hypothetical industrial exploitation speaking economically. There is a REE concentrations enrichment of 170% on waste sludges regarding the phosphoric rock.

The aim of this study was also determine the extraction viability of REE from sludges and to establish an efficient leaching method of lanthanides both economically and environmentally, to put into the manufacturing DCP process. HNO₃ leaching has been the most efficient extraction method chemically speaking, reaching a yield recovery of 49%. It follows HCl leaching which has reached a yield recovery of 17%. Both leaching salt solutions, NaCl 1M and (NH₄)₂SO₄ 1M,

have been unsatisfactory because they have only been able to extract Ce and Eu, reaching a global yield recovery below to 3%. Accordingly, it does not consider as a viable market options and salt solutions leaching methods are discarded as a hypothetically extractive ways inside de DCP line production.

Regarding to REE commercial market, considering the current market price of each lanthanide and the amount of waste sludges generated annually (23100 t). It can be said that gross profit derived from selling whole lanthanides obtained with HNO₃ leaching would be about 993000 \$/year while gross benefit from HCl leaching would be about 515000 \$/any.

References

- Al-Tyabat S. & Zhang P. "In-line extraction of REE from Dihydrate (DH) and HemiDihydrate (HDH) wet processes". *Hidrometallurgy*. Vol 153, p.30-37. 2015.
- Athawale Vilas D. & Nerkar Sareeta S. "Stabilty Constants of Complexes of Divalent and Rare Earth Metals with Substitued Salicylnals". *Monasthefte für Chemie*. Vol 131, p.267-276. 2000.
- Branson R. "Re-constructing kalundborg: the reality of bilateral symbiosis and other insights". *Journal of Cleaner Production*. Vol 112, p. 4344-4352. 2016.
- Cara G.M. "Desarrollo de un sistema modular de membranas líquidas para la separación y determinación de lantánidosutilizando el ácidodi(2-Exilhexil) fosfórico como transportador". 2013.
- Charalampides G., Konstantinos V., Baklavariadis A. & Benetis P. "Rare Earth Elements: Industrials Applications and Economic Dependency of Europe. *Procedia Economics and Finance*. Vol 24, p.126-135. 2015.
- Chen M. & Thomas G. "The potential for mining trace elements from phosphate rock". *Journal of Cleaner Production*. Vol 91, p. 337-346. 2015.
- European Commission. Directive 2008/98/CE on waste.
- Fakhry A. A., Eid K. A. & Mahdy A.A. "Distribution of REE in shales overlying the Abu Tabur phosphorite deposit, Western Desert, Egypt". *Journal of Alloys and Compounds*. Vol 275-277, p. 929-933. 1998
- Fan H., Yang K., Hu F., Liu S. & Wang K. "The giant Bayan Obo REE-Nb-Fe deposit, China: Controversy and ore génesis". *Geoscience Frontier*. Vol 7, p.335-344. 2015.
- Garnit H., Bouhlel S., Barca D. & Chtara C. "Application of LA-ICP-MS to sediment phosphatic particles from Tunisian phophorite depòsits; Insights from trace elements and REE into paleo-depositioal environments." *Chemie der Erde*. Vol 72, p. 127-139. 2012.
- Gulipac S. "Industrial Symbiosis: Building on a Kalundborg's waste management experience". *Renewable Energy Focus*. Vol 17.
- Habashi F. "The Recovery of the Lanthanides from Phosphate Rock". *J. Chem. Tech. Biotech*. Vol 35A, p.5-14. 1985.
- Hammam-Nasri I., Horchani-Naifer K., Férid M. & Barca D. "Rare Earth Concentration from phosphogypsum waste by two-step leaching method. *International Journal of Mineral Processing*. Vol 149, p.78-83. 2016.
- Haque N., Hughes A., Lim S. & Vernon C. "Rare Earth Elements: Overview of Mining, Mineralogy, Uses, Sustainability and Environmental Impact. 2014

- Kulczycka J., Kowalski Z., Smol M & Wirth H. "Evaluation of recovery of Rare Earth Elements from phosphogypsum waste – case study of WIZÓW Chemical Plant (Poland)". *Journal of Cleaner Production*. Vol 113, p. 345-354. 2016.
- Lucas J., Lucas P., Le Mercier T., Rollat A. & Davenport W. "Rare Earth: Science, Technology, Production and Use". Elsevier. 2015.
- Mayanovic Robert A., Jayanetti S., Anderson Alan J., Bassett William A. & Chou I. "The Structure of Yb³⁺ and Y³⁺ aquo ion and chloro complexes in hydrothermal solutions". *Goldschmidt Conference Abstracts*. 2002.
- Mayanovic Robert A., Jayanetti S., Anderson Alan J., Bassett William A. & Chou I. "On the formation and structure of rare-earth element complexes in aqueous solutions under hydrothermal conditions with new data on gadolinium aqua and chloro complexes". *Chemical Geology*. Vol 239, p. 266-283. Selected papers from 15th Goldschmidt Conference, Moscow. 2007.
- Moldoveanu G. A. and Papangelakis V. G. "Recovery of rare earth elements adsorbed on clay minerals: II. Leaching with ammonium sulfate," *Hydrometallurgy*, vol. 131–132, p.158-166. 2013.
- Monir A. & Nabawia M. "Recovery of lanthanides from Abu Taartur phosphate rock, Egypt. *Hydrometallurgy*. Vol 52, p. 199-206. 1999.
- Niinistö L. "Rare Earth Sulfates and Selenates". *Laboratory of Inorganic and Analytical Chemistry*. Helsinki University of Technology. 1983
- Ogata T., Narita H., Tanaka M., Hoshino M., Kon Y & Watanabe Y. "Selective recovery of heavy rare earth elements from apatite with an adsorbent bearing immobilized tridentate amido ligands". *Separation and Purification Technology*. Vol 159, p. 157-160. 2016.
- Ounis A., Kocsis L., Chaabani F. & Pfeifer H. "Rare earth elements and stable isotope geochemistry $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ of phosphorite deposits in the Gafsa Basin, Tunisia". *Paleogeography, Paleoclimatology, Paleocology*. Vol 268, p.1-18. 2008
- Peelman S., H. I. Sun Z., Siestma J. & Yang Y. "Leaching of Rare Earth Elements: Past and Present" *First European Rare Earth Resources Conference (ERES2014)*. 2014.
- Perkin Elmer. *The 30-Minute Guide to ICP-MS*. 2004.
- Pickering W.F. "Química analítica moderna". Ed. Reverté. Universidad de Newcastle New South Wales, Australia. 1980.
- Rollat A. "Recovery of Rare Earths from Wet-Process Phosphoric Acid, the Solvay experience". *Procedia Engineering*. Vol 138, p.273-280. 2016.
- Victor V.S. "Kalundborg Symbiosis: fostering progressive innovation in environmental networks" *Journal of Cleaner Production*. Vol 118, p. 65-77.

15. Annex

15.1. Entrevista tècnic químic i cap de planta de DCP d'Ercros

BLOC DE PRODUCCIÓ QUÍMICA

1) Per què es va muntar la fàbrica aquí, en aquesta localització?

- Perquè aquí hi arribava el ferrocarril
- Perquè gràcies als meandres del riu i a la desviació que s'havia fet de l'aigua, s'havia generat un salt amb el que es podia aprofitar l'energia potencial de l'aigua per obtenir energia hidroelèctrica amb la qual s'abastia tota la planta quasi bé. Ara en l'actualitat, l'energia prové de la línia d'alta tensió i es genera l'electricitat a la central nuclear d'Ascó).

2) Quins són els inputs anuals de roca fosfòrica i altres matèries primeres que necessita la planta de DCP per realitzar la seva producció?

105.000t de fosforita; 2t de HCl (35% riquesa) per cada tona de DCP produïda; $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 70kg per tona de DCP; 0,5t de CaCO_3 per tona de DCP

3) Quina quantitat de producte (fosfat bicàlcic) es produeix anualment?

Actualment es produeixen 70.000t/any de DCP, però la planta pot arribar a tenir una producció de 90.000 tones anuals.

4) Quin és el destí final del producte?

La línia de producció de DCP produeix en règim de màquila per *Timab Ibèrica SL* una corporació francesa que proporciona la matèria primera que s'utilitza a Flix, provinent del Marroc.

5) D'on s'extrau la matèria primera?

S'extrau d'un jaciment de roca fosfòrica al Marroc, on es sotmet a un procés de rentat i garbellat fins obtenir la granulometria adient ($<25\mu\text{m}$). Seguidament es transporta amb vaixell fins el port de Tarragona, i des d'allà es desplacen un volum de 4 trens setmanals fins les instal·lacions d'Ercros. El preu de la roca fosfòrica en l'actualitat oscil·la entre els 200 i 500 € per tona.

6) Quantes persones treballen en aquesta línia de producció?

En total 22, dividides en 5 torns. 3 persones controlen tot el procés des de la sala d'ordinadors, hi ha una quarta persona de suport i el tècnic i responsable de la planta.

BLOC FANGS RESIDUALS

1) Com es desplacen i transporten els residus generats fins el seu lloc d'emmagatzemat?

Mitjançant camions que realitzen els 5km de recorregut fins el Racó de la Pubilla.

2) Quantes tones de residus es generen al cap de l'any derivats de la producció de fosfat bicàlcic?

Al voltant d'unes 25.000t anuals

3) Existeix alguna altre empresa que es faci càrrec dels residus generats o els compri?

No

4) Hi ha una diferenciació de residus?

Sí, al sortir de la línia de producció es fa un rentat amb aigua per eliminar traces d'àcids i es condueix la línia de fangs a l'estació EDAR que hi ha dins de les instal·lacions on hi ha una separació de fases líquid-sòlid.

5) Un cop abocats, es mesura la radioactivitat natural dels residus?

Sí amb un detector Geiger, la dosi efectiva, 200 μ Sv, es troba molt per sota dels límits legals pels treballadors que és de 6mSv, per tant, no hi ha perill per la salut i de fet, es mesura sense estar exigint per llei pel tipus de residu que són.

15.2. Entrevista tècnic medi ambient Ercros

BLOC EMMAGATZEMAT DE RESIDUS

1) Hi ha un control dels possibles afloraments de residus aquosos al Racó de la Pubilla?

Sí, existeix un sistema de recollida de les lixiviacions que es produeixen de forma espontània a l'abocador amb un sistema de pous i tubs corbats (heliflex). Aquesta recollida dels lixiviats es porten de nou amb camions cap a la planta per tornar a circular per la EDAR i poder abocar-les després al riu un cop compleixin els requisits de contaminació d'àcids màxima permesa establerts.

Això es realitza en base el decret 1/1997 que contempla aquest tipus de residus com a residus industrials no perillosos de classe 2 i preveu el sistema de recollida de lixiviacions.

2) Quin control es realitza sobre els residus emmagatzemats?

Mensualment, trimestralment i anualment es fan controls al abocador per garantir que les terrasses segellades segueixen en bon funcionament, és a dir, sense esclotxes i manteniment anual per veure la radiació ambiental. A més mensualment hi ha un control de l'aigua freàtica a través de 6 piezòmetres situats estratègicament.

3) Cada quant i en quines circumstàncies es segellen els residus abocats?

L'abocador està format per un sistema de fases, en l'actualitat la fase 1 està totalment acabada i segellada. La fase 2 de l'abocador és la que ara mateix s'està omplint i té una esperança de vida útil d'uns 20 anys aproximadament (depèn de la producció anual de DCP). Les terrasses de la fase es segellen de la següent manera: en la part més profunda es col·loca una làmina impermeable, acompanyada d'un geotèxtil. Seguidament es deposita el residu, sobre ell es col·loquen 30 cm d'argiles compactades (que han de superar favorablement les proves de compactació), per sobre una capa de graves d'uns 30cm, una capa més amunt és col·loquen terres de replantació; i finalment, a la part més superficial, es planten espècies herbàcies autòctones de manera que el residu que soterrat a 1m de profunditat aproximadament.

4) Es realitzarà o s'ha realitzat una avaluació ambiental sobre l'activitat d'emmagatzematge?

Després dels 20 anys de vida útil de la fase 2 hi haurà 30 anys de control dels residus i controls mensuals de la qualitat de l'aigua freàtica.

5) Quin cost té l'abocament i control d'aquests residus?

El cost aproximat és de 5€ per tona de residu emmagatzemat

6) Quantes tones aproximadament hi ha abocades al Racó de la Pubilla? (considerant les terrasses ja segellades)

NS/N

