

Extracción de tierras raras (REE) e ytrio mediante diferentes corrientes de residuos mineros

Carlos R. Cánovas (*), Fernando Hervás, María Dolores Basallote, Ricardo Millán-Becerro, Francisco Macías

Departamento de Ciencias de la Tierra & Centro de Investigación en Recursos Naturales, Salud y Medioambiente. Universidad de Huelva. Campus 'El Carmen' s/n, 21071, Huelva (España)

* corresponding author: carlos.ruiz@dct.uhu.es

Palabras Clave: Lantánidos, Valorización de residuos, Minería sostenible, Economía circular. **Keywords:** Lanthanides, Waste valorization, Sustainable mining, Circular economy.

INTRODUCCIÓN

Aunque las materias primas son esenciales para el desarrollo económico de los países miembros de la Unión Europea, existe escasez de algunas de estas materias primas debido al agotamiento o inexistencia de depósitos minerales. Este es el caso de las tierras raras (REE) e Y que poseen una gran importancia por su utilización en aplicaciones tecnológicas. Por ello, desde la Unión Europea se fomenta en los últimos años la búsqueda de fuentes secundarias de REE e Y. Una de estas fuentes podría ser el fosfoyeso (PG), un subproducto de la producción de fertilizantes fosfatados, que posee un elevado contenido de estos elementos. Por lo tanto, la extracción de REE e Y de este subproducto podría ser una solución ambiental y económica al problema. La extracción de REE e Y del fosfoyeso ha sido explorada mediante métodos hidrometalúrgicos y biometalúrgicos, siendo la extracción con ácidos comerciales la opción más estudiada (Cánovas et al., 2019). Sin embargo, el uso de ácidos comerciales tiene un impacto económico y ambiental en el proceso de extracción, por lo que se necesitan métodos ambientalmente más sostenibles. Este estudio explora la extracción de REE e Y de PG, sustituyendo los ácidos comerciales por la acción sinérgica de drenaje ácido de minas (AMD) y residuos ricos en pirita.

METODOLOGÍA

Se tomaron muestras de fosfoyeso y residuos de pirita en la balsa de fosfoyesos de Huelva y en las minas cercanas de Tharsis (aprox. 54 km). La composición química de las muestras fue determinada mediante ICP-OES e ICP-MS tras digestión con mezcla de ácidos (HNO_3 , HF y HCl). Además, se tomaron 25 L de muestra del AMD rico en REE procedente de Mina Poderosa (aprox. 74 km). Posteriormente se realizaron experimentos de extracción en un agitador-incubador usando diferentes relaciones S:L (1:2.5, 1:5 y 1:10), composición mineral (25 % py-75 % PG, 50 % py-50 % PG y 75 % py-25 % PG), temperatura (20, 40 y 60 °C) y tiempo de contacto (2, 4, 6 y 8 h). Las muestras líquidas fueron filtradas a 0,45 μm y aciduladas con HNO_3 para su posterior análisis por ICP-OES e ICP-MS.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Tabla 1 muestra la concentración de algunos elementos en los materiales utilizados para la extracción. El AMD de Mina Poderosa se caracteriza por su acidez (pH 1,98) y elevadas concentraciones de metales disueltos, entre ellos REE e Y (9,6 ppm). El fosfoyeso utilizado se compone aproximadamente de un 96 % de yeso y cantidades menores de fosfatos, aluminosilicatos, y otras fases minoritarias, lo que explica las elevadas concentraciones de S, Al y P. Su contenido en REE e Y es de 282 ppm. Los residuos mineros se componen mayoritariamente por pirita, cuya oxidación sirve como fuente de acidez en las extracciones, y aluminosilicatos, lo que explica las elevadas concentraciones de Fe, S y Al. Los resultados de los experimentos evidenciaron una mayor extracción de REE e Y (REY) a mayor temperatura, con valores comprendidos entre 10-40 % a 20 °C, 11-43 % a 13-45 °C, aunque se observan procesos de reprecipitación de REY a mayor temperatura, especialmente con las menores ratios S:L. De igual modo, a mayor ratio S:L se observó una mayor extracción de REY para cada temperatura estudiada. La Figura 1a ejemplifica, en el caso de la extracción a 60 °C y la ratio 1:10, como afecta la composición mineralógica y el tiempo de contacto en la eficiencia de extracción de REY. Como se observa, un aumento en la proporción de pirita disminuye la capacidad de extracción. Aunque la acidez liberada es mayor con el aumento de pirita, no se observa un aumento en la extracción de REY.

	Al ppm	As ppm	Fe ppm	P ppm	S ppm	REE ppm	Y ppm
AMD	467	3.8	1990	1.0	2696	8.0	1.6
Fosfoyeso	5611	0.45	375	2900	17350	170	112
Residuo Minero	23100	2679.2	250500	78	12000	57	8.8

Tabla 1. Concentración de algunos elementos de interés en los diferentes materiales usados para la extracción de REE e Y (i.e., AMD de Mina Poderosa, residuos piríticos de Tharsis y fosfoyesos de la balsa de Huelva).

De igual modo, se observa un descenso en la extracción de REY con el tiempo, debido a procesos de reprecipitación mineral. En este sentido, para determinar la afinidad de las REY por un determinado mineral se estudió la correlación entre la concentración de REY y otros elementos en las extracciones. Algunos autores consideran que las REY están asociadas a fosfatos, fluoruros, óxidos e incluso incorporadas en la estructura del yeso (Shivaramaiah et al., 2016). Sin embargo, no se observó una buena correlación con ningún elemento en particular, y únicamente en el caso del P (Fig. 1b) y Si siguen una evolución similar en las extracciones, excepto para un grupo de muestras correspondientes a la ratio 1:2,5. Esto sugiere que, aunque parte de las REY pueden estar asociadas a fosfatos incluidos como minerales minoritarios en el fosfoyeso, también deben estar alojados en minerales más resistentes en condiciones ácidas y por tanto un estudio mineralógico de alta resolución es necesario para optimizar el proceso de extracción de REY usando estos materiales. En este sentido, la capacidad de extracción usando residuos mineros como fuente de acidez (<45 %) fue sensiblemente inferior a la obtenida usando ácidos comerciales (50-80 %), lo que podría estar relacionado con la acidez; mientras que el pH en las disoluciones de ácidos comerciales suele ser entre -1 y 1, el obtenido usando estos residuos osciló entre 1,1 y 1,9.

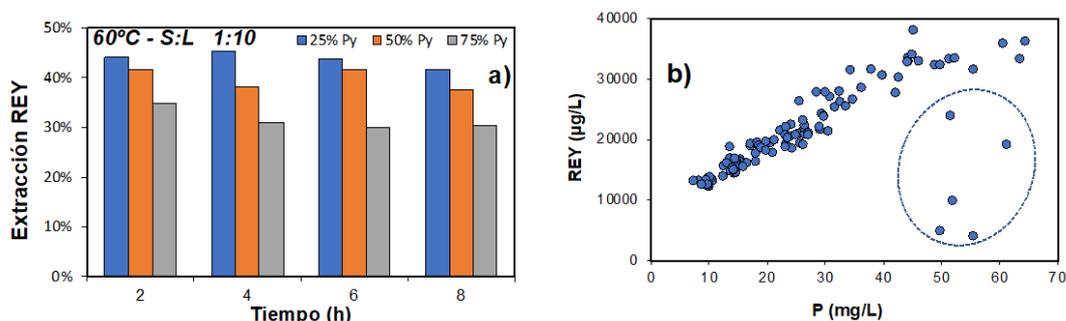


Fig 1. a) Extracción de REE e Y (REY) en función del tiempo a 60 °C y una relación S:L 1:10; b) relación entre la concentración de REY y P en todos los experimentos.

CONCLUSIONES

Este estudio explora la posibilidad de extraer REE e Y del fosfoyeso a partir de la acidez generada por residuos mineros y AMD, usando diferentes ratios S:L, tiempo de contacto, temperatura y proporción de pirita/PG. Los resultados muestran una capacidad de extracción inferior (<45 %) a la obtenida usando ácidos comerciales (50-80 %), sin embargo, el uso de AMD enriquecido en REY (aprox. 9 mg/L) proporciona soluciones enriquecidas en REY, con valores máximos de 38 mg/L que podrían ser separados selectivamente. Los resultados evidencian una mayor extracción usando elevadas ratios S:L, menores tiempos de contacto y mayor proporción de fosfoyeso.

AGRADECIMIENTOS

Este estudio ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades a través del proyecto “Valorización de residuos de la industria fertilizante como fuente de tierras raras e ytrio (RTI2018-101276-J-I00)”.

REFERENCIAS

- Cánovas, C.R., Chapron, S., Arrachart, G., Pellet-Rostaing, S. (2019): Leaching of rare earth elements (REEs) and impurities from phosphogypsum: a preliminary insight for further recovery of critical raw materials. *J. Clean. Prod.*, **219**, 225-235.
- Shivaramaiah, R., Lee, W., Navrotsky, A., Yu, D., Kim, P., Wu, H., Hu, Z., Riman, R., Anderko, A. (2016): Location and stability of europium in calcium sulfate and its relevance to rare earth recovery from phosphogypsum waste. *Am. Mineral.*, **101**, 1854-1861.