

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AGROINDUSTRIA

**RECUPERACIÓN DE ÓXIDO DE LANTANO DEL CATALIZADOR
AGOTADO DE LA UNIDAD DE CRAQUEO CATALÍTICO FLUIDIZADO
(FCC)**

PROYECTO PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE INGENIERO QUÍMICO

HUGO JAVIER SÁNCHEZ MORENO

DIRECTOR: ING. ERNESTO DE LA TORRE CHAUVIN, PHD.

Quito, Mayo de 2017

© Escuela Politécnica Nacional (2017)
Reservados todos los derechos de reproducción

DECLARACIÓN

Yo, Hugo Javier Sánchez Moreno, declaro que el trabajo aquí descrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y, que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

La Escuela Politécnica Nacional puede hacer uso de los derechos correspondientes a este trabajo, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su Reglamento y por la normativa institucional vigente.

Hugo Javier Sánchez Moreno

CERTIFICACIÓN

Certifico que el presente trabajo fue desarrollado por Hugo Javier Sánchez Moreno, bajo mi supervisión.

Ing. Ernesto de la Torre Chauvin, PhD.

DIRECTOR DE PROYECTO

AUSPICIO

La presente investigación contó con el auspicio financiero del proyecto (PIS 039-12), que se ejecutó en el Departamento de Metalurgia Extractiva.

AGRADECIMIENTO

Primeramente, quiero dar gracias a Dios y a la madre Dolorosa, que han sabido guiarme, protegerme e iluminarme en este largo y difícil camino, a mis padres, Hugo y Cecilia, que son mi fuerza, mi alegría, mi apoyo y me han enseñado grandes valores como es el del respeto y la perseverancia. Gracias por ser incondicionales en mi vida, por confiar en mí, los quiero infinitamente y por quienes lucharé toda mi vida. A mi hermano Cristian con quien siempre nos apoyamos de manera incondicional y siempre ha confiado en mí, este logro es para ustedes.

A toda mi familia, a mis tías Piedad y Georgina gracias siempre por el apoyo y los consejos, a mis tíos en especial (mis tíos Walter y Joel que sé que me quieren mucho y me han apoyado en momentos duros), a mis primos, principalmente al Miki, al Israel y al Alexino, que más que primos son mis hermanos, gracias por siempre poder contar con ustedes, este logro es de todos.

Gracias a los Ing. Ernesto de la Torre y Alicia Guevara por dejarme entrar en la familia Demex, por brindarme su apoyo, confianza y por las enseñanzas en este largo trayecto en nuestra Escuela Politécnica Nacional, son unas personas excepcionales y siempre estarán en mi corazón.

Gracias a mis amigos, mis panas Sebastián (Calamaro), David Quiroga (gato), Meza, Gustavo (a gu gu), Guayasamin (gallito), German (Pastel), Luis (Rashu), Sebas (Hachi), Raqueliña quienes siempre han estado ahí para las farras, el deporte y los estudios, y a todos los loco pacheco y los panas del volley con los que ha sido tan chévere jugar esos campeonatos y han alegrado mi estadía en la poli. También gracias a mis panas del old entre ellos yanza, pullitas y chalin con los que se hacía amenos los jueves y a todos los demás amigos por la amistad brindada y ser acolites en todo.

Gracias a las personas del Demex, Señor Verito, Paulicita, Inge Eddy, la Inge Eve, Dianita, Don Kleverin, y Wolverin que siempre me ayudaron en el desarrollo de mi proyecto.

Gracias totales, esto sólo es el comienzo.....

DEDICATORIA

A mis padres, mi hermano, que nos hemos mantenido unidos con la ayuda de Dios

INDICE DE CONTENIDO

RESUMEN		xi
INTRODUCCIÓN		xiii
1	REVISION BIBLIOGRÁFICA	1
1.1	Técnicas de recuperación de tierras raras	1
1.1.1	Lantánidos o tierras raras	1
1.1.2	Características físicas y químicas de las tierras raras	2
1.1.2.1	Estados de oxidación	2
1.1.2.2	Propiedades magnéticas	3
1.1.2.3	Estado natural y separación	3
1.1.2.4	Ligantes de oxígeno	3
1.1.2.5	Ligantes de nitrógeno	3
1.1.2.6	Lantano	4
1.1.3	Aplicación de tierras raras	5
1.1.3.1	Aplicación del lantano en la industria	8
1.1.4	Procesos de recuperación de tierras raras	8
1.1.4.1	Proceso de obtención de lantano	10
1.1.4.2	Lixiviación	14
1.1.4.3	Extracción por solventes	15
1.1.4.4	Precipitación con ácido oxálico	17
1.1.4.5	Disolución con líquidos iónicos	18
1.2	Reciclaje de catalizadores	19
1.2.1	Los catalizadores	19
1.2.2	Importancia y tipos de catalizadores	20
1.2.2.1	Arcillas acidificadas	20
1.2.2.2	Zeolitas	21
1.2.3	Alternativas de reciclaje para los catalizadores agotados	22
1.2.3.1	Adición puzalónica para hormigón y mortero	24
1.2.3.2	Sintetización de materiales zeolíticos	25
1.3	Recuperación de metales de catalizadores	26
1.3.1	Procesos hidrometalúrgicos	27
1.3.1.1	Hidrólisis	29
1.3.1.2	Intercambio iónico	29
1.3.1.3	Flotación iónica	30
1.3.1.4	Adsorción con carbón activado	31

2	PARTE EXPERIMENTAL	32
2.1	Caracterización física, química y mineralógica del catalizador agotado del FCC de la Refinería de Esmeraldas.	34
2.1.1	Caracterización física del catalizador agotado	34
2.1.1.1	Análisis granulométrico	34
2.1.1.2	Densidad aparente del catalizador agotado	35
2.1.1.3	Densidad real del catalizador agotado	35
2.1.2	Caracterización química del catalizador agotado	35
2.1.2.1	Determinación de la composición química semicuantitativa del catalizador agotado mediante microscopía electrónica de barrido (MEB)	35
2.1.2.2	Determinación de la composición química elemental del catalizador agotado	36
2.1.3	Caracterización mineralógica del catalizador agotado	36
2.2	Evaluación del proceso de lixiviación ácida para la recuperación de lantano del catalizador agotado de FCC.	36
2.2.1	Influencia del agente lixivante	36
2.2.2	Lixiviación ácida a diferentes concentraciones	38
2.2.2	Análisis de influencia del porcentaje de sólidos en la lixiviación de catalizador agotado	39
2.2.2	Establecimiento del mejor tiempo de lixiviación utilizando ácido clorhídrico	40
2.3	Evaluación del proceso de purificación de soluciones lixiviadas por medio de extracción de solventes y precipitación con ácido oxálico	40
2.3.1	Ensayos de extracción por solventes	40
2.3.2	Purificación de la fase orgánica a través del proceso <i>scrubbing</i>	41
2.3.3	Proceso de re-extracción de lantano	42
2.3.4	Proceso de precipitación	42
2.3.2	Calcinación del precipitado	42
2.4	Selección de la mejor alternativa técnico económica para la recuperación de óxido de lantano a partir del catalizador agotado de la unidad de craqueo catalítico fluidizado (FCC)	43
3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	44
3.1	Resultados de la caracterización física, química y mineralógica del catalizador agotado de FCC de la Refinería de Esmeraldas	44
3.1.1	Resultados de la caracterización física del catalizador agotado de FCC	44
3.1.1.1	Análisis granulométrico, densidad real y aparente del	

	catalizador agotado FCC.	44
3.1.2	Resultados de la caracterización química del catalizador agotado de FCC.	46
3.1.2.1	Análisis de la composición química del catalizador agotado mediante microscopía electrónica de barrido con analizador de rayos x	46
3.1.3	Resultados de la caracterización mineralógica del catalizador agotado de FCC	48
3.2	Evaluación del proceso de lixiviación ácida para la recuperación de lantano de catalizador agotado de FCC	49
3.2.1	Ensayos de lixiviación	49
3.2.1.1	Influencia del agente lixivante	49
3.2.1.2	Lixiviación ácida a diferentes concentraciones	52
3.2.1.3	Análisis de incidencia de porcentaje de sólidos en la lixiviación de catalizador agotado	53
3.2.1.4	Establecimiento del mejor tiempo de lixiviación utilizando ácido clorhídrico	54
3.3	Evaluación del proceso de purificación de soluciones lixiviadas por medio de extracción de solventes y precipitación con ácido oxálico	55
3.3.1	Proceso de extracción con solventes	55
3.3.1.1	Influencia del agente extractante y el solvente orgánico	56
3.3.1.2	Influencia de la concentración del agente extractante	58
3.3.2	Proceso de <i>scrubbing</i> o purificación de la fase orgánica	59
3.3.3	Proceso de re-extracción	60
3.3.4	Evaluación del proceso de precipitación de lantano con ácido oxálico	61
3.3.4.1	Precipitación de lantano con ácido oxálico	61
3.4	Resultados de la selección de la mejor alternativa técnico económica para la mejor recuperación de óxido de lantano a partir del catalizador agotado de la unidad de craqueo catalítico fluidizado (FCC).	63
3.4.1	Descripción del proceso	63
3.4.2	Balance de masa	66
3.4.2.1	Lixiviación	66
3.4.2.2	Filtración	67
3.4.2.3	Extracción por solventes	68
3.4.2.4	Re - extracción	69
3.4.2.5	Precipitación de lantano con ácido oxálico	69
3.4.2.2	Filtración	69
3.4.3	Selección de equipos	78
3.4.3.1	Características de los tanques agitados	78
3.4.3.2	Diagrama Layout de la planta	82

3.4.4	Balance de energía	84
3.4.5	Estudio del análisis económico del proceso	84
3.4.5.1	Inversión	85
3.4.5.2	Costos variables	86
3.4.5.3	Costos fijos	87
3.4.5.4	Depreciación	88
3.4.5.5	Ingresos	89
3.4.5.6	Flujo de fondos	89
4	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	92
4.1	Conclusiones	92
4.2	Recomendaciones	93
5	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	95
	ANEXOS	105

ÍNDICE DE TABLAS

		PÁGINA
Tabla 1.1	Porcentaje de contenido de lantánidos en sus minerales principales	2
Tabla 1.2.	Métodos de separación de los metales de tierras raras	10
Tabla 2.1.	Condiciones de trabajo en los ensayos de lixiviación del catalizador agotado	38
Tabla 2.2.	Condiciones empleadas en las pruebas de lixiviación del catalizador agotado usando ácido clorhídrico.	39
Tabla 2.3.	Condiciones empleadas en las pruebas de lixiviación del catalizador agotado utilizando ácido clorhídrico y modificando el porcentaje de sólidos.	39
Tabla 2.4.	Condiciones empleadas en las pruebas de extracción por solventes usando como agente extractante DEPHA.	41
Tabla 2.5.	Condiciones utilizadas en las pruebas de re – extracción usando como agente purificador ácido clorhídrico.	42
Tabla 3.1.	Resultados de la densidad real, granulometría y densidad aparente del catalizado agotado	45
Tabla 3.2.	Resultados de la granulometría realizada al catalizador agotado	45
Tabla 3.3.	Resultados de la composición elemental del catalizador agotado.	47
Tabla 3.4.	Composición mineralógica presente en el catalizador agotado	49
Tabla 3.5.	Lista de equipos	78
Tabla 3.6	Especificaciones del tanque de lixiviación	79
Tabla 3.7.	Especificaciones del sistema de agitación en el proceso de lixiviación	79

Tabla 3.8.	Especificaciones del tanque de extracción por solventes	79
Tabla 3.9.	Especificaciones del sistema de agitación en el proceso de extracción por solventes	80
Tabla 3.10.	Especificaciones del tanque de purificación	80
Tabla 3.11.	Especificaciones del sistema de agitación de un sistema purificación	81
Tabla 3.12.	Especificaciones del tanque de re-extracción	81
Tabla 3.13.	Especificaciones del sistema de agitación en el proceso de re-extracción	81
Tabla 3.14.	Especificaciones del tanque de precipitación.	82
Tabla 3.15.	Especificaciones del sistema de agitación en el proceso de precipitación.	82
Tabla 3.16.	Balace de energía para una planta de recuperación de óxido de lantano del catalizador agotado	84
Tabla 3.17.	Inversión de reactivos para arranque	85
Tabla 3.18.	Inversión en maquinaria	86
Tabla 3.19.	Inversión requerida para arrancar el proyecto	86
Tabla 3.20.	Costos variables en los servicios industriales	87
Tabla 3.21.	Costos variables	87
Tabla 3.22.	Costos fijos del proyecto	88
Tabla 3.23.	Costos fijos totales del proceso	88
Tabla 3.24.	Depreciación	88

Tabla 3.25.	Ingresos por la venta de los productos logrados	89
Tabla 3.26.	Flujo de fondos de la implementación de la planta	90
Tabla 3.27.	Indicadores económicos del proyecto	91
Tabla AI.1.	Análisis granulométrico del catalizador agotado	105
Tabla AI.2.	Datos para el cálculo de la densidad real	107
Tabla AI.3.	Composición química del catalizador agotado FCC	109
Tabla AII.1.	Balance metalúrgico de lixiviación química del catalizador agotado usando ácido clorhídrico 3 M y 20 % sólidos.	110
Tabla AII.2.	Balance metalúrgico de lixiviación química del catalizador agotado usando ácido clorhídrico 3 M, 10 % sólidos y 18 horas	113
Tabla AII.3.	Balance metalúrgico de lixiviación química del catalizador agotado usando ácido sulfúrico 3 M, 10 % sólidos y 24 horas	114
Tabla AII.4.	Balance metalúrgico de lixiviación química del catalizador agotado usando ácido sulfúrico 1 M, 10 % sólidos y 24 horas	115
Tabla AII.5.	Balance metalúrgico de lixiviación química del catalizador agotado usando ácido nítrico 1 M, 10 % sólidos y 24 horas	116
Tabla AII.6.	Balance metalúrgico de lixiviación química del catalizador agotado usando ácido clorhídrico 2 M, 10 % sólidos y 24 horas	117
Tabla AII.7.	Balance metalúrgico de lixiviación química del catalizador agotado usando ácido clorhídrico 1 M, 10 % sólidos y 24 horas	118
Tabla AII.8.	Balance metalúrgico de lixiviación química del catalizador agotado usando ácido sulfúrico 2 M, 10 % sólidos y 24 horas	119
Tabla AII.9.	Balance metalúrgico de lixiviación química del catalizador agotado usando ácido nítrico 2 M, 10 % sólidos y 24 horas	120

Tabla AII.10. Balance metalúrgico de lixiviación química del catalizador agotado usando ácido clorhídrico 4 M, 10 % sólidos y 24 horas	121
Tabla AII.11. Balance metalúrgico de lixiviación química del catalizador agotado usando ácido clorhídrico 0,5 M, 10 % sólidos y 24 horas	122
Tabla AII.12. Balance metalúrgico de lixiviación química del catalizador agotado usando ácido clorhídrico 6 M, 10 % sólidos y 24 horas	123
Tabla AII.13. Balance metalúrgico de lixiviación química del catalizador agotado usando ácido clorhídrico 3 M, 10 % sólidos y 24 horas	124
Tabla AII.14. Balance metalúrgico de lixiviación química del catalizador agotado usando ácido clorhídrico 3 M, 40 % sólidos y 24 horas	125
Tabla AII.15. Balance metalúrgico de lixiviación química del catalizador agotado usando ácido clorhídrico 3 M, 50 % sólidos y 24 horas	126
Tabla AII.16. Balance metalúrgico de lixiviación química del catalizador agotado usando ácido clorhídrico 3 M, 10 % sólidos y 24 horas	127
Tabla AII.17. Balance metalúrgico de lixiviación química del catalizador agotado usando ácido clorhídrico 3 M, 30 % sólidos y 24 horas	128
Tabla AII.18. Balance metalúrgico de lixiviación química del catalizador agotado usando ácido clorhídrico 3 M, 10 % sólidos y 9 horas.	129
Tabla AII.19. Balance metalúrgico de lixiviación química del catalizador agotado usando ácido clorhídrico 3 M, 10 % sólidos y 2 horas	130
Tabla AII.20. Balance metalúrgico de lixiviación química del catalizador agotado usando ácido nítrico 3 M, 10 % sólidos y 24 horas	131
Tabla AII.21. Balance metalúrgico de lixiviación química del catalizador agotado usando ácido clorhídrico 3 M, 10 % sólidos y 15 horas	132
Tabla AII.22. Balance metalúrgico de lixiviación química del catalizador agotado usando ácido clorhídrica 3 M, 10 % sólidos y 6 horas	133

Tabla AII.23. Balance metalúrgico de lixiviación química del catalizador agotado usando ácido clorhídrica 3 M, 10 % sólidos y 18 horas	134
Tabla AIII.1. Balance metalúrgico de extracción por solventes del catalizador agotado, usando DEPHA en hexano a una concentración de 1 M	135
Tabla AIII.2. Balance metalúrgico de extracción por solventes del catalizador agotado, usando DEPHA en hexano una a concentración de 2 M	136
Tabla AIII.3. Balance metalúrgico de extracción por solventes del catalizador agotado, usando DEPHA en hexano a una concentración de 0,5 M	137
Tabla AIII.4. Balance metalúrgico de extracción por solventes del catalizador agotado, usando TBP en hexano a una concentración de 2 M	138
Tabla AIII.5. Balance metalúrgico de extracción por solventes del catalizador agotado, usando TBP en hexano a una concentración de 1 M	139
Tabla AIII.6. Balance metalúrgico de extracción por solventes del catalizador agotado, usando TBP en hexano a una concentración de 0,5 M	140
Tabla AIII.7. Balance metalúrgico de purificación con agua desionizada a 70 °C durante un tiempo de 30 minutos.	141
Tabla AIII.8. Balance metalúrgico de purificación con agua desionizada a 70 °C durante un tiempo de 30 minutos.	142
Tabla AIII.9. Balance metalúrgico de purificación con agua desionizada a 70 °C durante un tiempo de 30 minutos.	143
Tabla AIII.10. Balance metalúrgico de re-extracción del catalizador agotado usando ácido clorhídrico a una concentración 1 M.	144
Tabla AIII.11. Balance metalúrgico de re-extracción del catalizador agotado usando ácido clorhídrico a una concentración 3 M.	145

Tabla AIII.12. Balance metalúrgico de re-extracción del catalizador agotado, usando ácido clorhídrico a una concentración de 2 M	146
Tabla AIII.13. Balance metalúrgico de la precipitación del catalizador agotado, usando ácido oxálico	147
Tabla AIII.14. Balance metalúrgico de la precipitación del catalizador agotado, usando ácido oxálico	148
Tabla AIII.15. Balance metalúrgico de precipitación del catalizador agotado, usando ácido oxálico.	149
Tabla AIII.16. Balance metalúrgico de lixiviación química del catalizador agotado usando ácido clorhídrico 3 M, 10 % sólidos y 24 horas	151
Tabla AIII.17. Balance metalúrgico del proceso de extracción por solventes del catalizador agotado para evaluar cantidades de vanadio, níquel y molibdeno.	152
Tabla AIII.18. Balance metalúrgico del proceso de <i>scrubbing</i> del catalizador agotado para evaluar cantidades de vanadio, níquel y molibdeno.	153
Tabla AIII.19. Balance metalúrgico del proceso de re-extracción del catalizador agotado para evaluar cantidades de vanadio, níquel y molibdeno.	154
Tabla AIV.1. Espesores críticos	157
Tabla AIV.2. Selección del sistema de agitación	159
Tabla AIV.3. Potencia requerida para algunos procesos	160
Tabla AIV.4. Esquema para la selección de filtros	169
Tabla AIV.5. Hoja de especificaciones del tanque de lixiviación	171
Tabla AIV.6. Hoja de especificaciones del tanque de extracción por solventes	172

Tabla AIV.7. Hoja de especificaciones del tanque de purificación	173
Tabla AIV.8. Hoja de especificaciones del tanque de re-extracción	174
Tabla AIV.9. Hoja de especificaciones del tanque de precipitación	175
Tabla AIV.8. Hoja de especificaciones del filtro rotatorio	176

ÍNDICE DE FIGURAS

		PÁGINA
Figura 1.1.	Diagrama de un proceso hidrometalúrgico para la obtención de óxido de lantano	11
Figura 1.2.	Diagrama de Pourbaix para la interacción del lantano con ácido nítrico, clorhídrico y sulfúrico a 25 °C.	12
Figura 1.3.	Diagrama de Pourbaix para la formación del carbonato de lantano a 25 °C	13
Figura 1.4.	Diagrama de un proceso hidrometalúrgico para la obtención de óxido de lantano.	14
Figura 1.5.	Estructura química de los principales extractantes orgánicos del grupo alquilo fosfórico utilizados en la separación de tierras raras	17
Figura 1.6.	Representación general de la secuencia de etapas físico – químicas de la hidrometalurgia	28
Figura 2.1.	Esquema del procedimiento empleado en la obtención de óxido de lantano a partir del catalizador de FCC.	33
Figura 2.2.	Ensayos de lixiviación realizado al polvo de catalizador agotado bajo condiciones normales	37
Figura 2.3.	Decantación de la fase acuosa y fase orgánica luego del proceso de extracción por solventes	40
Figura 3.1.	Porcentaje pasado acumulado del catalizador agotado vs abertura de la malla del tamiz (um).	46
Figura 3.2.	Fotografía de secciones del mineral de catalizador agotado FCC (200 y 500 um).	48

Figura 3.3.	Recuperación de lantano en los ensayos de lixiviación usando ácido clorhídrico, nítrico y sulfúrico a 1 M, 2 M, 3 M, 10 % de sólidos y 24 h.	50
Figura 3.4.	Recuperación de lantano en los ensayos de lixiviación usando ácido clorhídrico a diferentes concentraciones, 10 % de sólidos y 24 h.	53
Figura 3.5.	Influencia de porcentajes de sólidos en la recuperación de lantano con HCl, a una concentración de 3M y tiempo de 24 h.	54
Figura 3.6.	Recuperación de lantano en los ensayos de lixiviación con HCl a 3 M, 10 % de sólidos y diferentes tiempos de lixiviación.	55
Figura 3.7.	Incidencia de la concentración de extractantes 0,5 M en hexano, en la extracción en la fase orgánica de lantano, relación A/O=1, durante 30 minutos.	56
Figura 3.8.	Incidencia de la concentración de extractantes 1 M en hexano, en la extracción en la fase orgánica de lantano, relación A/O=1, durante 30 minutos.	57
Figura 3.9.	Incidencia de la concentración de DEPHA 2 M en hexano, en la extracción en la fase orgánica de lantano, relación A/O=1, durante 30 minutos.	57
Figura 3.10.	Extracción de lantano de la fase orgánica variando la concentración de DEPHA en n-hexano, relación A/O=1, durante 30 minutos.	59
Figura 3.11.	Re-extracción de lantano de la fase orgánica variando la concentración de HCl, relación A/O=1, durante 30 minutos.	61
Figura 3.12.	Precipitación de lantano variando la cantidad de ácido oxálico	62
Figura 3.13.	Diagrama de flujo del proceso de óxido de lantano del catalizador agotado	65
Figura 3.14.	Diagrama del proceso de lixiviación.	67
Figura 3.15.	Proceso de extracción por solventes y <i>scrubbing</i>	68

Figura 3.16.	Diagrama del proceso de re-extracción	69
Figura 3.17.	Diagrama del proceso de precipitación	70
Figura 3.18.	Diagrama del proceso de calcinación	71
Figura 3.19.	Diagrama de flujo primera parte	72
Figura 3.20.	Diagrama de flujo segunda parte	73
Figura 3.21.	Diagrama de flujo tercera parte	74
Figura 3.22.	Diagrama de flujo cuarta parte	75
Figura 3.23.	Diagrama de flujo quinta parte	76
Figura 3.24.	Diagrama de flujo sexta parte	77
Figura 3.25.	Layout de la planta de recuperación de óxido de lantano a partir del catalizador agotado	83
Figura AI.1.	Análisis granulométrico del catalizador de FCC	106
Figura AIII.1.	Difractograma de la solución precipitada que contiene óxido de lantano	150

RESUMEN

En el presente trabajo se evaluó la recuperación de lantano en el proceso de lixiviación del catalizador agotado de la unidad de craqueo catalítico fluidizado (FCC) de la Refinería de Esmeraldas. Se realizó la caracterización física, química y mineralógica con el objetivo de establecer la presencia del metal de interés (lantano) y determinar la metodología para su recuperación. Se utilizaron tres agentes lixiviantes (ácido clorhídrico, ácido nítrico y ácido sulfúrico).

Se variaron algunas condiciones como: concentración del agente lixivante (0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; y 6,0; M), incidencia del porcentaje de sólidos (10, 20, 30, 40 y 50 %) y el tiempo de lixiviación del proceso (2, 6, 9, 15, 18 y 24 horas). Recuperaciones de 93,7 % de lantano se obtuvieron al lixiviar con ácido clorhídrico a una concentración de 2 M por un tiempo de 24 horas y con un contenido de sólidos del 10 %.

Se realizaron ensayos de extracción por solventes, para lo cual se utilizaron dos agentes extractantes el DEPHA (ácido fosfórico di-etilhexilo) y TBP (fosfato de tri-n-butilo) y, como solvente orgánico se utilizó (n-hexano), se varió la concentración de los agentes extractantes (0,5 M; 1,0 M y 2,0 M) y el tiempo de contacto fue de 30 minutos entre las fases. Se determinó que el mejor porcentaje de extracción de lantano (98,9 %) se obtuvo al trabajar con DEPHA, a una concentración de 2,0 M en n-hexano.

En el proceso de purificación de la fase orgánica (*scrubbing*) se eliminó la mayor cantidad de impurezas sin que afecte al material de interés, para esto se utilizó agua desionizada a 70 °C. En el proceso de re-extracción de lantano se estudió la concentración de ácido clorhídrico, el mejor porcentaje de re-extracción (80,9 %) se logró con una concentración de 3,0 M.

La precipitación se empleó para recuperar lantano, metal presente en la fase acuosa que se obtuvo del ensayo de re-extracción, se alcanzó 99,1 % de precipitación utilizando ácido oxálico y regulando el pH a 2,5 con hidróxido de

sodio, el producto fue calcinado a 850 °C para obtener óxido de lantano. Finalmente se realizó el balance de masa de la planta que tiene la capacidad de procesar 480 toneladas al año, con el cual se tiene una producción de 903,1 kg/mes de óxido de lantano, además el análisis de pre-factibilidad económica indicó que el proyecto es factible para un tiempo estimado de 10 años con un VAN de 1 286 368,00 USD y un TIR de 52,45 %.

INTRODUCCIÓN

Los catalizadores de la unidad de craqueo fluidizado (FCC) tienen como objetivo realizar el rompimiento molecular y modificar la estructura de los hidrocarburos para adquirir combustibles de calidad superior para automotores, y además originar compuestos aromáticos a partir de naftas seleccionadas (Torres y Torres, 2010, p. 36). En el proceso de la unidad de Craqueo Catalítico Fluidizado ocurren reacciones de desintegración que se generan con la ayuda de catalizadores. Estos catalizadores al ser usados tienen en su composición metales, óxidos y sulfuros, los mismos que necesitan ser tratados porque generan residuos químicos tóxicos que deben ser gestionados para cumplir las leyes ambientales (Asghari, Tavassoli, Mousavi y Amiri, 2013, p. 1069).

En las últimas décadas las tierras raras se han transformado en unas de las principales materias primas debido a sus grandes propiedades eléctricas, ópticas y magnéticas (Henderson, 2000, p. 39). El lantano, es uno de los elementos que ha presentado una demanda creciente en los últimos años, debido a su poca disponibilidad y a las múltiples aplicaciones encontradas para su uso. La principal aplicación del óxido de lantano es la producción de catalizadores de FCC, pero también se utiliza en la fabricación de vidrios ópticos especiales, tales como el infrarrojo, lentes de cámaras y telescopios, debido a que su índice de refracción es alto y posee baja dispersión. Además, el lantano puede conferir maleabilidad, resistencia al impacto y ductilidad al ser añadido al acero (El - Naby, 2006, p. 122). En la actualidad se utilizan procesos de regeneración para extender la vida útil del catalizador, sin embargo, la limitación de este método es que los catalizadores se regeneran pocas veces y existe un número definido de sistemas catalíticos (Amiri, Mousavi, Sheibani, y Yaghmaei, 2011, p. 66).

En nuestra sociedad la recuperación completa y el reciclado de metales es un requisito frente a la demanda de los objetivos ambientales y sostenibles en la industria del metal. En los últimos años el óxido de lantano que es utilizado para una variedad de aplicaciones de alta tecnología, ha incrementado su valor de 1,60 USD/kg hasta 61,00 USD/kg (*Institut für seltene Erden und Metalle*, 2016);

además China produce el 97 % de las tierras raras, una cantidad tan alta que condiciona al resto del mundo con un dominio total del mercado; la demanda actual hace que todos los países sean dependientes del mercado chino (Chen, Bartels y Martínez, 2013, p.21). Por lo tanto, la intensa investigación actual en este campo no sólo ampliará las posibilidades de recuperación y reciclaje, sino también dará lugar a nuevos e interesantes enfoques rentables y sostenibles (Wenzel et al., 2016, pp. 37,38).

De esta manera el presente trabajo busca encontrar la mejor alternativa de recuperación de óxido de lantano a partir del catalizador agotado de FCC, mediante lixiviación ácida, seguida de un proceso de extracción por solventes que incluye el proceso de purificación y de re-extracción. De esta manera, se elimina la mayor cantidad de impurezas, posteriormente el proceso de precipitación con ácido oxálico y regulación del pH ayuda a la obtención de oxalato de lantano y mediante calcinación eliminar la cantidad de dióxido de carbono y obtener el producto de interés, en este caso el óxido de lantano.

1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

1.1 TÉCNICAS DE RECUPERACIÓN DE TIERRAS RARAS.

1.1.1 LANTÁNIDOS O TIERRAS RARAS.

Los lantánidos se conocen como tierras raras, asignación que se les da porque en la antigüedad se nombraba así a los sólidos que no se podían descomponer en otras estructuras menos complejas. Son un grupo compuesto por 17 elementos químicos, son miembros del grupo III de la tabla periódica, en este grupo están incluidos el escandio y el itrio, es frecuente en literatura encontrar el término de lantánidos para referirse a los elementos que se localizan luego del lantano en la tabla periódica: cerio, neodimio, prometio, gadolinio, disprosio, terbio, holmio, praseodimio, lutecio, europio, samario (Hernández, Martínez y Verma, 2009, p. 155).

Estos metales son escasos, debido a las dificultades para encontrarlos, por otra parte la terminología de “raras” es debido a que se encuentran en mínimas concentraciones y los procesos no son económicamente viables donde quiera que ocurran. Las áreas en donde la concentración de tierras raras es lo suficientemente alta son muy limitadas y es el caso de China, Estados Unidos, Rusia y Australia. Estas cuatro áreas son donde se concentra la mayor parte del suministro de tierras raras del mundo (Romero y McCord, 2012, p. 8).

Según Hernández, Martínez y Verma (2009) las tierras raras se dividen en dos grandes subgrupos: los elementos de tierras raras ligeras y los elementos tierras raras pesadas. El primero es llamado así porque sus números atómicos son del 57 al 63, aquí se tiene que los elementos que van desde el lantano hasta el europio, mientras que el segundo es llamado de tierras raras pesadas por poseer números atómicos del 64 al 71 y van desde el gadolinio hasta el lutecio. Los lantánidos se comportan como elementos con fuerte afinidad por el oxígeno, esto es de carácter litófilo, por esta razón forman compuestos oxisales, en especial fosfatos asociados con silicatos, por lo que se incorporan a minerales tales como

las apatitas, monacitas, bastnaesita, xenotimas. El porcentaje de lantánidos presentes en estos se muestran en la Tabla 1.1 (García, 2006, p. 12).

Tabla 1.1. Porcentaje de contenido de lantánidos en sus minerales principales

Lantánidos	Apatita	Monacita	Bastnaesita	Xenotima
La ₂ O ₃	25,10 %	23,70 %	33,2000 %	0,5 %
Nd ₂ O ₃	14,00 %	17,20 %	12,0000 %	2,2 %
Gd ₂ O ₃	1,50 %	1,50 %	0,1700 %	4,0 %
Tb ₄ O ₃	0,10 %	0,04 %	0,0160 %	1,0 %
Dy ₂ O ₃	1,00 %	0,68 %	0,0310 %	8,7 %
Ho ₂ O ₃	0,10 %	0,05 %	0,0050 %	2,1 %
Yb ₂ O ₃	0,08 %	0,12 %	0,0013 %	6,2 %
Lu ₂ O ₃	-	0,04 %	0,0001 %	0,4 %

(García, 2006)

1.1.2 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS Y QUÍMICAS DE LAS TIERRAS RARAS

En este tipo de elementos el factor que incide en sus propiedades es el radio iónico, que a diferencia de los otros elementos de la organización periódica, disminuye al aumentar el número atómico, en función de que el aumento constante de protones en el núcleo incrementa la atracción sobre las órbitas electrónicas externas, que no modifican el número de electrones, a esta naturaleza se le conoce como contracción de los lantánidos y se da en toda la serie de los lantánidos (García, 2006, p. 8).

1.1.2.1 Estados de Oxidación.

Los lantánidos aunque tienen valencia variable la mayoría tienen valencia 3⁺, con características altamente electropositivas, forman fácilmente iones en los óxidos que son moléculas muy complejas o en la formación de ácidos o bases que tienen su nivel de oxidación muy alta, cuando reaccionan con el agua y el aire reacomodan su configuración electromagnética. Los diferentes estados de oxidación tienen influencia esencial en los procesos de separación de los elementos (Sinha, 2001, p. 11).

1.1.2.2 Propiedades magnéticas

Debido a la configuración electrónica, los iones lantánidos son de los grupos 4f y por esta razón al enfrentarse a los agentes externos son protegidos por las capas $5s^2 5p^6$, dando lugar a las diversas configuraciones $4f^n$, la estabilidad está relacionada con el número de electrones que existe en el orbital f ya sea para 0 electrones (f^0), 7 electrones (f^7), o 14 electrones (f^{14}) (Sinha, 2001, p. 11).

1.1.2.3 Estado natural y separación

Los elementos lantánidos adoptan el nombre de tierras raras porque están presentes en las mezclas de óxidos. Su acción en el intercambio de iones, está relacionado fundamentalmente al radio iónico intermolecular hidratado, es decir que el lantano se presentará enlazado muy estrechamente con el lutecio, por lo que, la frecuencia de elusión va del lutecio al lantano. Este fenómeno se enfatiza por la utilización de agentes complejantes y el pH adecuado: en este sentido el ión de radio menor forma estructuras más fuertes, de esta manera aumenta la elección por la fase acuosa (Horwist E, 2001).

1.1.2.4 Ligantes de oxígeno

En los lantánidos las estructuras con mayor estabilidad y más comunes son los que presentan quelatos de oxígeno. La utilización de aniones tipo EDTA y ácidos hidroxilo, como el tartárico o el cítrico, para la formación de complejos que son solubles en agua, son fundamentales para la separación por intercambio iónico (García, 2006, p. 9).

1.1.2.5 Ligantes de nitrógeno

El tiocianato utilizado en soluciones acuosas presenta la formación de los complejos, y el anión tiocianato (SCN^-) podría factibilizar como eluyente en las separaciones de intercambio de iones. Por sus propiedades, se les ha clasificado en dos grupos. Los lantánidos ligeros o del cerio, comprenden por la serie del

lantano al europio y los de los lantánidos pesados o de itrio, que van del gadolinio al lutecio (Cotton, 2001, p. 1197).

1.1.2.6 Lantano

Elemento químico de símbolo La, su número atómico 57 y tiene peso atómico de 139. El lantano pertenece al grupo de las tierras raras y es el segundo más abundante de su grupo, es un elemento metálico blanco plateado perteneciente al grupo III de la tabla periódica utilizado usualmente en combinación con cerio y otros elementos de tierras raras. El lantano es maleable, dúctil y lo suficientemente blando para cortarse con un cuchillo, se oxida rápidamente cuando se expone al aire mientras el agua fría ataca lentamente al lantano, y el agua caliente lo ataca rápidamente. Este metal es capaz de reaccionar directamente con carbono elemental, nitrógeno, boro, selenio, silicio, fósforo, azufre y con halógenos. El lantano, uno de los más abundantes de los lantánidos, es también un elemento importante en la aleación absorbente de hidrógeno (50 % cerio, 45 % lantano y pequeñas cantidades de neodimio y praseodimio), esta aleación es denominada mischmetal (El - Naby, 2006, p. 122).

El lantano ha sido extensamente caracterizado, en especial las especies moleculares óxido/hidróxido pues son las comunes. El lantano tiene un comportamiento atípico porque en su forma de óxido (La_2O_3) presenta una cristalografía hexagonal, adicionalmente posee un enlace iónico con muy alto grado básico. Estas características lo diferencian de los otros elementos de su grupo, sin embargo, su comportamiento no es muy distinto de los otros óxidos de tierras raras. Otra de las virtudes del La_2O_3 es que posee propiedades electromagnéticas. Esto se debe a que el catión La^{3+} , es el único catión que en su nivel 4f está totalmente saturado respecto al resto de lantánidos, es decir, carece de electrones libres (Rosynek y Magnuson, 1977, p. 3). Esta propiedad se puede aprovechar para la separación magnética en las etapas de purificación en la extracción de este metal de interés.

1.1.3 APLICACIÓN DE TIERRAS RARAS

Debido a su escasez las tierras raras se encuentran muy diseminadas en la corteza terrestre, y forman depósitos en bajas concentraciones en los minerales a explotarse. En contraste, metales como el zinc, plomo o cobre, e incluso plata, a pesar que son más escasos en la corteza terrestre forman depósitos de mayor concentración. Los depósitos más importantes de lantánidos se encuentran en Escandinavia, India, Rusia, Estados Unidos y China, los demás depósitos se encuentran distribuidos por todo el planeta (Gómez, 2005, p. 6). Todos los lantánidos tienen procesos de extracción, separación y purificación a partir del mineral comportándose de manera similar debido a su estructura química. Esto hace que la purificación entre elementos de la misma familia de lantánidos sea muy compleja. Tanto así que solamente en la segunda mitad del siglo XX la industria fue capaz de aislar estos elementos, incorporándoles a nuevos procesos productivos (Sáez, Casales, Porcher, y Maestro, 2000, p. 16).

Se han desarrollado una gran variedad de métodos de preparación y separación de tierras raras. Por ejemplo, en los estudios realizados por Evans, (2012) y Nash, (1994), se menciona que estos metales reaccionan con fluoruros u óxidos, utilizando calcio o cloruros como reductores, a altas temperaturas por medio de electrólisis, los lantánidos generalmente son tratados térmicamente para separar sus hidróxidos insolubles, oxalatos o fosfatos y finalmente son purificados por medio de intercambio iónico.

Los lantánidos permanecieron mucho tiempo ignorados para aplicaciones industriales. Solamente en las últimas décadas el desarrollo científico permitió encontrar múltiples y nuevas aplicaciones en tecnologías modernas. En especial, en la industria electrónica, telecomunicaciones, almacenamiento de energía, y aplicaciones militares. Esto ha generado una importancia estratégica vital de los depósitos de tierras raras en el planeta. Actualmente, el monopolio de los depósitos y la extracción de estos elementos en China han despertado inquietudes de los países industrializados. El 97 % del mercado de las tierras raras esta manejado por China a través de una agresiva política de inversión para la explotación de yacimientos en su territorio y concesiones en otros países

y para la instalación de plantas especializadas en el proceso y extracción de estos metales (Sirvent, 2012, p. 4).

En el mundo actual, las tierras raras se encuentra en muchos dispositivos domésticos e industriales como por ejemplo: pantallas de TV, equipos de telefonía móvil, computadores, lámparas fluorescentes, automóviles, pilas de combustible, láser, equipos médicos de alta tecnología, repetidores en los enlaces de transmisión de fibra óptica, imanes permanentes, catalizadores, entre otros (Sáez et al , 2000, p. 19). Es por esto que la extracción de las tierras raras a partir de fuentes secundarias es primordial pues se eliminan los costos de extracción primaria y se revaloriza los desechos que lo contengan.

De acuerdo a la Sociedad Geológica Norteamericana, el disprosio, neodimio, praseodimio, samario y terbio, tienen utilidades específicas en telefonía móvil, tablet, discos duros (neodimio) y en las pantallas de televisión (europio e itrio), también en la fabricación de turbinas eólicas y la elaboración de imanes indestructibles de gran potencia que se utilizan en los generadores. Este tipo de imanes se están empleando en los generadores eléctricos y motores de máximo rendimiento de los automóviles híbridos, esto involucra un amplio mercado para el consumo de estos elementos. El itrio, cerio y europio, se emplean en la elaboración de parabrisas y tableros de mando de automóviles, por otro lado, el lantano y el cerio se emplean para la construcción de baterías y catalizadores que permiten la disminución de la emisión de gases contaminantes (Walker, Geissman, Bowring, y Babcock, 2016, p. 16).

En otros campos, las tierras raras se aprovechan en lámparas de eficiencia energética (europio, terbio) y en los retransmisores de fibra óptica (erbio, europio), en medicina para la aplicación de aparatos de alta tecnología, empleados para la cura del cáncer, resonancias magnéticas. Aleaciones en motores diésel, luces de alta intensidad, conductores de temperaturas sumamente bajas (itrio) o sumamente altas (tulio y lantano), en la aviación para la fabricación de motores (praseodimio), reactores nucleares (samario, europio, gadolinio disprosio y holmio) (Sirvent, 2012, p. 5).

Es importante resaltar la trascendencia estratégica militar de las tierras raras, considerando que su uso es frecuente para la construcción de armamento, algunos ejemplos de su empleo son las aleaciones para aviación y vehículos espaciales (escandio), láseres de rutina general (neodimio, samario, disprosio e iterbio), bombas sutiles (samario), sonares (terbio), lentes de perspectiva nocturna (lantano), fluorescencia en pantallas de computadoras (europio), sistemas de armas (itrio, europio, terbio), aumento de señales de comunicación (neodimio, itrio, lantano, terbio). En el sentido militar es importante destacar también la utilización de los imanes de nueva generación de los que se ha reportado de dos tipos (samario – cobalto) y (neodimio – hierro); los primeros con características para la conservación de sus propiedades en altas temperaturas, que son ideales para los sistemas de guía de misiles, bombas inteligentes y aeronaves y los segundos que en la actualidad son los más potentes y que se utilizan para los sistemas de armas (Sirvent, 2012, p. 6).

Las tierras raras desempeñan un papel fundamental en diferentes procesos catalíticos, al punto que casi la mitad del consumo total de estos elementos se emplea en la elaboración de estos materiales, siendo los más importantes el craqueo de hidrocarburos en el proceso de refinado de petróleo, como se ha propuesto en páginas anteriores y el uso de CeO_2 en los llamados catalizadores de tres vías (CTV) en los tubos de escape de los automóviles (Bernal, Kaspar, y Trovare, 1999, p. 175). Por sus características, las tierras raras se presentan como elementos con un futuro extraordinario en la elaboración de nuevos materiales con propiedades físicas y químicas aptas para integrarse al desarrollo de las nuevas tecnologías, considerando el carácter ecológico de bajo impacto con el medio ambiente.

1.1.3.1 Aplicación del lantano en la industria

El metal tiene varias aplicaciones, es utilizado en aplicaciones de iluminación de carbono, especialmente en la industria de iluminación de estudio y proyección. El lantano mejora el óxido alcalino y confiere mayor resistencia al vidrio, y es ampliamente utilizado en la fabricación de vidrios ópticos especiales, tales como infrarrojos, absorción de vidrio, lentes de cámaras y telescopios, debido a que

posee un índice de refracción alto y una baja dispersión de los vidrios de tierras raras. (El - Naby, 2006, p. 123).

El lantano es añadido a otros metales para perfeccionar sus características, mejorar la maleabilidad del acero, la ductilidad y la resistencia al impacto. Se añade pocas cantidades de lantano al hierro, para producir fundición nodular. Si se agrega lantano al molibdeno ayuda a disminuir la dureza de este metal y la sensibilidad a las variaciones de temperatura. El óxido y boruro de lantano se utilizan en tubos de vacío electrónicos. (Desouky, 2006, p. 124).

En estudios realizados por Desouky (2006) se menciona que el principal uso del lantano es cuando está en forma de óxido de lantano y es en la producción de catalizadores de craqueo catalítico (FCC) de petróleo y en linternas de gas.

1.1.4 PROCESOS DE RECUPERACIÓN DE TIERRAS RARAS

Las tierras raras forman parte de un grupo de elementos que son muy complejos de separar utilizando técnicas tradicionales por efecto de que, son poseedores de propiedades químicas similares (Alguacil y Rodríguez, 1997, p. 187), su recuperación está relacionada con la hidrometalurgia, rama de la metalurgia extractiva que fundamenta los métodos y procedimientos para recuperación de elementos científica y económicamente interesantes que están integrados en materiales primarios y secundarios. Estos procesos se aplican en medios acuosos y temperaturas bajas (Haung, Twidwel y Miller, 2006, pp. 1-2).

Debido a la abundancia de las tierras raras en la superficie de la corteza terrestre se pueden recuperar las tierras raras ya sea de compuestos asociados a los minerales que conforman los carbonatos y fosfatos aunque estos están asociados a altos costos de explotación y técnicas aplicadas para la recuperación de dichas tierras raras, mientras que los últimos estudios revelan que los minerales arcillosos son fuentes importantes para la obtención de las tierras raras por lo que los estudios apuntan a mejorar los mecanismos de separación de las tierras raras de los minerales arcillosos (Gerogiana A. y Vladimirov G., 2004, pp. 71-73).

El proceso de recuperación consta de tres etapas fisicoquímicas diferenciadas, en un primer momento se realiza una disolución selectiva por lixiviación; un segundo momento llamado proceso de solvatación que posibilita la concentración de las soluciones y posteriormente la recuperación del producto de una manera selectiva. Para lograr una buena concentración se utilizan varias técnicas, entre las más empleadas son: la hidrólisis, extracción por solventes, la flotación iónica o intercambio iónico y la precipitación, estas técnicas se utilizan en función del tipo de componentes a recuperar y de las propiedades de las impurezas a ser removidas (Domić, 2001, pp. 6-7).

La empresa Rhodia Terres Rares en sus instalaciones de La Rochelle (Francia) ha logrado separar tierras raras, alcanzando una pureza que supera el 99,99 %. Esto no es tarea fácil, considerando que poseen elevados puntos de fusión, son reductores y además presentan una enorme reactividad en estado fundido, a ello debe añadirse el alto grado de estabilidad que presentan los óxidos R_2O_3 obtenidos que constituyen la materia de partida (Sáez, Casales, Porcher y Maestro, 2000, p. 18).

En la Tabla 1.2 se muestran los métodos de separación utilizados con mayor frecuencia para obtención de estos elementos en estado metálico (Sáez et al., 2000, p. 17).

Tabla 1.2. Métodos de separación de los metales de tierras raras

Lantánidos	Técnicas de recuperación
La, Ce, Pr, Nd	Electrólisis de los cloruros o fluoruros fundidos o calciotermia
Y, Gd, Lu	Tostación de los cloruros o fluoruros, y posterior destilación y condensación a estado sólido
Dy, Ho, Er	Calciotermia de los fluoruros, y posterior sublimación
Sm, Eu, Tm, Yb	Lantanotermia en el transcurso de la cual la tierra rara destila

(Sáez, Casales, Porcher, y Maestro, 2000)

La recuperación de metales depende fuertemente del proceso a realizarse debido a las diferentes concentraciones iniciales de estos elementos. De igual manera depende mucho de la complejidad del mineral a tratarse (Gupta y Krishnamurthy, 2005, p. 133). El lantano es producido principalmente como óxido a partir del cual se tendrá diferentes procesos de acuerdo a la aplicación que se le dé.

1.1.4.1 Proceso de obtención de lantano

El lantano es obtenido de dos fuentes principales como son la monacita y la bastnaesita, las cuales se encuentran en un 25 % y 38 % en peso respectivamente. Para el proceso de recuperación de óxido de lantano de alto grado el mineral pasa a un proceso de lixiviación a partir de una solución de cloruro (Desouky, 2006, pp. 122 – 125).

La recuperación de los elementos de tierras raras es la etapa más crítica y complicada de todo el proceso, lo que realza de manera considerable el costo del elemento puro. El mineral es atacado con ácido clorhídrico concentrado bajo agitación, los elementos de tierras raras presentes se convierten en cloratos. El cloro reacciona con el lantano libre formando la especie cloruro de lantano, la reacción es altamente exotérmica y la cantidad de ácido necesaria es calculada de acuerdo a la Ecuación 1.1 (Freire, Souza y Vieira, 2002, p. 74).



Estudios realizados por Kim et al (2016) evalúan el proceso de recuperación de lantano utilizando, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico y ácido nítrico, pero las pruebas de lixiviación revelan que el mejor agente lixivante de tierras raras es el ácido clorhídrico a temperatura y presión ambiental, alcanzando recuperaciones del 92 al 94 %. En la Figura 1.1 se indica el porcentaje de recuperación que alcanza el lantano al ser tratado con una solución de ácido clorhídrico a una concentración de 2 M.

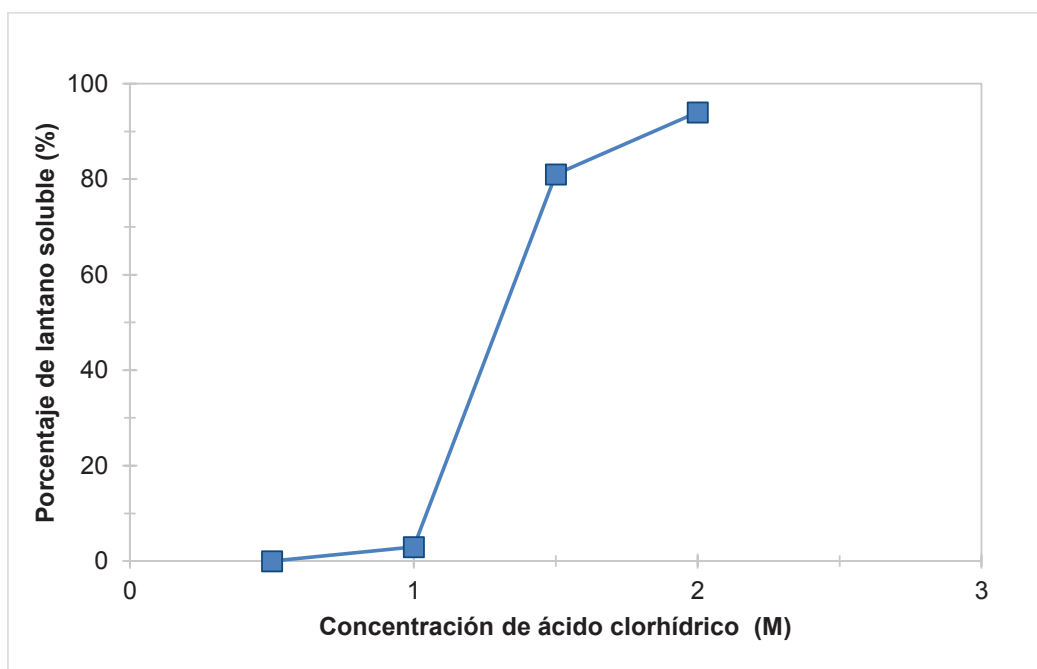


Figura 1.1. Influencia de la cantidad de ácido agregado en la recuperación de lantano por lixiviación.
(Kim et al., 2016, p. 7)

En el estudio referente a la química del lantano y la interacción ácido clorhídrico, sulfúrico y nítrico, según el diagrama de Pourbaix obtenido del programa HSC chemistry 6 indica que para los 3 casos a potenciales bajos el lantano puede reducirse para formar el compuesto LaH_2 , mientras que a potenciales muy altos se forma el nitrato de lantano, pero se encuentra fuera de la región de solubilidad (líneas entrecortadas) por lo que será más difícil su formación. En el diagrama de Pourbaix, las zonas de estabilidad de las especies solubles están formadas por el cloruro de lantano (LaCl_3) y el Sulfato de Lantano $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$, en este caso las zonas de predominancia de las especies de lantano soluble depende únicamente del pH, por lo que es mucho más fácil la formación del cloruro que del sulfato debido a que al trabajar con soluciones ácidas el pH tiende a ser bajo.

En la Figura 1.2 se indica el diagrama de Pourbaix de lantano en disoluciones acuosas de HCl , HNO_3 y H_2SO_4 a 25°C .

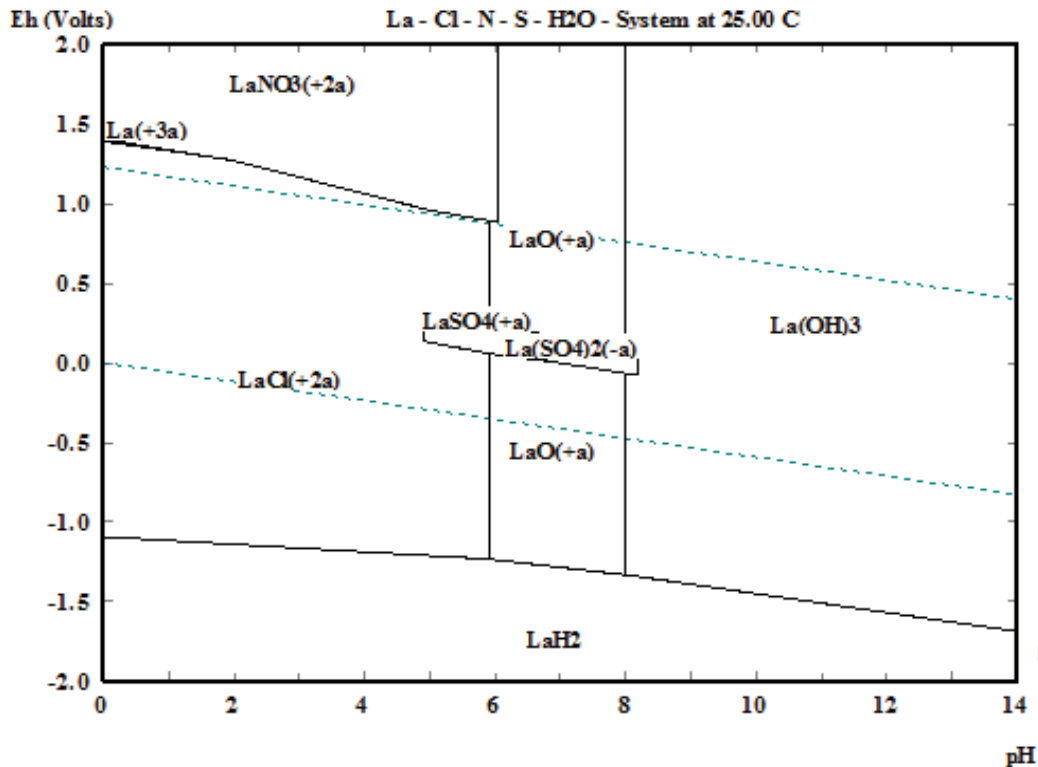
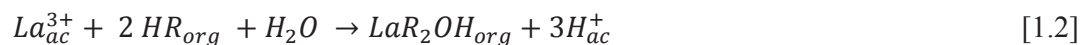


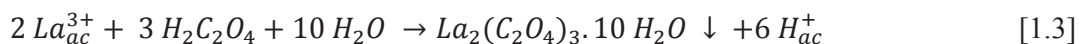
Figura 1.2. Diagrama de Pourbaix para la interacción del lantano con ácido nítrico clorhídrico y sulfúrico a 25 °C (Simulación HSC Chemistry 6.0)

La solución fuerte cargada del metal entra en el proceso de separación, el agente extractante más empleado es el DEPHA (ácido di-2-etilhexilfosfórico) diluyéndose en n-heptano. El orden de selectividad de este agente extractante es $La < Ce < Nd < Sm < Eu < Gd < Tb < Dy = Y < Ho < Er < Tm < Yb < Lu$, teniendo un alto porcentaje de extracción para todos los elementos de tierras raras, pero el principal inconveniente que presenta es su solubilidad en medios acuosos. Para el caso del lantano la extracción se presenta mediante la Ecuación 1.2 (Alguacil y Rodríguez, 1996, pp. 190 - 191).



El lantano removido en solución es transformado a su respectivo oxalato por la añadidura de ácido oxálico y de hidróxido de sodio, el segundo es utilizado para regular el pH y de esta manera obtener el precipitado (Veglio e Innocenzi, 2012,

p. 185). La Ecuación 1.3 indica la reacción general en la precipitación de lantano por medio de la adición de ácido oxálico (Chi y Xu, 2000, pp. 189-191).



En la Figura 1.3 se aprecia el diagrama de Pourbaix para la formación del carbonato de lantano $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$, la zona de estabilidad para la formación de esta especie se da en un pH entre 7 a 11, el pH se regula con la adición de hidróxido de sodio, además si se aumenta el pH a 12 favorece a la formación de hidróxido de lantano $\text{La}(\text{OH})_3$.

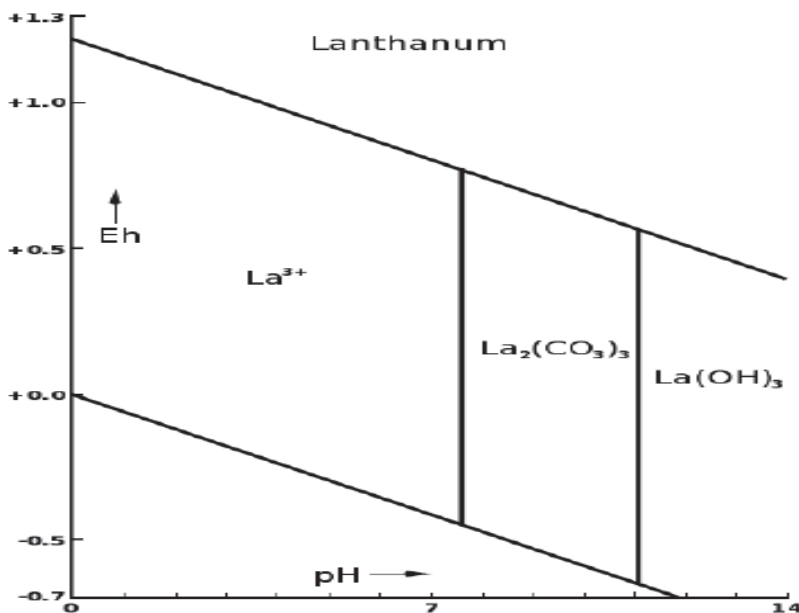


Figura 1.3. Diagrama de Pourbaix para la formación del carbonato de lantano a 25 °C (Dumon, 2010, p. 60)

El compuesto formado anteriormente entra al proceso de calcinación a una temperatura de 600 °C, de esta manera se eliminará el carbono por medio de dióxido de carbono, para obtener el óxido de lantano. Este es uno de los muchos caminos posibles que podrían utilizarse para recuperar tierras raras (Veglio e Innocenzi, 2012, p. 185).

En la Figura 1.4 se indica un proceso hidrometalúrgico empleado en el catalizador agotado de FCC para la obtención de óxido de lantano.

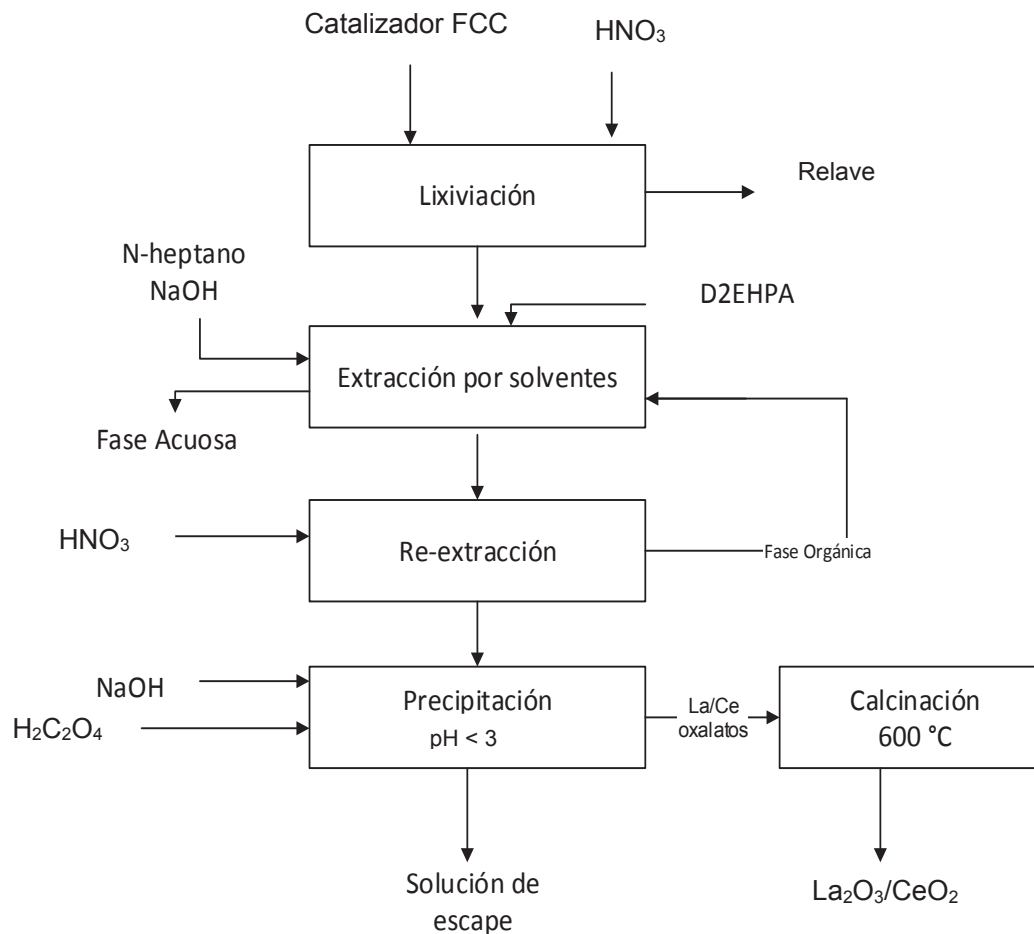


Figura 1.4. Diagrama de un proceso hidrometalúrgico para la obtención de óxido de lantano
(Veglio e Innocenzi, 2012, p. 185)

1.1.4.2 Lixiviación

En la hidrometalurgia el proceso de lixiviación es utilizado en la extracción, en donde el metal de importancia se disuelve desde el mineral a una solución acuosa. Es decir involucra la disolución selectiva de minerales valiosos, en el cual el mineral concentrado entra en relación con una solución química activa llamada solución de lixiviación (Smit, 2013, p. 7).

Woollacott y Eric, (2004) manifiestan que el proceso de lixiviación es una operación unitaria de extracción sólido - líquido que es muy utilizada en la metalurgia extractiva en el campo de la hidrometalurgia, mediante el cual los

metales en la parte sólida se transfieren a la solución acuosa debido a que el sólido pulverizado forma una disolución de uno o más componentes del sólido.

La disolución de un metal presente en el mineral a la solución de lixiviación forma parte del paso de una fase sólida a una fase líquida. En el proceso de lixiviación no se ven influenciados los elementos no deseados ya que la disolución es selectiva y estos continúan en la parte sólida, es decir el metal se separa cuando los sólidos se apartan de la solución una vez que ha terminado el proceso de lixiviación (Smit, 2013, p. 8).

El alto grado de recuperación de metales se obtiene cuando la disolución es la más completa posible. Todo metal que se encuentre sin reaccionar en el mineral luego del proceso de lixiviación, se establece como una pérdida (Col, Baker y Stoner, 2007, p. 110).

1.1.4.3 Extracción por solventes.

Esta es la técnica que más se ha empleado para la recuperación de tierras raras, para este tipo de recuperación se sigue un protocolo para la lixiviación del mineral en la que se encuentran las tierras raras como alimentación para la extracción del disolvente. El propósito de esta etapa es el de separar los elementos de acuerdo al peso, extraídos estos minerales, el siguiente paso consiste en separar los elementos de forma individual, para finalmente, a través de la utilización de técnicas de cromatografía o intercambio iónico obtener las tierras raras con la mayor pureza posible (Sherrington, 1983, p. 187).

El método de extracción por solventes se basa en la separación / transferencia, básicamente este proceso pone en relación un solvente orgánico y una solución acuosa que tiene los elementos a extraer. El metal específico es trasladado de una fase acuosa a una fase orgánica, considerando que las fases son inmiscibles se separan al finalizar la agitación, lográndose de esta manera la extracción (Flett, 2005, p. 2426)

El resultado de esta etapa es el solvente orgánico que se purifica, donde las impurezas que van quedando son removidas por la interacción con una fase fresca, posteriormente la fase orgánica es sometida a un proceso de re-extracción en el que el material a recuperar se remueve, dando lugar a la liberación del metal por efecto del cambio en el pH, finalmente la fase orgánica se re-circula y se somete nuevamente a la re-extracción (Gupta, 2003, p. 510).

La recuperación de tierras raras es un proceso bastante complejo, por efecto de la semejanza de las propiedades químicas y físicas de los elementos, siendo el proceso de extracción por solventes el más utilizado gracias a la facilidad que brinda para manejar grandes volúmenes, y la posibilidad de obtener productos de diferentes grupos, en mezclas o individualmente (Zhang et al., 2015, p. 290).

Para la recuperación de tierras raras se utilizan extractantes básicos para intercambio de aniones, extractantes neutros o de solvatación y extractantes ácidos para intercambio catiónico, entre estos se han utilizado los ácidos carboxílicos que comercialmente son asequibles y de bajo costo, teniendo como principal inconveniente su solubilidad en estado acuoso, entre los ácidos carboxílicos que se puede mencionar están el ácido versático, ácidos naftémicos y el ácido 2-bromodecanoico, todos diluidos en xileno (Preston, 1985, p. 173).

Otro tipos de agentes de recuperación ácidos que se utilizan en la separación de tierras raras son los ácidos alquilo fosfóricos entre ellos el DEHPA (ácido di 2-etilhexilfosfórico), el EHEHPA (ácido 2-etilhexil-2-etilhexilfosfórico), los dos diluidos en queroseno ya que mejoran la calidad extractiva (Preston, 1985, p. 174).

En la Figura 1.5 se muestra la estructura química de los principales extractantes orgánicos del grupo de ácidos alquilo fosfóricos.

DEPHA	EHEHPA
$ \begin{array}{c} \text{R}_1\text{O} \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \parallel \\ \text{R}_1\text{O} - \text{P} \\ \quad \quad \quad \backslash \\ \quad \quad \quad \text{OH} \\ \text{p}K_a: 3.24 \\ \\ \text{R}_1 = \text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9; \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{R}_1\text{O} \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \parallel \\ \text{R}_1 - \text{P} \\ \quad \quad \quad \backslash \\ \quad \quad \quad \text{OH} \\ \text{p}K_a: 4.51 \\ \\ \text{R}_1 = \text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9; \end{array} $

Figura 1.5. Estructura química de los principales extractantes orgánicos del grupo alquilo fosfórico utilizados en la separación de tierras raras.
(Wang et al, 2004, p. 762)

Los recuperantes neutros, extraen los elementos por solvatación, proceso que implica la formación de un complejo de adición molecular no disociado y neutro con el recuperante orgánico, el DEPHA es el extractante por solvatación más utilizado (Xie et al., 2014, p. 16).

En el caso de extractantes básicos, se manejan con igual procedimiento que los recuperantes catiónicos, con la diferencia que se extraen elementos anicónicos, por lo que sirven para la recuperación de metales específicos (Gupta , 2003, p. 513). Entre los más conocidos se encuentra el trioctil cloruro de amonio (Aliquat 336), probadamente eficiente para la recuperación de elementos ligeros.

1.1.4.4 Precipitación con ácido oxálico

Las ventajas que presenta la precipitación con oxalatos como una buena disposición de los diferentes tipos de cristales y la facilidad para la filtración, han permitido que esta técnica sea utilizada constantemente a nivel industrial facilitando de forma simple y efectiva la recuperación (Liu, Li, Hu, Wang, y Shi, 2008, p. 158).

Se menciona que para realizar el proceso de precipitación de CeO_2 y Y_2O_3 se requiere la utilización de una gran cantidad de ácido oxálico, que tiene ventajas en el proceso y es la facilidad de uso, menos inversión, idoneidad, productos de

industrialización y aplicabilidad en la preparación de otros óxidos de tierras raras (Liu ,Li, Hu, Wang, y Shi, 2008, p. 158).

Generalmente la precipitación tiene una fuerte dependencia del pH para estudiar la eficacia del ácido oxálico en los elementos de tierras raras, el valor de pH óptimo para la precipitación debe ser de aproximadamente 2, para obtener la mayor recuperación de tierras raras con la mayor pureza, esto se identifica experimentalmente y se confirma mediante cálculos de la química de la solución. Aplicando el enfoque químico de la solución, la cantidad de consumo de ácido oxálico se calcula a partir de la estequiometría, de la precipitación de tierras raras con oxalato se asegura que al tener un 40 % de exceso de ácido oxálico se obtiene las mejores precipitaciones de tierras raras. Además, la eficiencia del ácido oxálico puede mejorarse procesando lixiviados de altas concentraciones iniciales de tierras raras. (Chi y Xu, 2000, p. 189).

Generalmente la precipitación tiene una fuerte dependencia del pH de la solución, por lo que se establece la tendencia de disminuir el pH de la solución aumentando la cantidad de ácido oxálico requerido, de acuerdo a lo propuesto por Ron (2016, p. 41). En la mayor parte de estudios realizados el valor del pH debe ser de 1,2 a 2,0, como requerimiento para disminuir el valor de ácido oxálico para obtener una precipitación completa y mayor pureza en la recuperación.

1.1.4.5 Disolución con líquidos iónicos.

La principal característica de los líquidos iónicos es su temperatura de fusión inferior a 100°C por lo que se cuenta con una nueva familia de disolventes que brindan grandes ventajas potenciales en relación a los disolventes orgánicos de uso generalizado, facilitando la síntesis de componentes orgánicos y, la separación de elementos presentes en la mezcla sin la necesidad de elevadas temperaturas (García Bernal, y otros, 2013, p. 66). Se usan generalmente: imidazol, pirrolidina, amonio, colina y fosfonio como diferentes aniones.

Debido a las propiedades y sus posibles aplicaciones, lo que les hace verdaderamente interesantes para la industria es la capacidad de variar sus propiedades físicas y químicas modificando la naturaleza de los cationes y aniones, entre las propiedades se encuentra: baja presión de vapor, extenso intervalo de estabilidad térmica, estabilidad química, densidad mayor a la del agua, alta viscosidad, excelentes propiedades electroquímicas, pH variable y elevado poder de disolución (Wilkes, 2004, p. 12).

Estas características les dan a los líquidos iónicos una gran potencialidad para su utilización en la recuperación de tierras raras. Ron (2016), manifiesta que “se han desarrollado como alternativas de solución a la separación y posterior electrodeposición directa de metales de tierras raras” proceso que no es posible realizar en fases orgánicas como resultado de la extracción por solventes.

1.2 RECICLAJE DE CATALIZADORES

1.2.1 LOS CATALIZADORES

La catálisis es la capacidad que tiene una sustancia de activar la afinidad de dos reactivos y dar lugar a otra reacción que de otra forma sería improbable (Lindström y Pettersson , 2003, p. 131). En este sentido la catálisis es uno de los más grandes aportes a la química del siglo XX, debido a que sin ella sería imposible realizar los procesos de obtención de productos derivados del petróleo.

El elemento que produce esta reacción es el catalizador, una sustancia que incrementa la velocidad con la que se logra el equilibrio de una reacción, bajando la energía de activación sin consumirse en la reacción. Para que el catalizador cumpla con el propósito de aligerar la reacción tiene que cumplir básicamente con los siguientes aspectos: un área superficial específica para provocar la reacción y disminuir la energía de activación y selectividad para minimizar los productos secundarios y favorecer a que un grupo funcional se forme frente al otro (Shah et al, 2010, p. 704).

1.2.2 IMPORTANCIA Y TIPOS DE CATALIZADORES

El uso de los hidrocarburos es muy importante en el desarrollo de la industria, en la actualidad la mayor parte de los productos de consumo, se fabrican con derivados de petróleo, pero para obtener las materias primas es necesario el proceso de catálisis. Con la utilización del craqueo catalítico de forma comercial, se inicia una permanente investigación en la búsqueda de catalizadores con cualidades más eficientes, esto es, más activos, selectivos a los productos que se desea obtener y más estables frente a las condiciones de operación (Mengual Cuquerela, 2010, p. 20).

Los catalizadores que se han utilizado para este propósito han variado con el tiempo, los de mayor importancia son:

1.2.2.1 Arcillas acidificadas.

Los primeros catalizadores utilizados fueron arcillas acidificadas, pero a mediados del siglo XX fueron reemplazados por sílice-alúmina sintética, debido a su mayor capacidad activa y propiedades de selectividad, por otro lado, permitieron reducir los problemas producidos por la presencia de contaminantes en las arcillas naturales (Aung y Ting, 2005, p. 169).

Las elevadas temperaturas conseguidas en la regeneración por incineración del coque, obligaron a los investigadores a desarrollar catalizadores con altos contenidos de alúmina, alcanzando un 25 % en peso de Al_2O_3 , de esta manera, conservaron una actividad elevada y estabilidad hidrotérmica. Estos catalizadores de sílice alúmina se muestran como una combinación aleatoria tridimensional de forma irregular de tetraedros de sílice y alúmina interrelacionados entre ellos (Mengual Cuquerela, 2010, p. 20).

Estas formas de catalizadores fueron utilizadas con éxito en la década de los 50 e inicios de los 60, no obstante fueron desplazados por el apareamiento de zeolitas que presentan mayores ventajas (Corma, 1997, p. 2381).

1.2.2.2 Zeolitas.

Las zeolitas son los materiales más utilizados como catalizadores industriales, sobre todo en la refinación de petróleo, petroquímica y síntesis orgánica en producción industrial química fina, esta capacidad versátil es producto de su extraordinaria selectividad, acidez y capacidad de absorción (Corma, 1997, p. 2381), (Biz y Occelli , 1998, p. 331).

Las zeolitas son aluminosilicatos de la familia de los tectosilicatos que se caracterizan por su estructura microporosa, hidratados y cristalinos formando cavidades ocupadas por grandes cationes y moléculas de agua en libertad de movimiento que posibilitan los intercambios iónicos y la deshidratación reversible en el cristal (Hidrobo, Reteuert y Araya, 2006, p. 37).

La potencialidad de las zeolitas es determinada por las múltiples disposiciones posibles de los tetraedros, por lo que son utilizadas en una gran variedad de procesos relacionados con la industria petrolera como craqueo catalítico en lecho fluidizado, hidro-craqueo, alquilación aromática, isomerización parafínica, isomerización de xilenos, entre otros (Sie, 2001, p. 13).

La variedad de estructuras que se conocen han crecido ampliamente en las últimas cuatro décadas, se tenía alrededor de 20 tipos de estructuras a mediados del siglo XX, pero se alcanzó más de 125 estructuras en siglo XXI en sus primeros años (Marcilly C., 2003, p. 49), los avances teóricos y su aplicación práctica han sido muy importantes para estos materiales, sin embargo, son muy pocas las zeolitas que pueden ser utilizadas en procesos catalíticos industriales (Rabo y Schoonover, 2001, p. 82), (Marcilly, Galarnau, Renzo, Fajula, y Vedrine, 2001, p. 137).

Considerando que la totalidad de productos de consumo masivo que se utilizan en la actualidad en alguna parte de su proceso de fabricación han sido objeto de catalización, la investigación se orienta al encuentro de materiales catalíticos modernos, donde las zeolitas son la base fundamental, vinculándose al contexto energético y al cuidado medio ambiental (Marcilly C., 2003, p. 49).

1.2.3 ALTERNATIVAS DE RECICLAJE PARA LOS CATALIZADORES AGOTADOS.

Grandes cantidades de catalizadores se utilizan en la industria del refinado para la purificación y la mejora de diversas corrientes y residuos de petróleo, los catalizadores se desactivan con el tiempo y se descartan generalmente como desechos sólidos. La cantidad de catalizadores descargados de diferentes unidades de proceso depende en gran medida de su vida útil y del tipo de su exigencia en los reactores (Rodríguez, Bernal, Provis, Gehman, Monzó, Payá y Borrachero, 2012, p. 4).

Gonzales, Pereyra, y Basaldella (2015, p. 86) reportan que la producción de catalizadores a nivel mundial es de aproximadamente 300 mil toneladas/año. En la Refinería de Esmeraldas la generación total de catalizador agotado al año es de 480 toneladas que no tienen ningún tratamiento (Cervantes y Narvaez, 2009, p. 52). Por tanto, se asegura que los catalizadores agotados, se constituyen en un desecho sólido de manejo complejo y difícil. Generalmente el catalizador agotado se traslada desde la unidad de craqueo a lugares específicos que han sido asignados específicamente para contener y mantener estos residuos sólidos, sitios que deben cumplir con especificaciones precisas para causar el menor impacto ambiental, en espera para ser recuperados para el mismo tipo de operaciones o trabajos más livianos (La Rosa, Perdomo, y Herrera, 2014, p. 11). En algunos países, gracias a regulaciones ambientales estrictas y en función del alto grado de toxicidad con la que salen los catalizadores del proceso de craqueo, se exigen tratamientos previos antes de su disposición al sitio final de embodegado (Alonso, Ramírez, Ancheyta y Mavil, 2008, p. 56).

Cuando la repotenciación del catalizador no es posible por factores económicos o tecnológicos se presentan dos alternativas, la primera es la disposición del material a los sitios de embodegado y la segunda es la de utilizarlo como material para el reciclaje (Gonzales et al., 2015, p. 88).

Los logros tecnológicos avanzados y el continuo crecimiento de la economía han hecho de la eliminación, el reciclado y la reutilización de los subproductos industriales un serio desafío, el re-uso de los catalizadores de craqueo catalítico de fluido agotado son una gran carga ambiental por lo cual es indispensable darles un destino adecuado ya sea mediante el reciclaje del mismo o mediante la recuperación de las tierras raras (Marafi y Stanislasus, 2003, p. 125).

Su, Chen y Fang, (2001) mencionan que la mejor manera de reciclar el catalizador de craqueo catalítico es mediante la creación de cemento suplementario, debido a que gracias a la composición del catalizador es posible crear una mezcla con los minerales necesarios para la fabricación de un tipo de cemento el cual permite encapsular desechos o que sirva para relleno, esto beneficia tanto a la industria hidrocarburífera y a la industria del cemento. Para mejorar las propiedades del producto final, la industria del cemento es considerada clave en el uso de catalizadores que los absorbe en grandes cantidades, ya sea como agregados o como materiales secundarios de cemento. Esto no sólo contribuye a la creación de un depósito de energía y de emisiones de CO₂.

La reactivación de los catalizadores es la opción más viable para minimizar el problema ambiental, pero esto no siempre es posible, los catalizadores que son desactivados por acumulación de simple coque pueden ser regenerados habitualmente por combustión a temperatura controlada, sin embargo siempre existe una pérdida en el área superficial debido a la sinterización, lo cual disminuye la actividad catalítica, por tanto existe un límite para la reactivación de los catalizadores (Jin, 1998, p. 29).

Jin (1998) menciona que los catalizadores regenerados presentan un cambio en su área superficial y volumen de poro, estos poseen un área y volumen menor entre 62 y 86 % respectivamente que la del catalizador fresco.

Un uso revolucionario del catalizador agotado catalítico es la de promover la formación de un gel tipo C-S-H sustituido con aluminio o fases aluminato hidratadas, esto es esencial para la elaboración de geo polímeros, los cuales son

materiales con propiedades similares al cemento mezclado con catalizador gastado, dicha estructura está dominada por un gel de tipo aluminosilicatos, comparable con la estructura amorfa de las zeolitas. El interés en la formación de geo polímeros a partir de los catalizadores agotados ha incrementado ampliamente en los últimos años debido a que es una potencial alternativa al cemento Portland, el cual se utiliza en técnicas ambientales, su producción genera menor gasto de energía y menores emisiones de CO₂, dependiendo de las materias primas asociadas al catalizador y a las condiciones de procesamiento se pueden obtener geo polímeros con alta resistencia a la compresión y un buen rendimiento en ambientes agresivos tales como ácidos fuertes y altas temperaturas (Heravi, Bakhtiari y Bamoharram, 2006, pp. 374,375).

El catalizador agotado de FCC de la Refinería de Esmeraldas de acuerdo a Mosquera (2016) se puede utilizar en la adición puzolánica para hormigón y mortero.

Gonzales, Pereyra y Basaldella (2015), mencionan la posibilidad de utilizarlo como materia prima para sintetizar materiales zeolíticos, y otra alternativa es en la recuperación de tierras raras.

1.2.3.1 Adición puzolánica para hormigón y mortero

Los catalizadores agotados provenientes del craqueo catalítico fluidizado FCC, se han considerado como potenciales aditivos para la fabricación de concreto, debido a que están compuestos de sílice y alúmina; y presentan actividad puzolónica (Pacewska , Bukowska, Wilinska, y Swat, 2002, p. 145), además en varios artículos se reporta que estos catalizadores agotados sustituyen de forma parcial al cemento sin aminorar la calidad del concreto (Tseng, Huang, y Hsu, 2005, p. 42), (Yu, Ou, y Lee, 2003, p. 8) (Su, Chen, y Fang, 2001, p. 18).

El catalizador paulatinamente va perdiendo sus propiedades y se agota por depósitos de material con exceso de carbono y metales que están relacionados con el proceso de transformación de hidrocarburos, de igual manera su

comportamiento es modificado por las altas temperaturas generadas por vapor de agua que destruyen su microporocidad por desplazamiento del aluminato. Al destruirse esta estructura se genera un material imperfecto que deja de tener capacidad catalítica dando lugar a lo que se conoce como catalizador gastado o agotado (Furinsky y Massoth, 1999, p. 383). Generalmente este material es enviado a áreas de agrupamiento final de residuos sólidos.

Se han efectuado una gran cantidad de trabajos de investigación para evaluar las propiedades puzolánicas de los catalizadores agotados para su incorporación al cemento, Pacewska et al. (2002), han estudiado las propiedades de los catalizadores utilizando espectroscopía y técnicas térmicas, reportando que la capacidad de reacción de este material al entrar en contacto con el hidróxido de calcio es muy similar a la reacción del microsilice, por otro lado Borrachero et al. (2002) han demostrado experimentalmente que es factible subir la actividad del catalizador agotado pulverizándolo. Páya et al. (2009) y Su et al. (2001), realizaron estudios del comportamiento utilizando estos residuos y demostraron que es posible sustituir de 15 al 20 % del peso del cemento ó 10 % del peso agregando fino de morteros y concreto sin sacrificar su calidad y obtener excelentes resultados.

1.2.3.2 Sintetización de materiales zeolíticos

El catalizador de FCC tiene una composición química similar a la de un metacaolín, teniendo como característica específica formar un sólido poroso estructurado por una matriz inerte constituido por sílice coloidal y su componente activo es la zeolita (Amaya y Trisancho, 2005, p. 42), que está conformada por elementos funcionales, que tienen como propósito agilizar la reacción en el lecho fluidizado (Villaquiran y Mejía de Gutierrez, 2015, p. 335).

En el cracking catalítico para la producción de hidrocarburos se utiliza un alto porcentaje de zeolitas, así por ejemplo para la producción de gasolina se integra al catalizador un 30 % de este material disperso en una matriz de óxidos orgánicos (Scherzer, 1990, p. 39). Al cumplir su vida útil las zeolitas pueden ser sintetizadas, a través de una reacción de cristalización que es enriquecida con

una serie de materiales, tales como aluminatos y silicatos solubles o arcillas que son sometidas a tratamiento térmico (Breck, 1974, p. 12).

Los resultados obtenidos en investigaciones de este tipo establecen que el material producto del catalizador agotado tiene un alto porcentaje de zeolita, con la capacidad de retener con eficiencia cationes de Cr(+3) que se integran a lugares de cambio produciéndose una mínima disminución de la estructura cristalina zeolítica (Gonzales, Pereira, y Basaldella, 2015, p. 2).

La reutilización de los catalizadores agotados producto de los reactores de craqueo FCC, representan una propuesta innovadora para la síntesis de zeolitas, aportando con conocimientos nuevos para la utilización de desechos industriales, siendo que estos productos permiten el desarrollo de nuevas tecnologías vinculadas a la conservación y remediación de problemas ambientales (Gonzales et al, 2015 p. 4).

Una de las alternativas más interesantes, innovadoras y con perspectivas de rendimiento económico seguro, es la recuperación de metales del catalizador agotado, producto del FCC, situación que requiere de un análisis más profundo por lo que se le trata con mayor amplitud en el siguiente apartado.

1.3 RECUPERACIÓN DE METALES DE CATALIZADORES

La recuperación de metales y otros componentes de los catalizadores gastados es posible, y la tecnología para la recuperación de metales está bien establecida para catalizadores que contengan metales como platino y paladio, los procesos de recuperación de metales son altamente rentables, en el caso de los catalizadores gastados recuperados por hidroprocesado, sus componentes pueden ser recuperados sin dejar residuos. Los metales recuperados como Mo, V, Ni y Co podrían utilizarse en la fabricación de acero y la alúmina, estos podrían utilizarse para la fabricación de refractarios, cerámicas y abrasivos (Marafi y Stanislasus, 2003, p. 125).

Alonso, Ramírez, Ancheyta y Mavil (2008) manifiestan que los mejores métodos en la extracción de metales de los catalizadores agotados son los procesos hidrometalúrgicos y pirometalúrgicos. La calcinación y la fundición son tratamientos pirometalúrgicos utilizados para separar metales de catalizadores agotados mediante el uso del calor (Alonso, Ramírez, Ancheyta y Mavil, 2008, p. 56). La hidrometalurgia utiliza procesos de lixiviación para disolver los metales presentes en el catalizador agotado mediante el uso de diferentes tipos de ácidos. Existen varias técnicas en la extracción de metales a partir de los desechos industriales, un ejemplo es el proceso hidrometalúrgico como se mencionó anteriormente, el mismo que ha generado un 99,4 % de recuperación de lantano a partir de catalizador agotado, generalmente la aplicación de tecnologías limpias ha generado que se utilicen métodos en los cuales se disminuya la aplicación de solventes debido al alto impacto ambiental que provocan sus efluentes, por tanto muchos investigadores han comenzado a investigar los procesos de recuperación tanto de lantano como de tierras raras mediante métodos más acuosos (Das, Das, y Varshini J, 2014, pp. 40-43).

1.3.1 PROCESOS HIDROMETALÚRGICOS

La hidrometalurgia procede de la raíz "*Hidro*", de acuerdo a esto es el arte y la ciencia de la extracción de los metales desde los minerales en un ambiente acuoso (Gaviria et al, 2007, p. 3). Los procesos hidrometalúrgicos utilizan diferentes técnicas para recuperar componentes valiosos de materias primas y de las características de las impurezas a ser desechadas, estos métodos se realizan en medios acuosos a temperaturas bajas. La primera etapa desarrolla el proceso de lixiviación en la cual se forma soluciones ácidas con el material a lixiviar; luego entran a una segunda etapa que permite la purificación del metal de interés, esto corresponde a la disolución selectiva del metal, para posteriormente en la siguiente etapa, darse la recuperación (Haug, Twidwel y Miller, 2006, pp. 1-2).

La etapa de separación sólido/líquido ayuda a recuperar de la mejor manera los metales disueltos de la solución enriquecida, ya sea por decantación, sedimentación o filtración (Gaviria et al, 2007, p. 3). Posteriormente, la solución

cargada de metales disueltos pasa a la etapa de precipitación, en donde se aplicará ya sean en procesos pirometalúrgicos o electrometalúrgicos para recuperar el metal como un sólido. Una de las técnicas más utilizadas es la hidrólisis que permite altos porcentajes de recuperación.

La hidrometalurgia, es el proceso más barato debido a que la purificación por extracción con disolventes se presenta como una solución alterna a la purificación por vía química y de esta manera se aplica en técnicas de esta índole de manera viable y económicamente provechosa (McCann, 2008, pp.82 - 83). En la Figura 1.6 se indica la representación general de un proceso hidrometalúrgico.

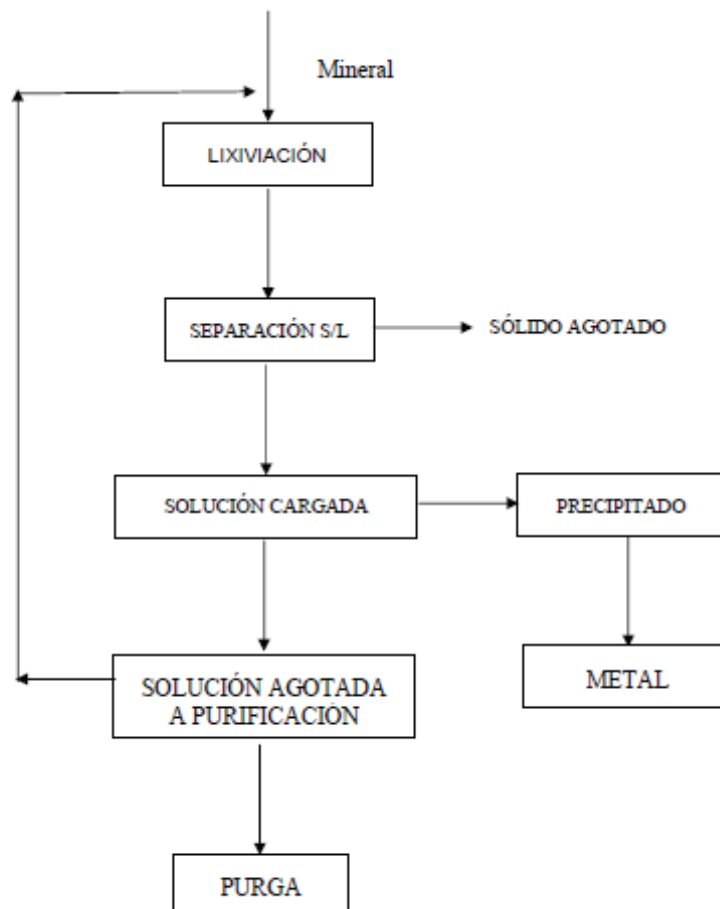


Figura 1.6. Representación general de la secuencia de etapas físico – química de la hidrometalurgia.
(Gaviria et al, 2007, p. 4).

1.3.1.1 Hidrólisis

La hidrólisis, es decir, la reacción de cationes con agua para dar H^+ y $(OH)^-$, es una técnica perfecta para eliminar los cationes de la solución, permitiendo la regeneración total de la sustancia lixivante (ácido) sin la adición de iones extraños. Este proceso es autolimitado debido a la creciente concentración de ácido, otro factor que afecta a la hidrólisis es la temperatura, de éste depende su velocidad. La mayoría de procesos de hidrólisis sólo pueden obtenerse a altas temperaturas, por encima de aproximadamente los 100 °C (Shang y Weert, 1992, p. 275).

1.3.1.2 Intercambio iónico

El intercambio iónico es una reacción química reversible utilizada en la separación o purificación de un metal, que se origina cuando un ión presente en una disolución se cambia por un ión ajeno del mismo signo que está incorporado a un átomo sólido inmóvil (Ortega, 2009, p. 24).

El uso de intercambiadores de iones líquidos se ha expandido a una gran variedad de iones y solutos neutros en aplicaciones hidrometalúrgicas, ambientales, petroquímicas, químicas y bioquímicas. Hoy en día la técnica de intercambio iónico se basa en la utilización de líquidos iónicos a temperatura ambiental, que es una nueva clase de disolventes compuestos de sales orgánicas con bajo punto de fusión, gran parte del interés se ha centrado en sus propiedades inusuales en la ingeniería de la reacción y separaciones líquido-líquido. Se componen de grandes cationes que cuando se añade un grupo alquilo con varios aniones, da como resultado sales de bajo punto de fusión con prácticamente ninguna presión de vapor y miscibilidad de agua variable debido a los aniones (Helfferrich, 1962, p. 39).

Su uso sigue siendo limitado debido a la falta de estabilidad en presencia de agua y sustitución de fases de extracción orgánica por líquidos iónicos para la obtención de metales de alto costo, otro inconveniente es el análisis de ciertas especies iónicas que se ve frustrado por la presencia del electrolito de fondo en

que los detectores disponibles no son capaces de detectar las especies de interés y se ha afirmado que esta limitación en detectores es uno de los principales factores retardantes. El problema del detector se ejemplifica por el caso de la detección conductimétrica que a menudo se ha propuesto y ocasionalmente se ha aplicado, con éxito muy limitado en la cromatografía de intercambio iónico. (Small et al, 1995, pp. 1801 – 1802).

1.3.1.3 Flotación iónica

La flotación iónica es una técnica de separación inactiva de la superficie que implica la eliminación de iones o moléculas, de la solución acuosa mediante la adición de surfactante, que se adsorbe sobre la superficie de burbujas ascendentes. En el proceso, la formación de espuma no es necesaria para la flotación de iones. La naturaleza hidrófoba de la escoria lo hace estable sobre la superficie de la solución. Puede ser necesaria una fase de capa delgada de espuma para aislar la escoria de la fase líquida y evacuarla más tarde para evitar que se disuelva. La espuma estable es un factor que limita la aplicación de la flotación de iones, ya que requiere menos espuma formada o una menor tasa de gas (Filippov, 2000, pp. 3180 - 3181).

La flotación iónica tiene una larga historia para separaciones metálicas a nivel de laboratorio y se ha probado a escala piloto para recuperar oro de soluciones de lixiviación. Aunque la flotación iónica todavía no se ha adoptado en operaciones hidrometalúrgicas comerciales, el proceso tiene muchas características atractivas que son prometedoras para el tratamiento de soluciones diluidas y efluentes. Las principales características de este proceso incluyen una buena cinética de la eliminación de iones metálicos, la capacidad de manipular la selectividad, la capacidad de recuperar valores de metal del producto de espuma y una comparación del rendimiento de la flotación iónica con métodos de separación ampliamente adoptados tales como extracción con disolventes, intercambio iónico y precipitación (Doyle, 2003, pp. 387-389).

El uso de flotación está mostrando un gran potencial debido al alto rendimiento de equipos modernos, la baja generación de lodos y la alta eficiencia de los

esquemas de separación ya disponibles. Este proceso se incorporará pronto como un método en la industria de minerales para tratar aguas residuales y, cuando sea posible, para reciclar agua y materiales de proceso. Se cree que un intercambio cruzado de experiencia de flotación en flotación mineral y en el tratamiento de aguas y efluentes debería conducir a procedimientos nuevos y mejorados para el tratamiento de residuos industriales (Rubio, Souza y Smith, 2001, pp. 139-140).

1.3.1.4 Adsorción con carbón activado

El carbón activado es utilizado en la recuperación de metales preciosos que se encuentran en la solución enriquecida del proceso de lixiviación. Los aniones de metales presentes son adsorbidos por el carbón activado reemplazando los iones de hidroxilo, posteriormente los metales adsorbidos son soltados empleando soluciones ácidas, beneficiando a que se formen cationes del metal a extraerse (Mukherjee, Bidaye y Gupta, 1990, pp. 345 - 351).

La adsorción de carbón activado también se ha utilizado con éxito en el manejo avanzado de aguas residuales municipales e industriales. Se utiliza para adsorber las cantidades relativamente pequeñas de compuestos orgánicos solubles y compuestos inorgánicos tales como nitrógeno, sulfuros y metales pesados que permanecen en las aguas residuales después del tratamiento biológico o físico-químico. La adsorción se produce cuando las moléculas se adhieren a las paredes internas de los poros en las partículas de carbono producidas por la activación térmica (Atoaby, 2000, p. 1).

2. PARTE EXPERIMENTAL

El objetivo de esta investigación es recuperar el lantano presente en los residuos del catalizador agotado, provenientes del proceso de craqueo catalítico fluidizado (FCC). El trabajo de laboratorio inició con la caracterización física, química y mineralógica de la muestra de catalizador agotado. A partir de la caracterización física se estableció la granulometría, la densidad real y su densidad aparente. El análisis mineralógico se realizó mediante difracción de rayos x, mientras el análisis químico se efectuó por disgregación ácida y absorción atómica.

Para la recuperación del lantano presente en el polvo de catalizador agotado se ejecutaron pruebas de lixiviación. En estos ensayos se utilizaron soluciones acuosas de ácidos fuertes (ácido clorhídrico, sulfúrico y nítrico) y se variaron parámetros como la influencia del agente lixivador, la concentración, el tiempo de lixiviación y el porcentaje de sólidos.

Fijadas las mejores variables del proceso de lixiviación se realizó el método de extracción por solventes, donde la fase acuosa (solución fuerte) entró en contacto directo con la fase orgánica (agente extractante en solvente orgánico). En estos ensayos se analizó la influencia del tipo de agente extractante y la concentración de dicho agente en un tiempo de 30 minutos. Para la recuperación de lantano, la fase orgánica se sometió a procesos complementarios de *scrubbing* (purificación) y re-extracción.

En el proceso de *scrubbing* se buscó purificar la fase orgánica y remover la cantidad de metales que no son de interés, esta fase fue tratada con agua desionizada a 70 °C, el parámetro que se varió fue la cantidad de agua desionizada agregada a la fase orgánica.

En el proceso de re - extracción la fase orgánica purificada se trató con una solución de ácido clorhídrico, para que de esta manera el metal de interés, en este caso el lantano, pase de la fase orgánica a una nueva fase acuosa. En

las pruebas de re-extracción se modificó la concentración de ácido en la solución (1 M, 2 M y 3 M). Finalmente se realizó el proceso de precipitación para el cual se utilizó ácido oxálico, añadiéndolo directamente a la solución acuosa cargada de nuestro metal de interés, el ácido oxálico se encuentra en estado sólido, también se adicionó hidróxido de sodio a un valor de pH 3 para la precipitación de lantano.

En la Figura 2.1 se muestra la representación simplificada del procedimiento experimental seguido en el presente proyecto para la recuperación de óxido de lantano.

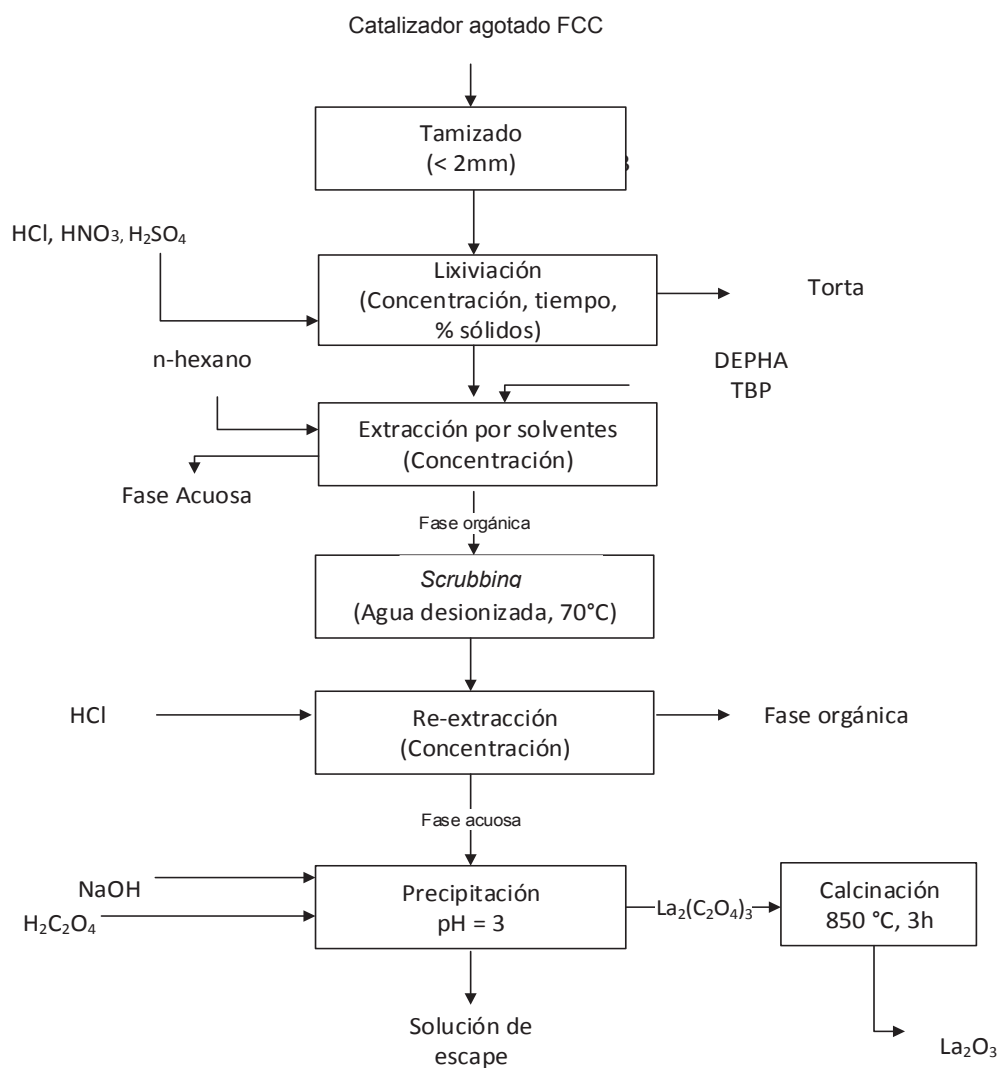


Figura 2.1. Esquema del procedimiento empleado en la obtención de óxido lantano a partir de catalizador de FCC.

2.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICA, QUÍMICA Y MINERALÓGICA DEL CATALIZADOR AGOTADO DEL FCC DE LA REFINERÍA DE ESMERALDAS.

La materia prima utilizada es el catalizador agotado que se recolectó en el área de desechos de la Refinería Estatal de Esmeraldas, en la que, de acuerdo a datos reportados se determinó que se descartan 480 toneladas al año de catalizador agotado.

El procedimiento previo a la caracterización del catalizador agotado fue tamizar el material, utilizando una malla N° 16 con el propósito de clasificar el tamaño de las partículas, descartando las de mayor tamaño y tener una distribución de partículas uniforme.

2.1.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICA DEL CATALIZADOR AGOTADO

La metodología empleada para establecer las propiedades físicas del catalizador agotado se fundamenta en pruebas de granulometría, densidad y análisis BET, similares a las realizadas por Barrera (2015) se describen en las siguientes secciones.

2.1.1.1 Análisis Granulométrico

El análisis granulométrico se efectuó bajo los criterios de la Norma ASTM C136-05. Para el efecto se realizó la separación mecánica utilizando tamices Tyler de diferente abertura (850 μm – 38 μm) de malla que se incorporaron al vibrotamiz ATM ARROW de laboratorio (ASTM C136-05, 2014, pp. 1-15).

Los tamices se colocaron en orden descendente de mayor a menor abertura, uno tras de otro y en el fondo un recipiente en el que se depositó el material más fino. Se colocó en el tamiz superior una muestra de 300 g, de polvo de catalizador, se tapó y se puso en marcha el vibrotamiz durante 15 minutos.

Se pesó el material retenido en cada tamiz. En base a los resultados conseguidos se realizaron los cálculos para la obtención de la curva granulométrica y establecer el d_{80} .

2.1.1.2 Densidad aparente del catalizador agotado

En la determinación de la densidad aparente se empleó una probeta de 50 mL, pesada previamente en una balanza analítica, se colocaron 20 mL de muestra, se anotó el peso y se dividió para el volumen obtenido en la probeta, estableciéndose la densidad aparente.

2.1.1.3 Densidad real del catalizador agotado

La densidad real se obtuvo con base a la Norma INEN NTE 0856:2010, que requiere de la utilización de un picnómetro. El procedimiento fue el siguiente: se pesó el picnómetro vacío + tapa en una balanza analítica (P_0), se colocó una muestra de un gramo de catalizador agotado y se registró el peso (P_1), se pesó el picnómetro con el catalizador agregando agua destilada hasta el borde (P_2) (INEN NTE 0856, 2010).

Por último, al picnómetro vacío se le agregó agua destilada y se pesó (P_3). Obtenidos los pesos se efectúan los cálculos correspondientes para establecer la densidad real y se observa en el Anexo I.

2.1.2 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DEL CATALIZADOR AGOTADO

2.1.2.1 Determinación de la composición química semicuantitativa del catalizador agotado mediante microscopía electrónica de barrido (MEB)

A través de un análisis por microscopía electrónica de barrido (Tescan-Vega), con un micro analizador de rayos X por dispersión de energía (EDX) Quantax (Bruker), fue posible establecer la composición semicuantitativa del catalizador agotado, estos datos se tomaron del trabajo de titulación de Barrera (2015). Adicionalmente se observó la estructura de la materia prima empleada.

2.1.2.2 Determinación de la composición química elemental del catalizador agotado

Para la determinación de la composición química elemental del catalizador agotado se realizó primero la disgregación ácida del material en microondas, con el siguiente procedimiento:

Se tomó una muestra de 0,2 g en un reactor de teflón, se incorporaron 3 mL de ácido nítrico (HNO_3) y 3 mL de ácido fluorhídrico (HF), se ingresó en el microondas por un periodo de 2,5 minutos, se sacó el reactor de teflón del microondas y se dejó enfriar, se añadió a la muestra 5 mL de ácido clorhídrico (HCl), se cerró herméticamente el reactor teflón, teniendo cuidado de que no existan fugas, y nuevamente se puso la muestra en el microondas durante 2,5 minutos, se sacó y se enfrió de igual manera que en el procedimiento anterior. La muestra obtenida se aforó con agua destilada en un balón de 100 mL. Posteriormente se analizó el contenido de níquel, vanadio y molibdeno por absorción atómica en el equipo (A. Analyst 300). Para la concentración de lantano el análisis se realizó en el equipo de espectrofotometría óptica con plasma ICP ELMER ÓPTIMA 8000.

2.1.3 CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA DEL CATALIZADOR AGOTADO

La caracterización mineralógica se tomó de los ensayos realizados del proyecto de titulación de Barrera (2015).

2.2 EVALUACIÓN DEL PROCESO DE LIXIVIACIÓN ÁCIDA PARA LA RECUPERACIÓN DE LANTANO DE CATALIZADOR AGOTADO DE FCC.

2.2.1 INFLUENCIA DEL AGENTE LIXIVIANTE

Para realizar el ensayo de lixiviación se establecieron las mejores condiciones para recuperar por disolución el lantano en la mayor cantidad posible, para el

efecto se utilizó la muestra de polvo del catalizador agotado FCC. En la Figura 2.2 se presenta un esquema de lixiviación.

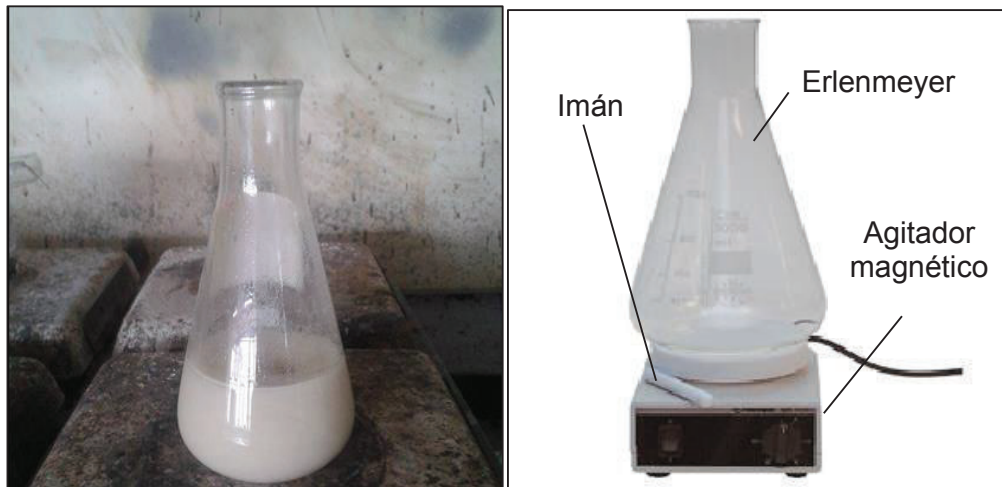


Figura 2.2. Ensayo de lixiviación realizado al polvo de catalizador agotado bajo condiciones normales.

El procedimiento utilizado para establecer el mejor lixiviante fue el siguiente:

Como agentes lixiviantes para la disolución se utilizaron los siguientes ácidos: clorhídrico, nítrico y sulfúrico, para el efecto se prepararon 100 mL de soluciones de concentración 2 M y 3 M, con un porcentaje de sólidos del 10 % (Ron, 2016, p.64). Se utilizaron erlenmeyers de 250 mL sellados con parafina y de esta manera impedir pérdidas de ácido por evaporación bajo agitación constante durante 24 horas (Veglio y Innocenzi, 2012, p. 184), terminado el tiempo de agitación se filtró la pulpa, consiguiéndose la solución fuerte y la torta (relave) de acuerdo a la metodología sugerida por Barrera, (2015, p. 43).

Luego se realizó el lavado de la torta (relave) con 75 mL de agua destilada formándose la solución de lavado, posteriormente estas soluciones se enviaron a espectrometría óptica con plasma (ICP) ELMER ÓPTIMA 8000, para determinar las cantidades de lantano presentes en cada una de ellas.

La torta (relave) se secó en estufa MEMERT a 95 °C por 2 horas, para eliminar la humedad, luego se procedió a pesar en una BALANZA SARTORIUS TE 1245.

De la torta seca se extrajeron 0,2 g, este material se disgregó aplicando el método señalado en la Sección 2.1.2.2, a la muestra disgregada se le aforó a 100 mL, con agua destilada y la solución obtenida se analizó en el espectrofotómetro de ICP.

Este procedimiento se realizó con cada uno de los ácidos propuestos, con los resultados obtenidos se efectuó el balance metalúrgico de la solución fuerte de la solución de lavado y de la torta producto de la disgregación ácida.

En la Tabla 2.1 se observa las condiciones de trabajo utilizando diferentes tipos de ácido para estos estudios.

Tabla 2.1. Condiciones de trabajo en los ensayos de lixiviación del catalizador agotado.

Agente lixiviante	Ácido clorhídrico	Ácido Nítrico	Ácido Sulfúrico
Concentración	2,0 M, 3,0 M	2,0 M, 3,0 M	2,0 M, 3,0 M
Sólidos	10 %		
Volumen	100 mL		
Mineral	Catalizador agotado		
Peso del mineral	10 g		
Temperatura	Ambiente (18 °C)		

2.2.2 LIXIVIACIÓN ÁCIDA A DIFERENTES CONCENTRACIONES.

De acuerdo a los resultados obtenidos, el mejor agente lixiviantes es el ácido clorhídrico. Se utilizó ácido clorhídrico a diferentes concentraciones: 0,5 M (18,25 g/L), 1,0 M (36,50 g/L), 2,0 M (73,00 g/L), 3,0 M (109,50 g/L), 4,0 M (146,00 g/L), 6,0 M (219,00 g/L), con 10 % de sólidos, para efectuar el proceso explicado en la Sección 2.2.1.

En la Tabla 2.2 se muestran las condiciones de trabajo al cual se hicieron estos ensayos.

Tabla 2.2. Condiciones empleadas en las pruebas de lixiviación del catalizador agotado usando ácido clorhídrico.

Agente lixivante	Ácido Clorhídrico
Concentración	0,5 M, 1,0 M, 2,0 M, 3,0 M, 4,0 M, 6,0 M
Sólidos	10 %
Volumen	100 mL
Mineral	Catalizador agotado
Peso del mineral	10 g
Temperatura	Ambiente (18 °C)

2.2.3 ANÁLISIS DE INFLUENCIA DEL PORCENTAJE DE SÓLIDOS EN LA LIXIVIACIÓN DE CATALIZADOR AGOTADO.

La influencia del porcentaje de sólidos se realizó utilizando ácido clorhídrico como agente lixivante. Posteriormente se pesó el mineral de polvo de catalizador agotado para obtener una cantidad de sólidos de 10, 20, 30, 40, 50 %.

El proceso de lixiviación se realiza como en el procedimiento propuesto en la Sección 2.2.1. De acuerdo a los ensayos realizados en la Sección 2.2.2 la mejor concentración es de 3,0 M. En la Tabla 2.3 se establecen las condiciones de operación de los ensayos ejecutados.

Tabla 2.3. Condiciones empleadas en las pruebas de lixiviación del catalizador agotado utilizando ácido clorhídrico y modificando el porcentaje de sólidos.

Agente lixivante	Ácido Clorhídrico
Concentración	3,0 M
Sólidos	10, 20, 30, 40 y 50 (%)
Volumen	100 mL
Mineral	Catalizador agotado
Peso del mineral	10, 20, 30, 40 y 50 (g)
Temperatura	Ambiente (18 °C)

2.2.4 ESTABLECIMIENTO DEL MEJOR TIEMPO DE LIXIVIACIÓN UTILIZANDO ÁCIDO CLORHÍDRICO.

Para los ensayos se emplearon diferentes tiempos de lixiviación 2, 6, 9, 15, 18 y 24 horas, bajo las mejores condiciones del porcentaje de sólidos y de la mejor concentración de ácido clorhídrico con la misma metodología propuesta en la Sección 2.2.1, con el propósito de establecer cuál de estos tiempos permitirá la mejor extracción de lantano. A través de este procedimiento fue posible conocer la cinética de lixiviación.

2.3 EVALUACIÓN DEL PROCESO DE PURIFICACIÓN DE SOLUCIONES LIXIVIADAS POR MEDIO DE EXTRACCIÓN DE SOLVENTES Y PRECIPITACIÓN CON ACIDO OXÁLICO.

2.3.1 ENSAYOS DE EXTRACCIÓN POR SOLVENTES

Las condiciones necesarias para una correcta extracción de lantano de la solución fuerte obtenida de la lixiviación fueron determinadas con el método de extracción por solventes. En la Figura 2.4 se observa la decantación de la fase orgánica y la fase acuosa.

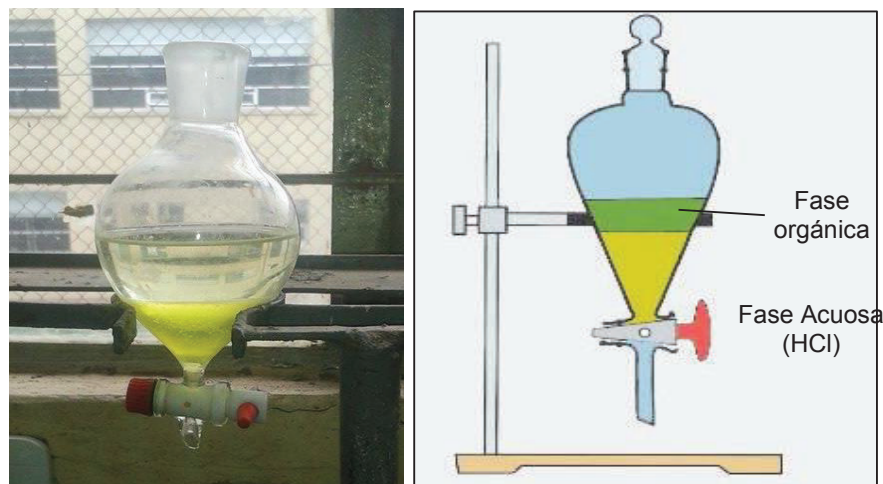


Figura 2.4. Decantación de la fase acuosa y fase orgánica luego del proceso de extracción por solventes

Para la extracción se realizaron dos ensayos el primero en base a una solución orgánica de hexano y (DEPHA) y la segunda con hexano y (TBP), la solución fuerte se mezcló con la solución orgánica en un erlenmeyer de 250 mL, en una relación de 1:1, con diferentes concentraciones de solvente (0,5 M, 1,0 M y 2,0 M) y se agitó por 30 minutos, usando un embudo de separación se puso a decantar la muestra obteniéndose una fase acuosa y una fase orgánica, para la determinación de la cantidad de lantano que se encuentra en la fase orgánica, se tomó una alícuota de la fase líquida que es examinada en el ICP, y se estableció el resultado por diferencias de porcentaje (Ron, 2016, p. 52).

En la Tabla 2.4 se muestran las condiciones a las que se trabajaron estos ensayos.

Tabla 2.4. Condiciones empleadas en las pruebas de extracción por solventes usando como agentes extractantes DEPHA y TBP.

Agente extractante	Ácido fosfórico di-etilhexilo (DEPHA) Fosfato de tri-n-butilo (TBP)
Concentración	0,5M; 1,0 M; 3,0 M
Solvente orgánico	Hexano
Volumen de solución fuerte	100 mL
Relación A/O	1
Tiempo de residencia (minutos)	30

2.3.2 PURIFICACIÓN DE LA FASE ORGÁNICA A TRAVÉS DEL PROCESO *SCRUBBING*

Para la purificación se utilizó agua desionizada a 70 °C que se añadió a la solución orgánica en una relación de 1:1, en un matraz erlenmeyer de 250 ml, procediendo agitar durante 30 minutos, la mezcla se decantó durante 10 minutos, esperando la eliminación de fósforo y otras impurezas, desechando la fase acuosa (Jorjani y Shabbazi 2012, p. 5).

La determinación de la concentración de lantano en la fase acuosa se realizó con la técnica de espectrofotometría óptica con plasma (ICP) ELMER ÓPTIMA 8000.

2.3.3 PROCESO DE RE-EXTRACCIÓN DE LANTANO

Para la re-extracción de lantano se añadió a la fase orgánica soluciones de ácido clorhídrico en diferentes concentraciones (1,0 M, 2,0 M y 3,0 M), en relación 1:1, se agitó la muestra durante 30 minutos, luego se decantó por el mismo espacio de tiempo, finalmente se tomó una alícuota a la que se le sometió a un análisis ICP, con el propósito de establecer la cantidad de lantano presente en la fase acuosa.

Tabla 2.5. Condiciones utilizadas en las pruebas de re – extracción usando como agente purificador ácido clorhídrico.

Agente extractante	Ácido fosfórico di-etilhexilo (DEPHA)
Concentración agente extractante	1,0 M
Solvente orgánico	Hexano
Volumen de solución enriquecida	100 mL
Relación A/O	1
Agente purificador	Ácido clorhídrico
Concentración agente purificador	1,0 M, 2,0 M, 3,0 M
Tiempo de residencia (minutos)	30

2.3.4 PROCESO DE PRECIPITACIÓN

La precipitación se realizó utilizando la fase acuosa obtenida de la re-extracción, integrando ácido oxálico para la formación de oxalato de lantano, a través de agitación constante durante 10 minutos, el hidróxido de sodio se fue añadiendo mientras la muestra se estaba agitando hasta obtener un valor de pH entre 2 a 3, luego se procedió a filtrar por gravedad las sales precipitadas. La solución obtenida se analizó por espectrofotometría con plasma ICP, el precipitado se envió a calcinar.

2.3.5 CALCINACIÓN DEL PRECIPITADO

La calcinación se realizó con el fin de eliminar la presencia de carbono existente en el oxalato de lantano producto de la precipitación. Para efectuar la calcinación del catalizador agotado se realizó el siguiente proceso:

- La mufla adquirió una temperatura de 750°C.
- En un crisol de arcilla se pesó los gramos de precipitado obtenido en el proceso anterior.
- El crisol se puso en la mufla en el momento que alcanzó la temperatura deseada durante una hora.
- Al finalizar la primera hora, se subió la temperatura de la mufla hasta alcanzar los 800 °C, esto se dejó durante un tiempo de 1 hora.
- Posteriormente se subió la temperatura de la mufla hasta alcanzar los 850 °C y se dejó durante un tiempo de 2 horas.
- Al finalizar, el crisol fue removido de la mufla e instalado en un desecador por una hora.
- Se pesó el precipitado y se envió al análisis de DRX.

2.4 SELECCIÓN DE LA MEJOR ALTERNATIVA TÉCNICO ECONÓMICA PARA LA RECUPERACIÓN DE ÓXIDO DE LANTANO A PARTIR DEL CATALIZADOR AGOTADO DE LA UNIDAD DE CRAQUEO CATALÍTICO FLUIDIZADO (FCC).

Luego de establecer las mejores condiciones de lixiviación, extracción por solventes y precipitación, se efectuó el diagrama de flujo de proceso para una capacidad de 480 toneladas al año. En el estudio de la mejor alternativa técnico económica para la recuperación del óxido de lantano, se determinó los indicadores financieros como son tasa interna de retorno (TIR) y el valor actual neto (VAN). Con estos indicadores financieros se estableció si el proceso es o no rentable, para lo que fue obligatorio realizar el flujo de caja basándose en los precios de materia prima, equipos, reactivos, costos variables, para el cálculo de la depreciación se manejó la técnica de depreciación lineal, debido a que la depreciación es el desgaste que sufre un activo como resultado de su uso, y el desgaste de la maquinaria es el mismo cada año. El flujo de caja se realizó para un tiempo de vida útil de 10 años, para empezar con este proyecto se tomó en cuenta el realizar un préstamo con una tasa de interés anual del 10 %, además los ingresos que adquiriría la planta se obtuvieron tomando en cuenta la comercialización de las sales de lantano (La_2O_3).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se explican los resultados logrados en el trabajo experimental realizado, para la recuperación de óxido de lantano del catalizador agotado de la unidad de Craqueo Catalítico Fluidizado (FCC) de la Refinería Estatal de Esmeraldas.

Además se presenta el diagrama de flujo propuesto para la recuperación de lantano y para diseñar una planta con capacidad de manejo de 480 toneladas de catalizador agotado al año.

3.1 RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN FÍSICA, QUÍMICA Y MINERALÓGICA DEL CATALIZADOR AGOTADO DE FCC DE LA REFINERÍA DE ESMERALDAS.

3.1.1 RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN FÍSICA DEL CATALIZADOR AGOTADO DE FCC.

La utilización de catalizadores en la Unidad de Craqueo Catalítico Fluidizado (FCC) es necesaria para reducir temperaturas y presiones de operación, dar estabilidad a los gases de craqueo y atenuar la producción de elementos no deseados con el propósito de obtener hidrocarburos de calidad.

La utilidad de los catalizadores es limitada, al terminar el tiempo de vida útil se anula su capacidad de trabajo y se transforma en un residuo cargado de elementos tóxicos.

3.1.1.1 Análisis granulométrico, densidad real y aparente del catalizador agotado FCC.

En la Tabla 3.1 se presentan los resultados de las propiedades físicas de las muestras del catalizador agotado obtenido en la Refinería Estatal de

Esmeraldas, obtenidas de acuerdo al procedimiento experimental descrito en la Sección 2.2.1.

El trabajo del catalizador en el reactor depende en gran medida de la densidad aparente (la porosidad del sólido), que al mantenerse en un límite adecuado favorece el proceso de fluidización.

Los valores de densidad real y aparente encontrados en este trabajo fueron de 1,02 y 0,99 g/cm³, como se propone en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Resultados de la densidad real, granulometría y densidad aparente del catalizador agotado.

Propiedad física	Valor
Densidad real	1,02 g/cm ³
Granulometría d ₈₀	105 μm
Densidad aparente	0,99 g/cm ³

La literatura reporta que la distribución del tamaño de partículas adecuado para catalizadores de craqueo catalítico está entre los 40 a 105 μm, sin embargo, se asegura que la realidad es diferente, encontrándose en tamaños entre 40 a 150 μm en catalizadores frescos (Barrera, 2015, p. 49) (Carrera, 2013).

Los catalizadores tienen un tamaño de partícula promedio de 75 μm y están constituidos por un componente activo, una matriz y aditivos (Flores, 2007, p. 14).

Los resultados del estudio granulométrico realizado se indican en la Tabla 3.2. Se observa que el tamaño de partículas es menor a 106 μm, el valor adquirido se ubica dentro del rango establecido.

Tabla 3.2. Resultados de la granulometría realizada al catalizador agotado

Malla	μm	Peso Retenido (g)	(%) retenido	(%) retenido acumulado	(%) pasado acumulado
20	850	0,55	0,19	0,19	99,80
30	600	0,32	0,11	0,31	99,69
40	425	0,30	0,11	0,41	99,58
50	300	0,58	0,21	0,62	99,38
60	250	0,35	0,12	0,74	99,25
70	212	0,10	0,03	0,78	99,22
80	180	0,40	0,14	0,92	99,07
100	150	4,80	1,70	2,62	97,37
150	106	47,60	16,90	19,52	80,47
200	75	139,00	49,37	68,89	31,10
270	53	66,30	23,55	92,44	7,55
325	45	14,80	5,25	97,69	2,30
400	38	4,20	1,49	99,18	0,81
Fondo	-----	2,20	0,78	100,00	-
	TOTAL	281,50	100,00	d₈₀=	105 μm

La Figura 3.1 pertenece a la curva granulométrica del catalizador agotado. En este estudio el 80 % del catalizador agotado muestra un tamaño de partícula de 105 μm , encontrándose en el nivel apropiado

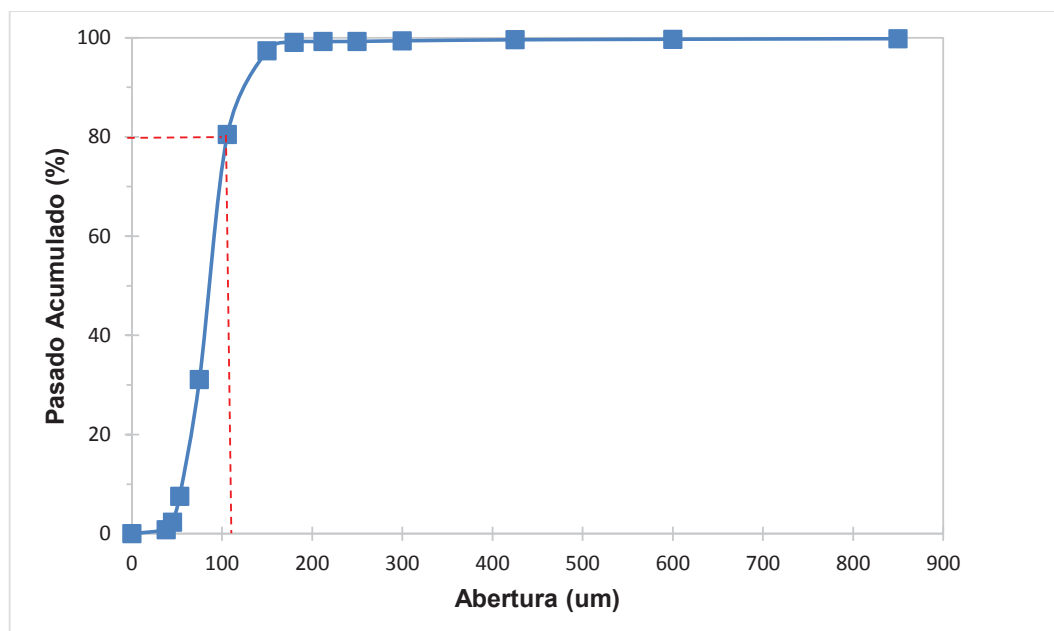


Figura 3.1. Porcentaje pasado acumulado del catalizador agotado vs abertura de la malla del tamiz (μm)

3.1.2 RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DEL CATALIZADOR AGOTADO DE FCC.

3.1.2.1 Análisis de la composición química del catalizador agotado usando microscopía electrónica de barrido con analizador de rayos x.

Los resultados de la composición química del catalizador agotado fueron analizados en un microscopio electrónico de barrido marca Bruker (MEB-EDX Tescan) con analizador de rayos X (Quantax), encontrándose la presencia de 30,4 % de aluminio, 29,7 % de silicio, 2,3 % de lantano y 22,0 % de vanadio, y valores inferiores a 1,6 % en los otros elementos del catalizador agotado, mientras que en el catalizador virgen no se observa la presencia de hierro, plomo y mercurio, y además el vanadio y el níquel se encuentran en un porcentaje menor al 0,1 %, como se observa en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3. Resultados de la composición elemental del catalizador agotado

Elemento	Catalizador agotado	Catalizador Virgen
Aluminio (%)	30,4	32,0
Silicio (%)	29,7	30,0
Lantano (%)	2,3	2,5
Vanadio (%)	2,2	<0,1
Molibdeno (%)	1,6	1,5
Titanio (%)	1,4	1,4
Níquel (%)	1,2	<0,1
Hierro (%)	1,1	-----
Plomo (mg/kg)	20,0	-----
Mercurio (mg/kg)	15,0	-----

(Barrera, 2015, p. 50)

La presencia mayoritaria de metales como el aluminio y silicio, 30,4 % y 29,7 % tiene, como propósito dar mayor estabilidad térmica y mejor capacidad de respuesta frente a los agentes ácidos (Márquez, Herrera y Gutiérrez, 1999, p. 5).

El importante porcentaje de lantano presente en el catalizador se debe a que se constituye en un puente estabilizador de los átomos de aluminio en la estructura

de la zeolita cuando el catalizador se somete a altas temperaturas. Por otro lado promueve la acción del catalizador, facilitando la selectividad de gasolinas pero reduciendo el octanaje (Flores, 2007, pp. 14-15).

Según Barrera (2015) el catalizador agotado se diferencia del catalizador virgen por el tamaño y volumen de poro siendo de 7,9 Å y 0,08 cm³ y 8,0 Å y 0,10 cm³ respectivamente, lo cual ayuda en las reacciones de craqueo debido a que los átomos pertenecientes a los hidrocarburos a través de los poros alcanzan los espacios ácidos.

En la Figura 3.2, se presenta una imagen del mineral de catalizador de FCC, donde se pueden identificar en las diferentes partículas, las estructuras de lantano presentes en el mineral asociado a la faujasita. Existen partículas de diferente tamaño entre 25 a 200 μm. Este análisis se realizó en el equipo de microscopía electrónica de barrido (Tescan-Vega).

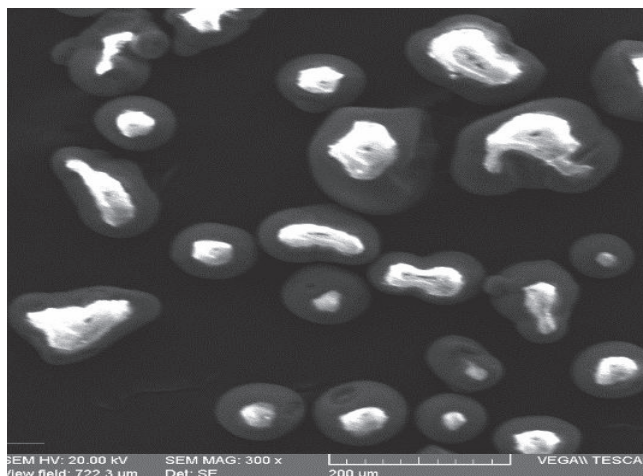


Figura 3.2. Fotografía de partículas del mineral de catalizador agotado FCC (200 y 500 μm)

3.1.3 RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA DEL CATALIZADOR AGOTADO DE FCC.

La faujasita es el principal componente mineralógico encontrado en las muestras de catalizador agotado de la Refinería Estatal de Esmeraldas presentándose en un porcentaje aproximado del 80 % (Barrera, 2015, p. 161). Se encontró la

presencia de faujasita, caolinita, bohemita y muscovita, estos cuatro compuestos forman la red cristalina zeolítica del catalizador, esto se comprende porque la zeolita de tipo estructural FAU tiene alta estabilidad térmica, poros de gran diámetro con estructura rígida y presencia de un alto contenido de sodio, características que le dan preferencia para su utilización en el craqueo de hidrocarburos, además que se emplea en más del 95 % del mercado de catalizadores (Díaz y et al, 2012, p. 454).

Guisnet y Ramoa (2006) manifiestan que el lantano entra en forma hidratada en la zeolita y tras la disociación de las moléculas de agua, se produce la formación de los sitios ácidos. Por lo cual la mayor presencia de lantano se tendrá en la faujasita ya que es pentadeca hidratado, y al encontrarse la faujasita en un 80 % (Barrera, 2015), favorecerá a la activación del catalizador. En la Tabla 3.4 se muestra los minerales encontrados en el catalizador agotado.

Tabla 3.4. Composición mineralógica presente en el catalizador agotado

Componente	Fórmula
Faujasita	$(\text{Na,Ca.Mg})_5(\text{Si,Al})_{12}\text{O}_{24} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$
Caolinita	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
Bohemita	$\text{AlO}(\text{OH})$
Muscovita	$\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH,F})_2$
Míllerita	NiS
Molibdenita	MoS_2
Anatasa	TiO_2

(Barrera, 2015, p. 53)

3.2 EVALUACIÓN DEL PROCESO DE LIXIVIACIÓN ÁCIDA PARA LA RECUPERACIÓN DE LANTANO DEL CATALIZADOR AGOTADO DE FCC.

3.2.1 ENSAYOS DE LIXIVIACIÓN

La recuperación de lantano se realizó a través de un proceso de lixiviación utilizando ácido clorhídrico, ácido nítrico y ácido sulfúrico para lo cual se analizó

la incidencia del agente lixiviante, la concentración, el porcentaje de sólidos y el tiempo de lixiviación.

3.2.1.1 Influencia del agente lixiviante

Para este análisis se utilizaron como agentes lixiviantes ácido clorhídrico (HCl), ácido nítrico (HNO₃), ácido sulfúrico (H₂SO₄), los ensayos de lixiviación se realizaron a concentraciones de 1 M, 2 M, y 3 M, a un tiempo de 24 h, se trabajó con un contenido de sólidos del 10 %, El objetivo fue evaluar la recuperación de lantano y determinar que ácido da mejores recuperaciones, para elegir el agente lixiviante más adecuado como se señaló en la Sección 2.2.1.

En la Figura 3.3 se muestran las recuperaciones de lantano a las condiciones mencionadas y se observa que los valores de disolución muestran porcentajes altos de recuperación de lantano en los tres casos, alcanzando 89 %, 42 % y 26 % en ensayos con HCl, HNO₃ y H₂SO₄ a una concentración de 1 M respectivamente.

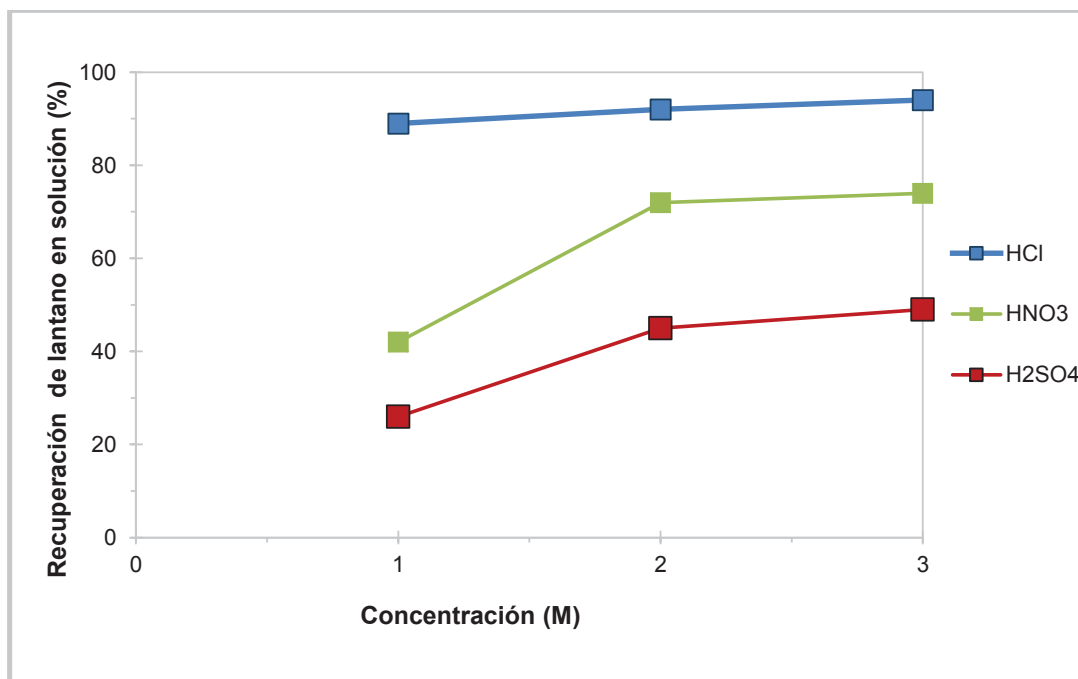


Figura 3.3. Recuperación de lantano en los ensayos de lixiviación usando ácido clorhídrico, nítrico y sulfúrico a 1 M, 2 M, 3 M, 10 % de sólidos y 24 h.

Para una concentración de 2 M de agente lixivante se puede observar que sigue manteniéndose la tendencia de mayor recuperación con el ácido clorhídrico y menor recuperación con el ácido sulfúrico, en todos los ensayos de lixiviación se presenta un incremento en la recuperación, teniendo 92 % en ensayos con HCl, 72 % con HNO₃, y 45 % con H₂SO₄.

Al incrementar la concentración del agente lixivante a 3 M se adquiere un incremento en los valores de recuperación de lantano con HCl aproximados al 94 %, se observa que la recuperación aumentó en cada uno de los agentes lixiviantes, pero el ácido clorhídrico continúa siendo el que proporciona mejores resultados en relación a los obtenidos con ácido nítrico con el que se alcanza una recuperación del 74 % y con el ácido sulfúrico se obtiene con una recuperación del 49 %. De acuerdo a los resultados obtenidos se observa que el mejor agente lixivante es el ácido clorhídrico, si se analiza el diagrama de Pourbaix mencionado en la Sección 1.1.4.1, se muestra que el HCl se encuentra en una zona estable y a bajo pH por lo que facilita la formación de cloruro de lantano, mientras que el HNO₃ se encuentra fuera de la zona de estabilidad, por lo que el ácido nítrico es inestable y es mucho más difícil su formación. Por otra parte, para la formación del sulfato de lantano se observa que éste se encuentra en un rango neutral y no ácido, ésta es la razón por lo que es muy difícil su obtención, y si se deseara producir mejores porcentajes de recuperación de lantano con ácido sulfúrico es necesario subir el valor de pH hasta alcanzar los indicados en la zona de estabilidad del ácido sulfúrico.

La solubilidad del cloruro de lantano es de 3,895 g/L en agua (Saeger, 1990, p. 36), mientras que la del sulfato de lantano es de 2,130 g/L en agua a condiciones de 25 °C respectivamente, con lo que se confirma lo observado en el diagrama de Pourbaix.

Las mejores condiciones de lixiviación para la recuperación de tierras raras obtenidas de baterías gastadas de níquel-hidruro metálico ocurren con ácido sulfúrico, obteniéndose una recuperación del 98 % (Innocenzi y Veglio, 2012, p. 185).

Por otro lado, Jorjani et al (2012) reportan un promedio de 88 % de recuperación de tierras raras, incluyendo lantano, en el proceso de lixiviación con ácido nítrico, de apatita concentrada.

Kim et al. (2016) reportan una recuperación del 90 % de tierras raras de apatita. Asegurando que el mejor agente lixivante es el ácido clorhídrico. Con base en los reportes mencionados y acorde a los resultados conseguidos en esta investigación, los porcentajes de recuperación de tierras raras obtenidos en el proceso por lixiviación dependen del tipo de material a utilizarse, por lo que se asegura que el mejor agente lixivante para la recuperación de lantano de catalizador agotado de FCC es el ácido clorhídrico. Esto se corrobora de acuerdo al diagrama de Pourbaix mencionado en la Figura 1.3 en donde se observa que de los tres ácidos mencionados (HCl, HNO₃ y H₂SO₄), el cloruro de lantano es el más fácil en formarse, debido a su bajo pH y además se encuentra en la zona de solubilidad y estabilidad del lantano como se mencionó anteriormente.

3.2.1.2 Lixiviación ácida a diferentes concentraciones

Una vez demostrado que el ácido clorhídrico es el mejor agente lixivante para la recuperación de lantano de catalizador agotado de FCC, fue necesario determinar el nivel de concentración apropiado para maximizar los resultados, para el efecto, se realizaron ensayos para concentraciones de 0,5 M; 1,0 M; 2,0 M; 3,0 M, 4,0 M y 6,0 M estableciéndose que las concentraciones de 3,0 M y 4,0 M permiten alcanzar las máximas recuperaciones con el 93,7 % y 93,8 %, respectivamente.

En la Figura 3.4 se indican los valores de las recuperaciones de lantano a diferentes concentraciones de ácido clorhídrico en donde se puede observar un incremento a partir de un 89 % que presenta al trabajar con una concentración de ácido clorhídrico del 0,5 M y hasta un máximo del 93,8 % al trabajar con una concentración de 4,0 M, por otra parte el incremento de la recuperación de lantano al aumentar la concentración se debe a la gran cantidad de iones cloruro consumidos en el proceso de lixiviación por los metales y elementos encontrados en el polvo de catalizador agotado que tienden a formar nuevos compuestos

solubles. Aclarando que para los ensayos posteriores se trabajó con concentraciones de 3,0 M debido a que el porcentaje de recuperación fue similar al de 4,0 M y por el alto costo del ácido clorhídrico.

De acuerdo a los resultados logrados, en los ensayos con varias concentraciones las diferencias porcentuales no son significativas, en este sentido Kim et al. (2016), reportan una recuperación del 92 % de tierras raras a una concentración de 2,0 M de ácido clorhídrico, mientras que el resultado de recuperación obtenido para este ensayo con la misma concentración es de 91,9 % como se observa en la Figura 3.4. Con estos resultados se verifica la buena aceptación del lantano al ser tratado con soluciones de ácido clorhídrico.

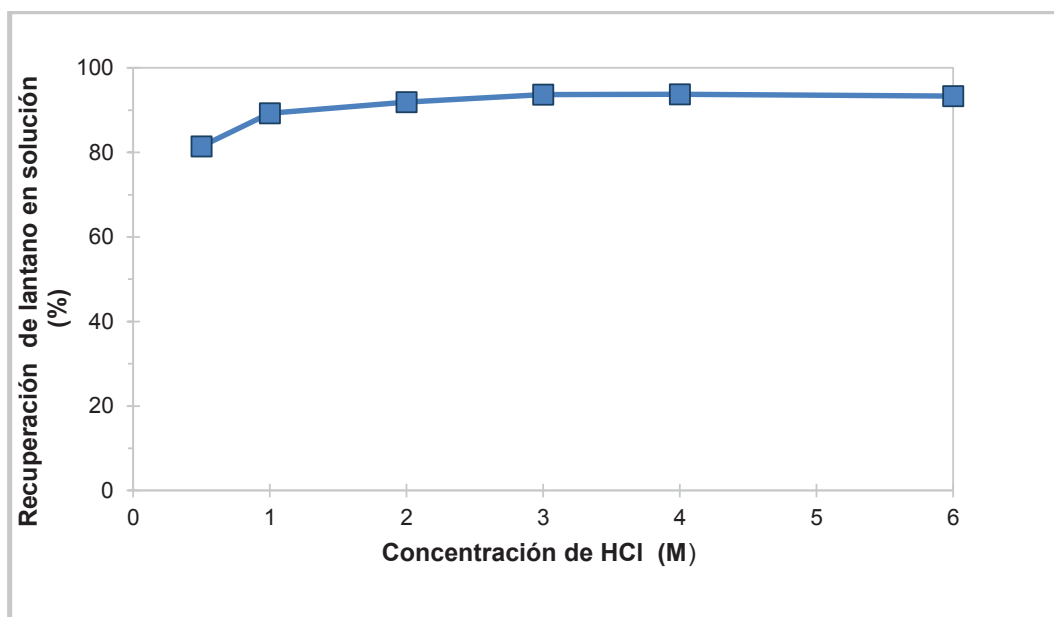


Figura 3.4 Recuperación de lantano en los ensayos de lixiviación usando ácido clorhídrico a diferentes concentraciones, 10 % de sólidos y 24 h.

3.2.1.3 Análisis de la influencia del porcentaje de sólidos en la lixiviación de catalizador agotado.

El estudio de la influencia del porcentaje de sólidos en la lixiviación se trabajó con una concentración de 3,0 M de ácido clorhídrico y un tiempo de lixiviación de 24 horas, siguiendo el proceso presentado en la Sección 2.2.1.

En la Figura 3.5 se exponen las recuperaciones de lantano con distintos porcentajes de sólidos para los estudios del proceso de lixiviación, observándose que la recuperación de lantano empieza a disminuir al aumentar el porcentaje de sólidos. Para contenidos de sólidos del 10, 20, 30, 40 y 50 %, se obtienen recuperaciones de 93,7; 87,1; 70,8; 70,6 y 67,1 %, respectivamente.

En la Figura 3.5 la recuperación de lantano disminuye debido a que al aumentar la cantidad de catalizador agotado se posee menor cantidad de ácido clorhídrico utilizable para lixiviar y la solución se satura con los cloruros de lantano formados, es decir, existe muy poco ácido para todos los cloruros de lantano posibles a formarse y por ende existe menor cantidad de productos solubles y la recuperación disminuye.

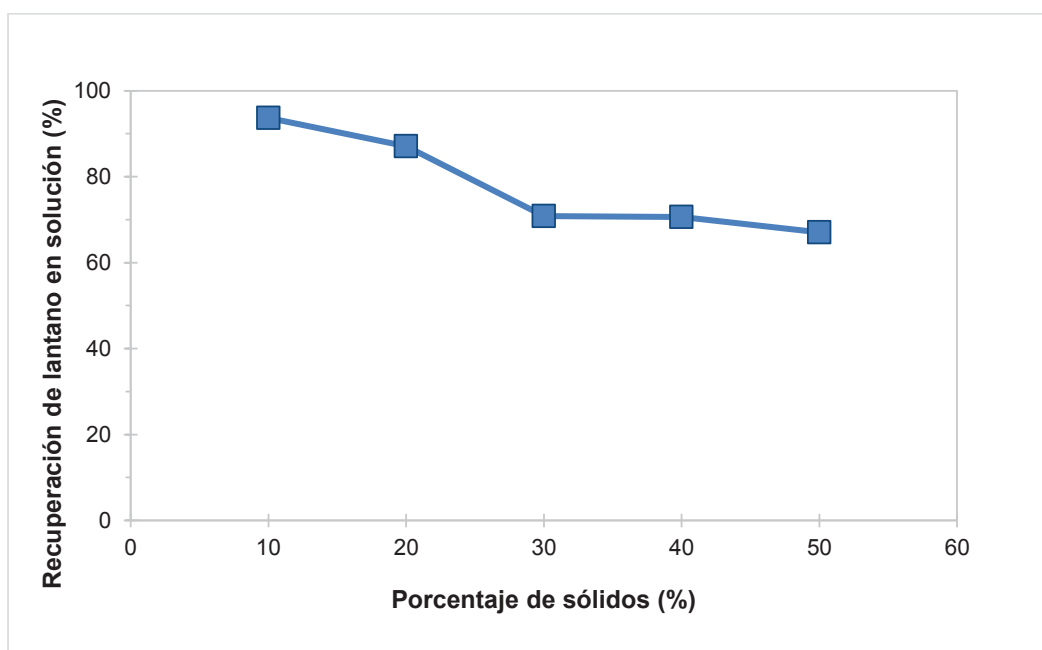


Figura 3.5. Influencia de porcentajes de sólidos en la recuperación de lantano con HCl, a una concentración de 3,0 M y tiempo de 24h.

3.2.1.4 Establecimiento del mejor tiempo de lixiviación utilizando ácido clorhídrico.

Para obtener los resultados del tiempo de lixiviación se sometió a las muestras a lixivitaciones con ácido clorhídrico a diferentes tiempos de 2, 6, 9, 15, 18 y 24

horas. Considerando los datos de recuperación en cada lapso de tiempo, a las dos horas la recuperación apenas fue del 22,0 %, sin embargo, de las cero a las seis horas, ocurre el mayor porcentaje de recuperación 77,9 %, a partir de ese momento, la recuperación es más lenta subiendo progresivamente hasta llegar al 93,7 % a las 24 horas como máxima recuperación, como se observa en la Figura 3.6. Los datos de extracción de tierras raras reportados por Kim et al. (2016), utilizando ácido clorhídrico a 20 °C en 4 a 24 horas alcanzan 70 % y 90 % respectivamente de recuperación, con esto se verifica que ensayos a mayores tiempos de lixiviación admiten mayores recuperaciones, porque el ácido clorhídrico interactúa durante más tiempo con el material a disolver, en este caso el polvo de catalizador agotado.

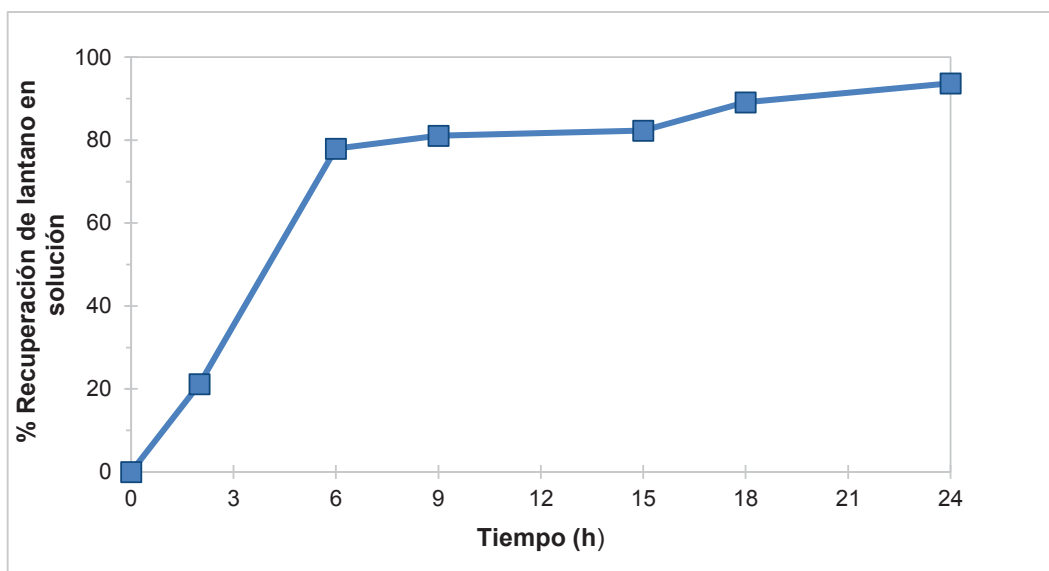


Figura 3.6. Recuperación de lantano en los ensayos de lixiviación con HCl a 3,0 M, 10 % de sólidos y diferentes tiempos de lixiviación.

3.3 EVALUACIÓN DEL PROCESO DE PURIFICACIÓN DE SOLUCIONES LIXIVIADAS POR MEDIO DE EXTRACCIÓN DE SOLVENTES Y PRECIPITACIÓN CON ÁCIDO OXÁLICO.

Se presentan los resultados conseguidos en el proceso de purificación de las soluciones de lixiviación con solventes y los

resultados obtenidos del proceso de recuperación de óxido de lantano precipitando con ácido oxálico.

3.3.1 PROCESO DE EXTRACCIÓN CON SOLVENTES

En esta parte se indican los resultados conseguidos al ejecutar los ensayos de extracción por solventes y posterior recuperación de óxido de lantano al realizar precipitación con ácido oxálico, en esta etapa se buscó evaluar la influencia del agente extractante y el solvente en el que se encuentra diluido, la concentración del agente extractante, para todos los ensayos se realizó a un tiempo de 30 minutos y no se analizó la incidencia de la relación de volúmenes por lo cual en todos los ensayos la relación entre la fase orgánica y acuosa es 1, usando la metodología presentada en la Sección 2.3.1.

3.3.1.1 Influencia del agente extractante y el solvente orgánico

La extracción con solventes se realizó con el fin de separar el lantano de los otros elementos que no son de interés, para lo cual se utilizó como agentes extractantes orgánicos el DEPHA (ácido fosfórico di-etilhexilo) y el TBP (fosfato de tri-n-butilo) disueltos en n-hexano.

La solución orgánica se formó al poner en contacto la concentración de DEPHA o TBP en n-hexano, posteriormente la solución formada entró en contacto con la solución fuerte del proceso de lixiviación que viene a ser la solución acuosa, estas dos soluciones se encuentran en relación A/O=1.

En la Figura 3.7 se indica el porcentaje de influencia del extractante y el solvente orgánico, en la solución a concentración 0,5 M, observándose que el DEPHA es superior al TBP, teniendo una extracción del 97,3 % y del 69,0 % de lantano respectivamente.

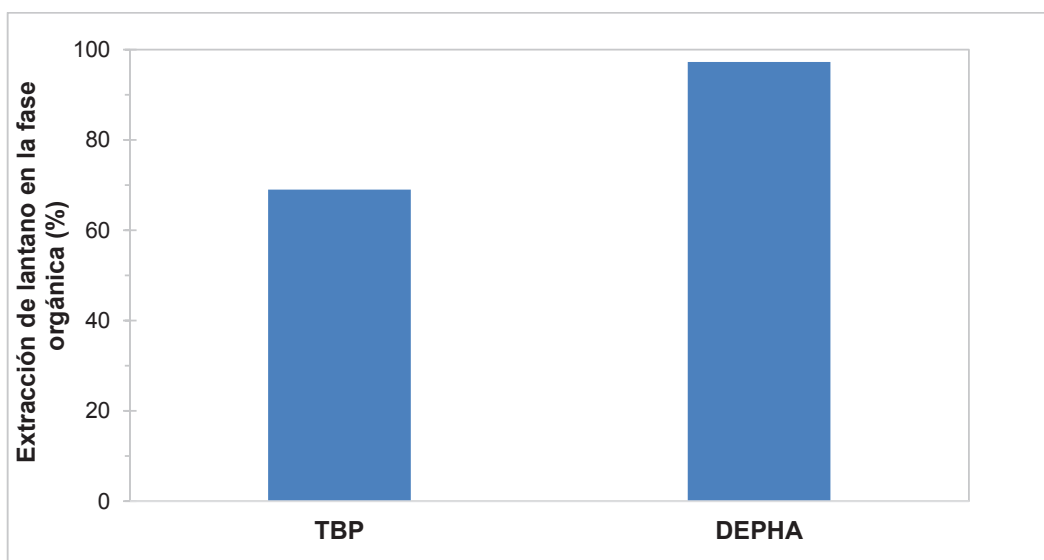


Figura 3.7. Incidencia de la concentración de extractantes 0,5 M en n-hexano, en la extracción en la fase orgánica de lantano, relación A/O =1, durante 30 minutos.

La Figura 3.8 indica la incidencia del agente extractante en n-hexano para una concentración 1,0 M; el primer agente utilizado es el TBP con el que se logra una extracción de 88,2 % que supera a la alcanzada con 0,5 M del mismo, pero no logra superar la extracción conseguida por el segundo agente extractante en este caso el DEPHA que alcanza el 98,5 % de extracción de lantano.

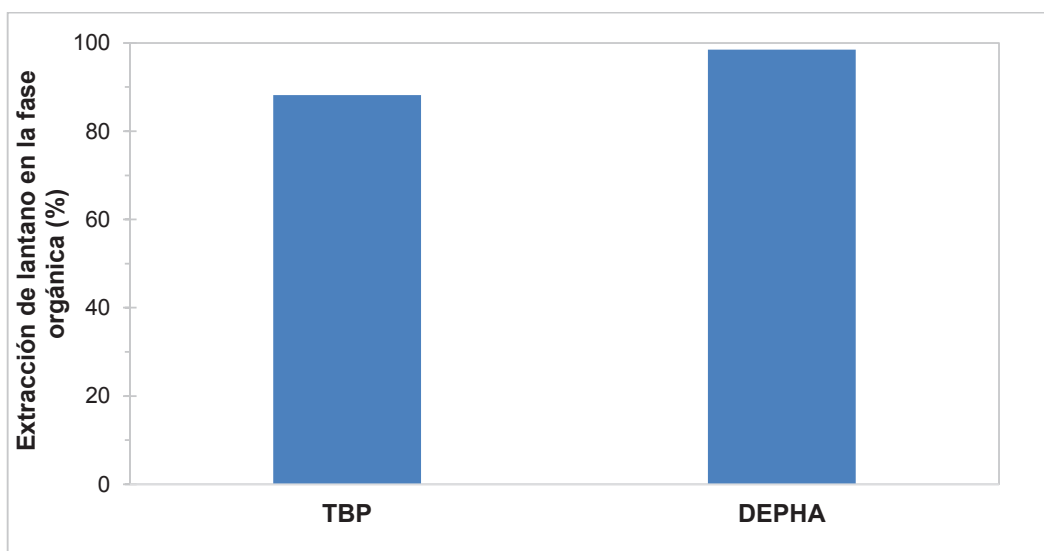


Figura 3.8. Incidencia de la concentración de extractantes 1,0 M en n hexano, en la extracción en la fase orgánica de lantano, relación A/O =1, durante 30 minutos.

Al aumentar la cantidad de agente extractante a 2,0 M en el caso del TBP se logró una excelente extracción de lantano que es del 95,8 % mientras que el DEPHA presenta una extracción del 98,9 % que supera a la alcanzada por el TBP como se presentan en la Figura 3.9, mediante estos resultados se asegura que el lantano es más a fin con el agente DEPHA y que al aumentar la concentración mejora el índice de extracción.

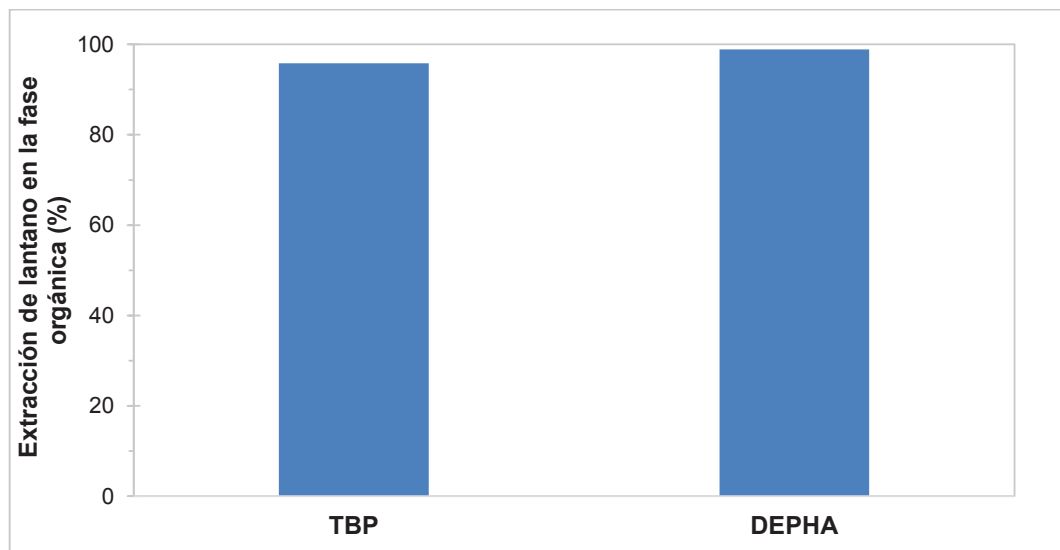


Figura 3.9. Incidencia de la concentración de DEPHA 2,0 M en hexano, en la extracción en la fase orgánica de lantano, relación A/O =1, durante 30 minutos.

En la literatura encontrada con respecto a este análisis, Desouky (2006) reporta una extracción de lantano del 94,6 %, en un ensayo realizado a 1,0 M con DEPHA, indicando en contraste con los resultados obtenidos que cualquier concentración de DEPHA permite obtener resultados superiores al 90,0 % de extracción.

3.3.1.2 Influencia de la concentración del agente extractante

El DEPHA (ácido fosfórico di-etilhexilo) demostró ser el agente extractante que permitió alcanzar la mejor extracción de lantano con respecto al TBP (fosfato de tri-n-butilo), por lo que se analizó su influencia al ejecutar este proceso variando

las concentraciones del agente extractante en la solución orgánica, como se muestra en la Figura 3.10, en la que se observa que mientras aumenta la concentración de extractante se presenta un incremento en los valores de extracción. En los ensayos realizados para concentraciones de 0,5; 1,0 y 2,0 M se obtuvieron porcentajes de extracción de 97,3 %, 98,5 % y 98,9 % respectivamente.

La fase orgánica con altas concentraciones de DEPHA garantiza mejores rendimientos en la extracción del metal, sin embargo, presenta problemas para el transporte en masa debido a la tensión superficial y la alta viscosidad, lo que implica que el porcentaje de extracción del metal está directamente relacionado con la concentración del extractante en la fase orgánica (Duperly, Laverde, y Escalante , 2005, pp. 115 - 116).

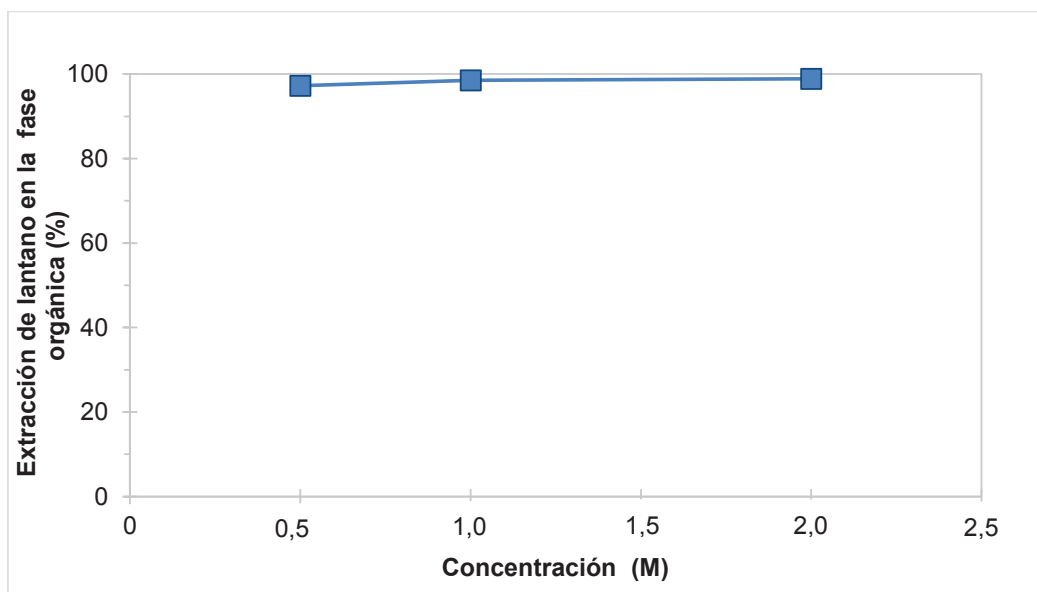


Figura 3.10. Extracción de lantano de la fase orgánica variando la concentración de DEPHA en n-hexano, relación A/O=1, durante 30 minutos.

Duperly et al (2005), aseguran que el incremento del 10 % de DEPHA genera únicamente un aumento del 5 % en la extracción, y que en el caso contrario al aumentar la concentración del solvente orgánico (hexano) se incrementa la viscosidad debido a sus características físicas dificultando el flujo de masa

y por ende encareciendo los costos del proceso, debido a que se necesita máquinas con una agitación mayor lo cual aumenta el gasto energético.

3.3.2 PROCESO DE *SCRUBBING* O PURIFICACIÓN DE LA FASE ORGÁNICA

Este proceso se realizó para purificar la fase orgánica sin perjudicar al metal de interés, ya que al realizarse la re-extracción directa sin el proceso de *scrubbing* se obtenía fosfito de lantano, compuesto sin uso industrial.

En este proceso se purificó la fase orgánica sin afectar al metal de interés, para el efecto, se utilizó como agente purificador agua desionizada a diferentes volúmenes (37,5; 75,0 y 150,0 mL) por treinta minutos en agitación, de esta manera se eliminó la mayor cantidad de impurezas.

Al utilizar agua desionizada calentada a 70 °C se puede remover de la fase orgánica del 30 al 80 % de impurezas como calcio, hierro y fosforo (Jorjani y Shabbazi, 2012, p. 5).

Se trabajó únicamente con agua desionizada y no con ácido, en función de que su uso podía implicar alguna precipitación en la fase orgánica, debido a la influencia de grupos iónicos.

Los resultados indican que no existen pérdidas de lantano significativas conforme se aumentó o disminuyó el agua desionizada a la solución orgánica, encontrándose pérdidas de lantano de entre 0,08 al 0,16 % lo cual es casi despreciable, pero ayuda a la remoción y eliminación de impurezas presentes en esta etapa.

3.3.3 PROCESO DE RE - EXTRACCIÓN

Para la re - extracción del lantano de la fase orgánica previamente purificada se utilizaron soluciones de ácido clorhídrico a diferentes concentraciones, en

agitación durante 30 minutos, para posteriormente decantar las dos fases esperando que el lantano que se encuentra en la fase orgánica pase a la fase acuosa.

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 3.11, en donde se visualiza como se mejora la re-extracción de lantano al incrementar las concentraciones de ácido clorhídrico.

Trabajando a concentraciones de 1 M, 2 M y 3 M se obtuvieron valores de recuperación de lantano de 50,8; 60,1 y 80,9 % respectivamente. La literatura reporta en este proceso recuperaciones de 81,12 % con ácido clorhídrico (Desouky, 2006, p. 167).

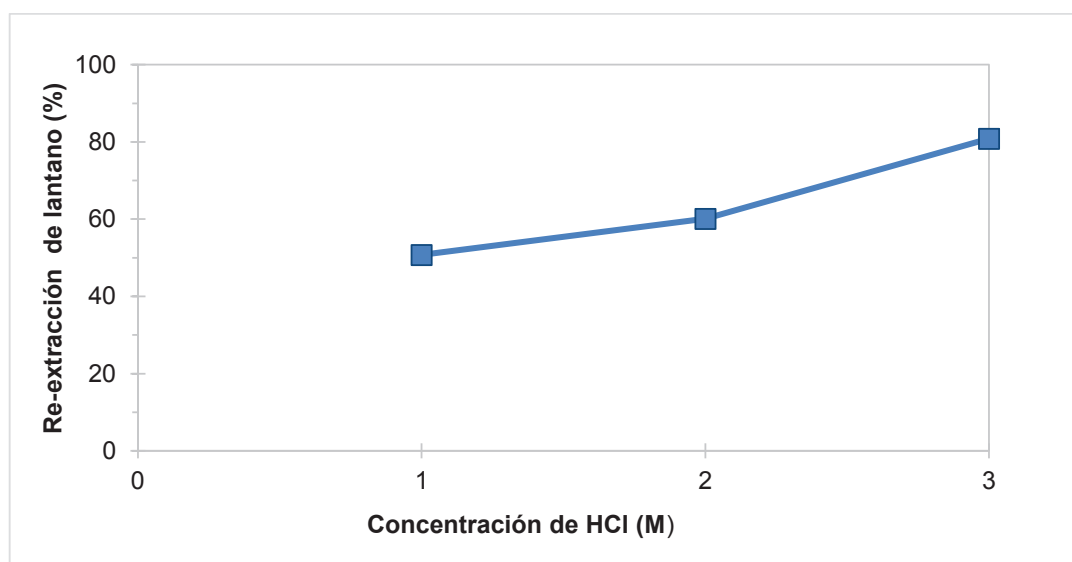


Figura 3.11. Re - extracción de lantano de la fase orgánica variando la concentración de HCl, relación A/O=1, durante 30 minutos.

3.3.4 EVALUACIÓN DEL PROCESO DE PRECIPITACIÓN DE LANTANO CON ÁCIDO OXÁLICO.

3.3.4.1 Precipitación de lantano con ácido oxálico

Para este proceso la solución precipitada fue la fase acuosa que se adquirió del proceso de re-extracción, para el análisis de la precipitación de lantano se

evaluaron las cantidades de ácido oxálico en exceso como adición directa a la solución acuosa cargada de lantano, para el cálculo de gramos en exceso de ácido oxálico se tomó en cuenta los gramos añadidos respecto a los gramos requeridos. Posteriormente se regularizó el pH con la adición de hidróxido de sodio hasta mantener un valor entre 2 a 3.

Innocenzi y Veglio (2012) indican que el valor de pH para la precipitación de lantano puede ser de 0,5 a 3,0, pero aseguran que el ideal es de 2,5. Los porcentajes de precipitación alcanzan valores superiores al 95 % como se muestra en la Figura 3.12, para las distintas cantidades de ácido oxálico añadido. Jorjani y Shahbazi (2012) reportan en esta fase recuperaciones del 89,3 % contrastando con los resultados obtenidos en esta investigación.

Para medir el porcentaje de precipitación de oxalato de lantano se calcula por diferencia entre los miligramos de lantano que entran al proceso de precipitación, respecto a los miligramos de lantano que se encuentran solubles luego del proceso.

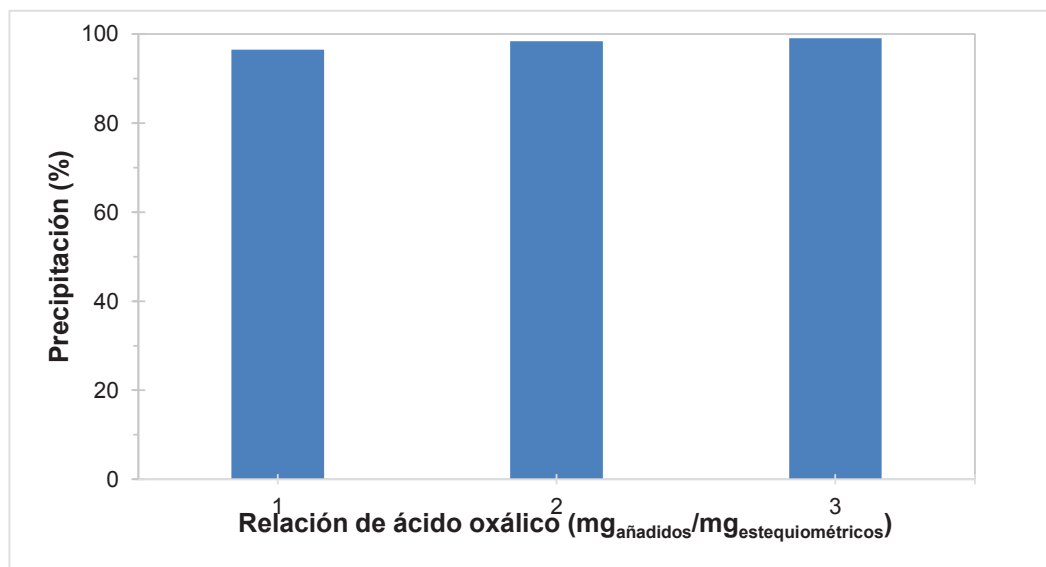


Figura 3.12. Precipitación de lantano variando la cantidad de ácido oxálico

El precipitado obtenido fue calcinado durante tres horas en una mufla a 850 °C, para posteriormente colocarlo en un desecador durante tres horas, el tratamiento

térmico que se dio a la muestra ayudó a la correcta cristalización del precipitado en forma de óxido de lantano, de esta manera se eliminó la cantidad de carbono en forma de dióxido de carbono, la muestra obtenida fue analizada mediante DRX. La precipitación alcanza valores aproximadamente del 90 % como óxido de lantano en la muestra, mientras que el 10 % restante constituye sillimanita, mullita, coesita y cristobalita. El difractograma del producto se muestra en el Anexo III.

3.4 RESULTADOS DE LA SELECCIÓN DE LA MEJOR ALTERNATIVA TÉCNICO ECONÓMICA PARA LA RECUPERACIÓN DE ÓXIDO DE LANTANO A PARTIR DEL CATALIZADOR AGOTADO DE LA UNIDAD DE CRAQUEO CATALÍTICO FLUIDIZADO (FCC).

Con las mejores condiciones descritas en este Capítulo (lixiviación, extracción por solventes, *scrubbing*, re –extracción, precipitación), se realizó el diagrama de flujo del proceso para la recuperación de lantano.

Se presenta el esquema óptimo de recuperación de lantano para una planta con capacidad de manejo de 480 toneladas al año de catalizador agotado obtenido de la unidad de craqueo catalítico fluidizado (FCC). Los balances de masa, energía y la selección de los equipos necesarios se realizaron en relación a la capacidad señalada anteriormente, también se estableció la distribución de los equipos en la planta y se efectuó un análisis económico.

3.4.1 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

La lixiviación se realiza en un recipiente equipado de un sistema de agitación, preliminarmente se preparó una solución de ácido clorhídrico 109,5 g/L que es adicionada al recipiente de manera conjunta con el catalizador agotado de la Refinería de Esmeraldas durante 24 horas.

La solución producto de la lixiviación entra a un filtro rotatorio, aquí se aparta la solución fuerte enriquecida del metal de interés (La) del catalizador agotado que no se consiguió lixiviar, y ésta ingresa a un secador para posteriormente ser almacenada.

La solución fuerte cargada de lantano ingresa a varios procesos para recuperar el metal de interés, en este caso el lantano (extracción por solventes, purificación, re – extracción, precipitación, calcinación).

La solución fuerte ingresa a un tanque agitado para que se ejecute el proceso de extracción y el metal de interés entre en la fase orgánica. El extractante DEPHA se disuelve en hexano a 1 M, estas 2 soluciones se agitan por 30 minutos, la emulsión resultante entra a un recipiente de decantación por 30 minutos. La fase orgánica es apartada de la fase acuosa y la fase orgánica ingresa a un proceso de purificación.

En un tanque agitado se aumenta agua desionizada a una temperatura de 70 °C a la fase orgánica, y se pone en agitación durante 30 minutos. La mezcla resultante ingresa a un recipiente de decantación por 30 minutos, posteriormente se elimina el agua que se encuentra con impurezas y la fase orgánica cargada del metal de interés entra al siguiente proceso.

La solución orgánica cargada de lantano obtenida en el proceso de purificación entra al proceso de re-extracción para el cual se aumenta una solución de ácido clorhídrico 3 M y se dejan agitar por un tiempo de 30 minutos. La mezcla resultante se pone en un tanque decantador durante 30 minutos con el propósito de que el metal de interés se encuentre en la fase acuosa. La solución acuosa cargada de lantano y con la menor cantidad de impurezas entra a un tanque de precipitación en el cual se añadió ácido oxálico e hidróxido de sodio, el cual regula el pH (3,0) al cual precipita del oxalato de lantano.

Finalmente, el oxalato de lantano obtenido del proceso de la precipitación entra a un horno para ser calcinado a una temperatura de 850 °C y de esta manera eliminar el dióxido de carbono y obtener el óxido de lantano.

En la Figura 3.13 se especifica el diagrama de flujo BFD precisado para la recuperación de óxido de lantano del catalizador agotado FCC de la Refinería de Esmeraldas.

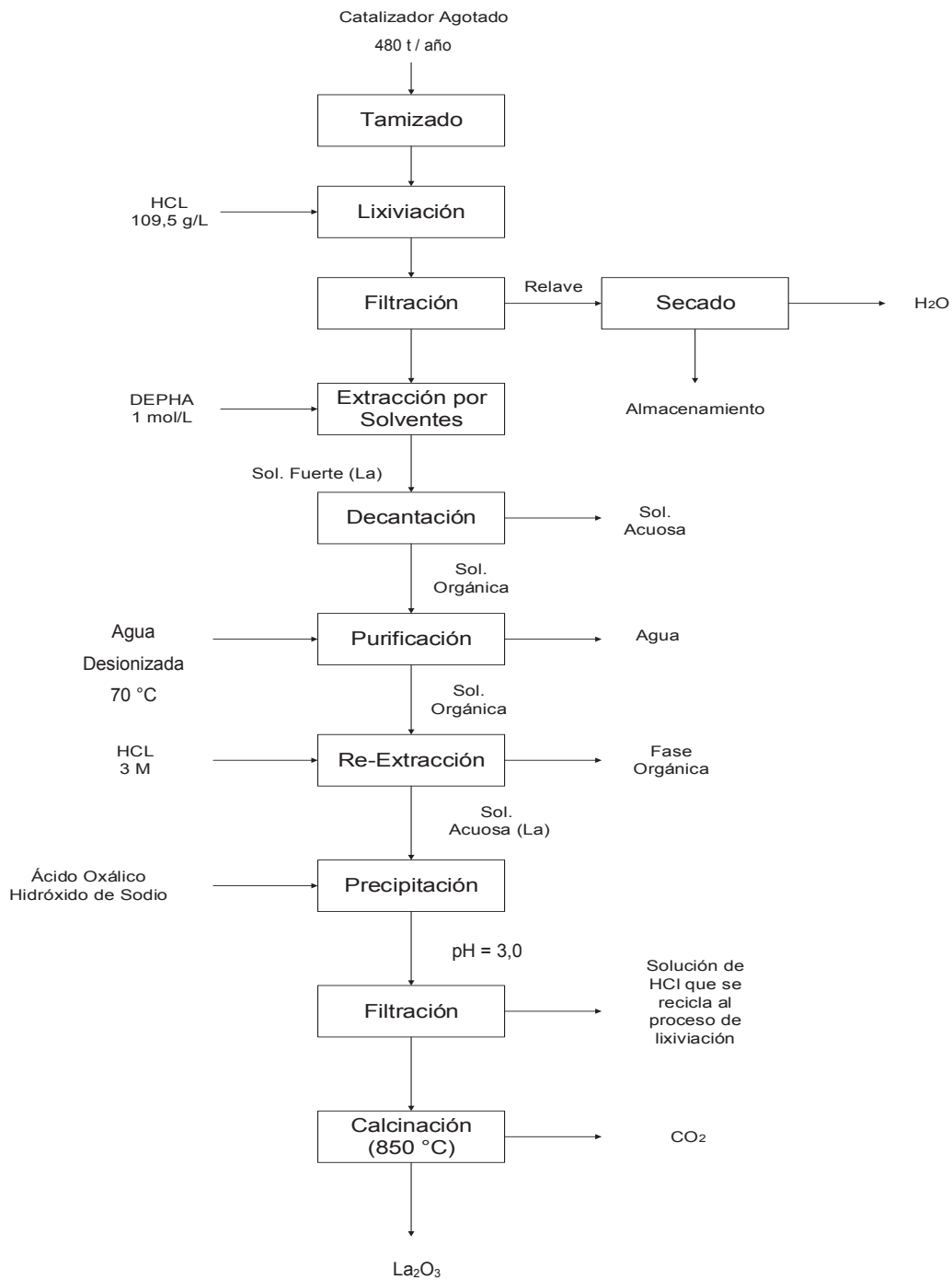


Figura 3.13. Diagrama de flujo del proceso de óxido de lantano del catalizador agotado

3.4.2 BALANCE DE MASA

El balance de masa se lo realizó teniendo presente la capacidad del diseño de la planta, en cada uno de los distintos procesos se evaluó el porcentaje de recuperación de lantano y las cantidades utilizadas de reactivos.

3.4.2.1 Lixiviación

Se realiza con un porcentaje de sólidos de 10 %, para determinar el volumen necesario se precede a utilizar la Ecuación 3.1 y la Ecuación 3.2:

$$m = \frac{480 \text{ t}}{\text{año}} \times \frac{1\,000 \text{ kg}}{1 \text{ t}} \times \frac{1 \text{ año}}{12 \text{ meses}} \quad [3.1]$$

$$m = 40\,000 \text{ kg/mes.}$$

$$\text{Porcentaje} = \frac{m_{\text{sólidos}}}{m_{\text{sólidos}} + m_{\text{solución}}} \times 100 \quad [3.2]$$

$$10\% = \frac{40\,000 \text{ kg/mes}}{40\,000 \text{ kg/mes} + m_{\text{solución}}} \times 100$$

$$m_{\text{solución}} = 360\,000 \text{ kg/mes}$$

Para el cálculo del volumen se utiliza una densidad de 1000 kg/m³.

$$V_{\text{solución}} = 360 \text{ m}^3/\text{mes}$$

La cantidad de HCl que se debe añadir a la muestra se presenta a continuación teniendo en cuenta que la concentración de HCl es de 109,5 g/L y su pureza de 50 %.

$$m_{\text{HCl}} = \frac{109,5 \text{ g}}{\text{L}} \times \frac{100}{50} \times \frac{1 \text{ kg}}{1\,000 \text{ g}} \times \frac{1\,000 \text{ L}}{1 \text{ m}^3} \times \frac{360 \text{ m}^3}{\text{mes}} = 78\,840 \text{ kg/mes}$$

Las cantidades que entran y salen en el ensayo de lixiviación se muestran en la Figura 3.14.

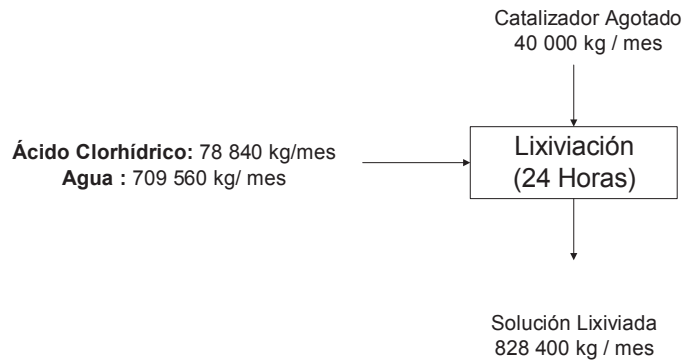


Figura 3.14. Diagrama del proceso de lixiviación.

La máxima recuperación lograda fue del 93,0 % de lantano, en la caracterización química del catalizador agotado se conoció que existe un 2,3 % del mismo. Por lo tanto, la cantidad de lantano recuperable se muestra en la Ecuación 3.3:

$$m_{La} = m * 0,023 * 0,93 \quad [3.3]$$

$$m_{La} = 40\,000 \text{ kg catalizador} \times 0,023 * 0,93 = 855,6 \text{ kg/mes}$$

3.4.2.2 Filtración

Al proceso de extracción por solventes ingresa la cantidad de solución enriquecida como se muestra en la Ecuación 3.4:

$$\text{masa de pulpa} = 78\,840 + 360\,000 + 40\,000$$

$$\text{masa de pulpa} = 478\,840 \text{ kg/mes.}$$

$$\text{masa solución enriquecida} = \text{masa de pulpa} - \text{masa relave} \quad [3.4]$$

$$\text{masa solución enriquecida} = 478\,840,0 - 40\,000,0 - 855,6$$

$$\text{masa solución enriquecida} = 437\,984,4 \text{ kg/mes}$$

Para el cálculo del volumen se utiliza una densidad de 1000 kg/ m³.

$$V_{\text{solución}} = 437,98 \text{ m}^3/\text{mes}$$

3.4.2.3 Extracción por solventes

La fase acuosa y orgánica se encuentran en relación de 1:1, la concentración de DEPHA es de 1 M y se diluye en hexano, como se muestra en la Ecuación 3.5:

$$m_{\text{DEPHA}} = 1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times \frac{1\,000 \text{ L}}{1 \text{ m}^3} \times \frac{322,42 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \times \frac{1 \text{ kg}}{1\,000 \text{ g}} \times \frac{437,98 \text{ m}^3}{\text{mes}} \quad [3.5]$$

$$m_{\text{DEPHA}} = 141\,213,51 \text{ kg/mes}$$

$$V_{\text{DEPHA}} = 141\,213,51 \text{ kg} \times \frac{\text{m}^3}{975,8 \text{ kg}} = 144,72 \text{ m}^3/\text{mes}$$

$$m_{\text{hexano}} = 293,26 \text{ m}^3 \times \frac{655 \text{ kg}}{1 \text{ m}^3} = 192\,085,3 \text{ kg/mes}$$

Posteriormente viene el proceso de *scrubbing* el mismo que se realiza con agua desionizada a una temperatura de 70 °C donde se removi6 las impurezas que se encuentran en la fase orgánica del proceso de extracción, la relación A/O es de 1:1.

$$\text{Densidad}_{\text{agua}} = \frac{1\,000 \text{ kg}}{1 \text{ m}^3}$$

$$m_{\text{agua}} = 437,98 \text{ m}^3 \times \frac{1\,000 \text{ kg}}{1 \text{ m}^3} = 437\,980,00 \text{ kg/mes}$$

En la Figura 3.15 se presentan las corrientes de entrada y salida tanto en el proceso de extracción por solventes y en el proceso de *scrubbing* (purificación):

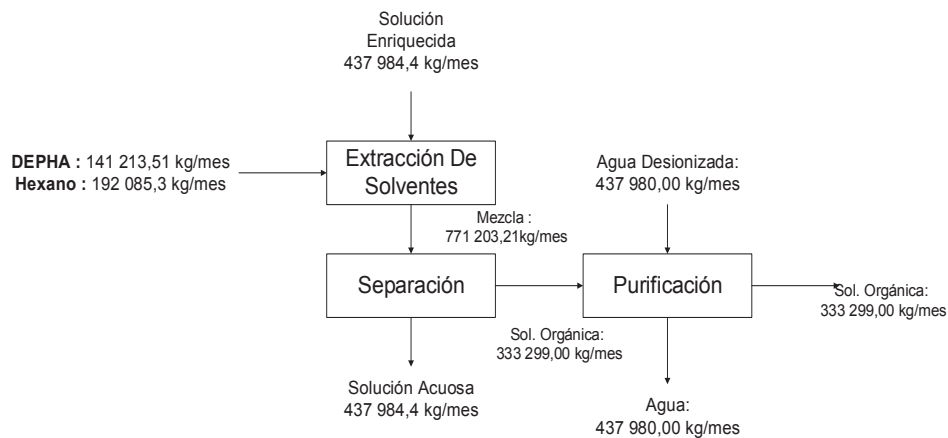


Figura 3.15. Proceso de extracción por solventes y *scrubbing*.

3.4.2.4 Re - extracción

Mediante el proceso de re-extracción se busca enriquecer a la solución acuosa con el metal de interés, usando una solución de ácido clorhídrico a una concentración de 3 M, con una pureza que alcanza el 50 % y proporción en volumen de 1 entre la fase acuosa y la fase orgánica como se presenta en la Ecuación 3.6:

$$m_{HCl} = 3 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times \frac{36,5 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \times \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} \times \frac{1000 \text{ L}}{1 \text{ m}^3} \times \frac{100}{50} \times 437,98 \text{ m}^3 \quad [3.6]$$

$$m_{HCl} = 95\,917,62 \text{ kg/mes}$$

$$m_{\text{agua}} = 437\,980,00 \frac{\text{kg}}{\text{mes}} - 95\,917,62 \frac{\text{kg}}{\text{mes}}$$

$$m_{\text{agua}} = 342\,062,4 \frac{\text{kg}}{\text{mes}}$$

Al final las fases son separadas por decantación, en la Figura 3.16 se presentan las corrientes de entrada y salida en el proceso de re-extracción.

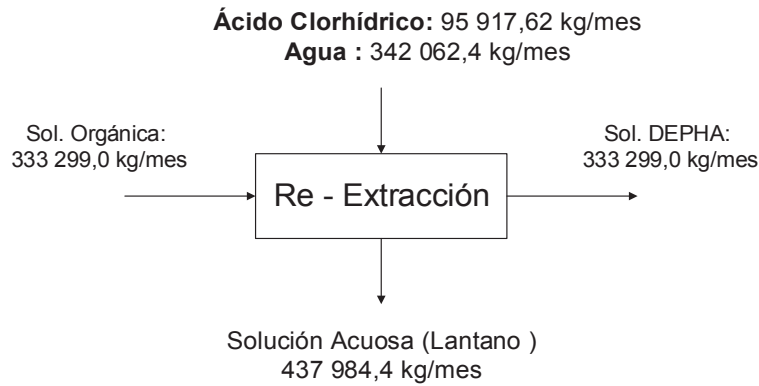


Figura 3.16. Diagrama del proceso de re-extracción.

3.4.2.5 Precipitación de lantano con ácido oxálico

En este proceso la solución acuosa enriquecida de lantano pasó al proceso de precipitación la misma que se realizó con ácido oxálico y se reguló el pH mediante la adición de hidróxido de sodio, además se consideró el proceso de filtración del precipitado y calcinación.

$$m_{H_2C_2O_4} = 2 \cdot \left(855,6 \frac{kg La}{mes} \times \frac{1 kg mol La}{138,9 kg La} \times \frac{3 kg mol H_2C_2O_4}{2 kg mol La} \times \frac{90 kg H_2C_2O_4}{1 kg mol H_2C_2O_4} \times \frac{1}{0,7143} \right)$$

$$m_{H_2C_2O_4} = 2 328,37 kg H_2C_2O_4 / mes$$

Las corrientes de entrada y salida del proceso de precipitación se muestran en la Figura 3.17.

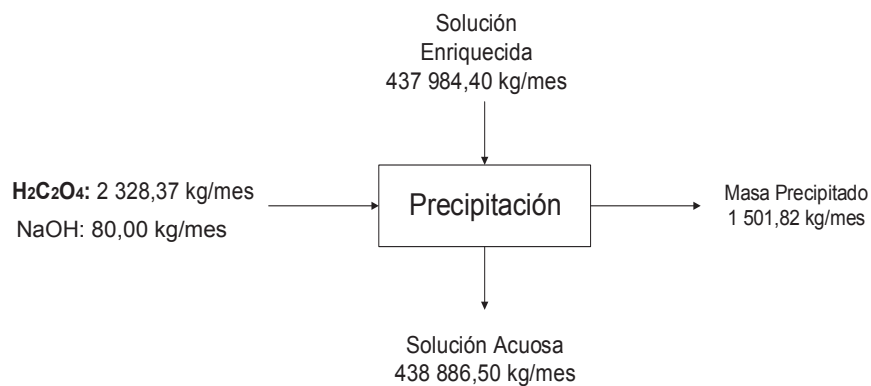


Figura 3.17. Diagrama del proceso de precipitación.

El porcentaje de precipitación fue de 90 % y el contenido de precipitado de lantano final se calculó con base en el contenido inicial de lantano de esta manera se obtuvo 1 501,82 kg de precipitado.

$$m_{\text{precipitado}} = \frac{90}{100} \times (855,6 \frac{\text{kg}}{\text{mes}} \times \frac{1 \text{ kg mol La}}{138,9 \text{ kg La}} \times \frac{1 \text{ kg mol H}_2\text{C}_2\text{O}_4}{2 \text{ kg mol La}} \times \frac{541,8 \text{ kg La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3}{1 \text{ kg mol H}_2\text{C}_2\text{O}_4})$$

$$m_{\text{precipitado}} = 1\,501,82 \text{ kg La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 / \text{mes}$$

El sólido precipitado se calcinó a 850 °C a fin de lograr óxido de lantano, de lo cual se obtuvo:

$$m_{\text{La}_2\text{O}_3} = (1\,501,82 \frac{\text{kg La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3}{\text{mes}} \times \frac{1 \text{ kg mol La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3}{541,8 \text{ kg La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3} \times \frac{1 \text{ kg mol La}_2\text{O}_3}{1 \text{ kg mol La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3} \times \frac{325,8 \text{ kg La}_2\text{O}_3}{1 \text{ kg mol La}_2\text{O}_3})$$

$$m_{\text{La}_2\text{O}_3} = 903,10 \text{ kg La}_2\text{O}_3 / \text{mes}$$

Para finalizar el balance de masa se analizó la cantidad de hidróxido de sodio utilizada (80 kg/mes) para regular el pH en 3,0 de la solución.

En la Figura 3.18 se muestran las corrientes de entrada y salida para la obtención de óxido de lantano luego del proceso de calcinación.

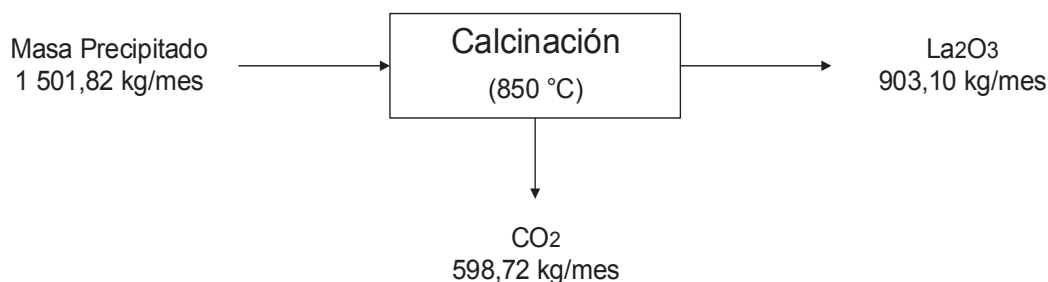


Figura 3.18. Diagrama del proceso de calcinación.

En las Figuras 3.19 - 3.24, se muestra el diagrama PFD sugerido para la recuperación de óxido de lantano del catalizador agotado FCC.

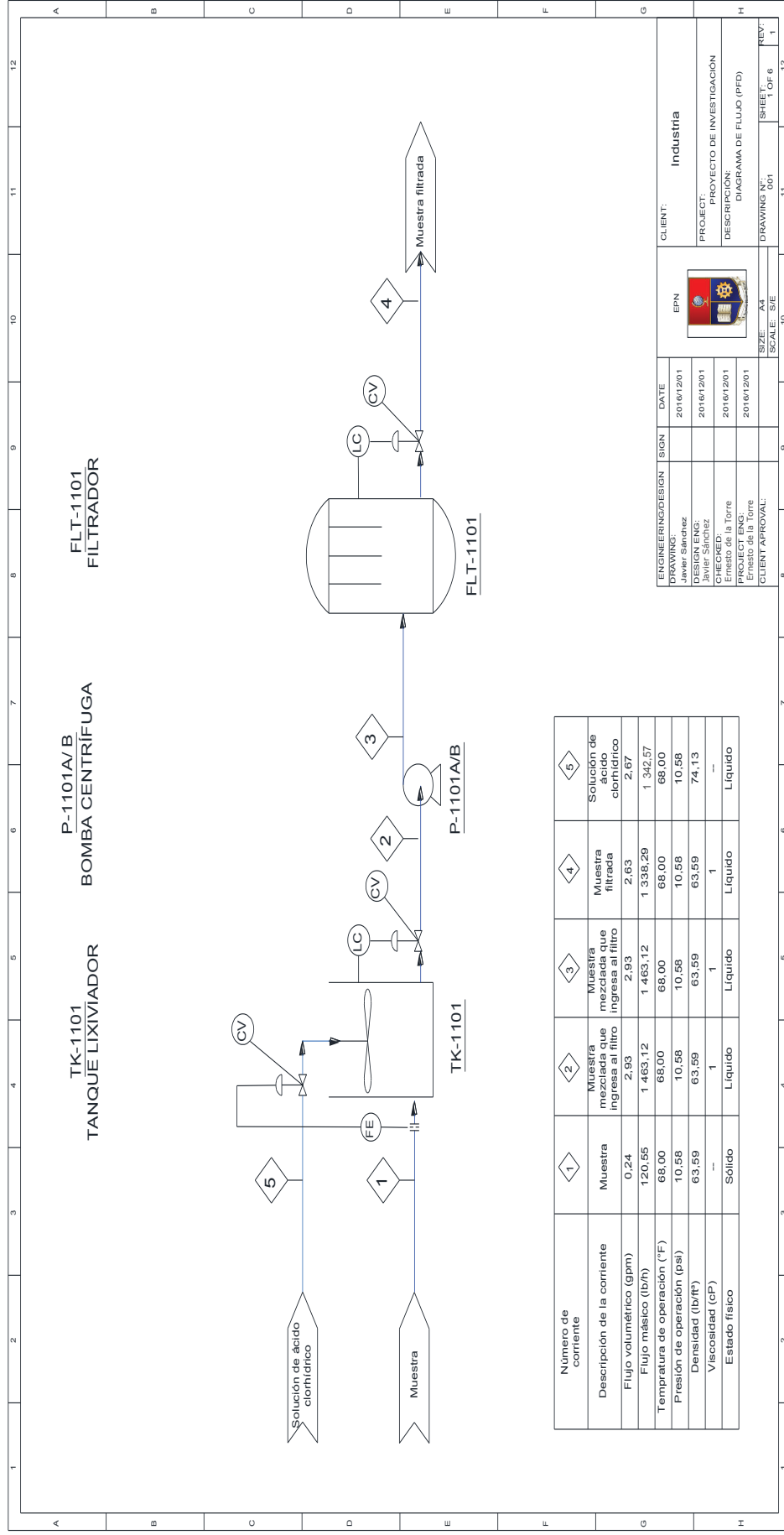


Figura 3.19. Diagrama de flujo primera parte

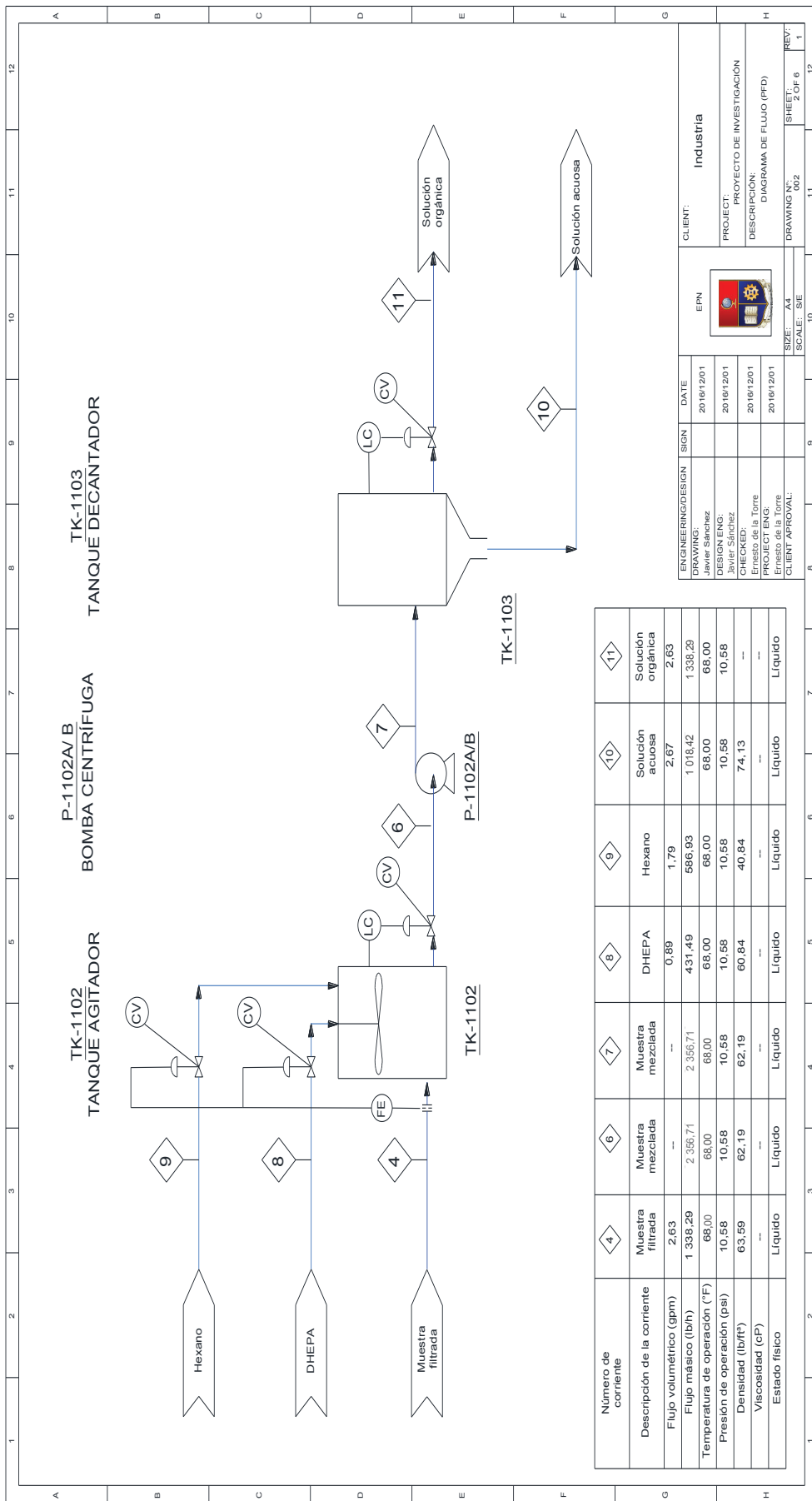
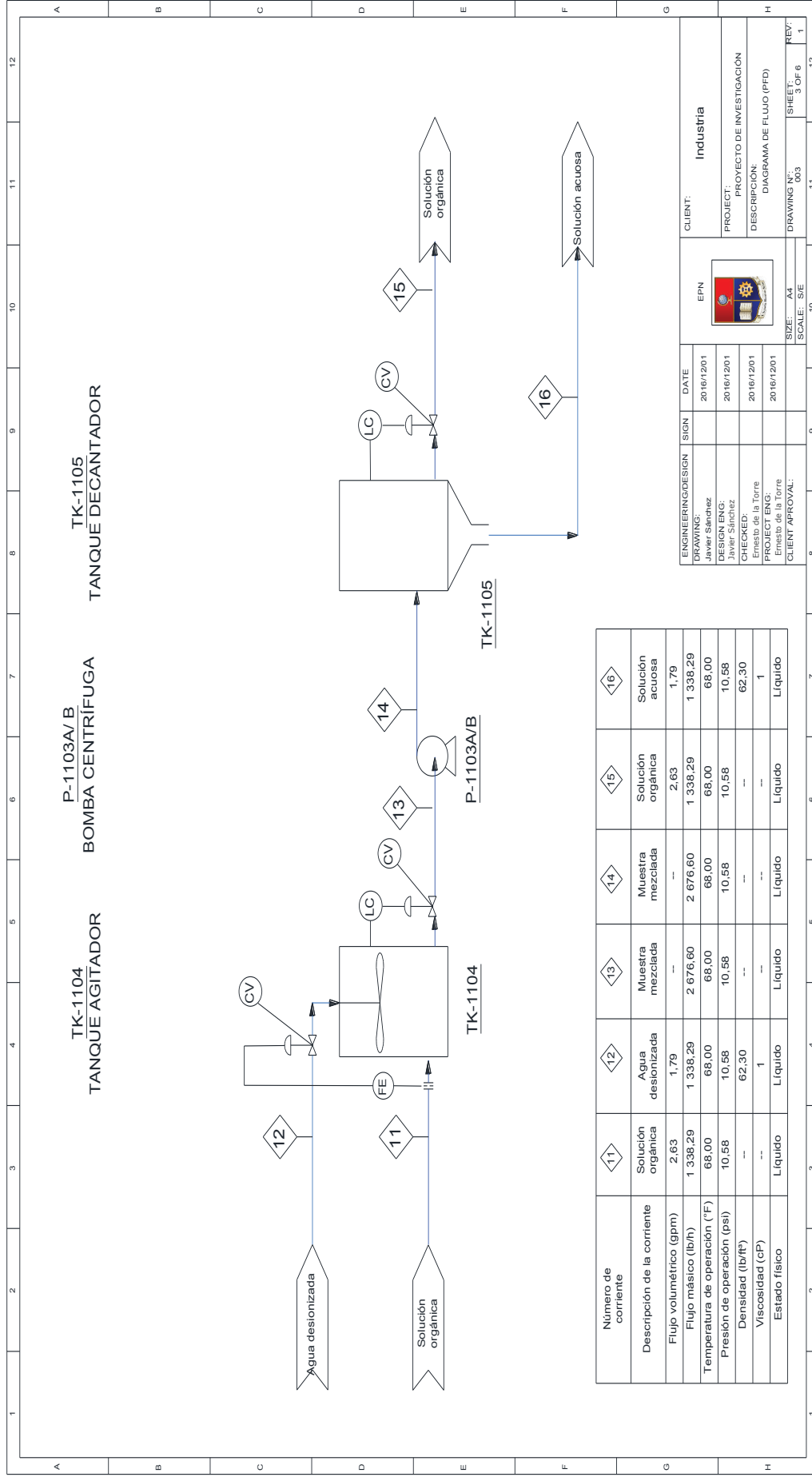


Figura 3.20. Diagrama de flujo segunda parte

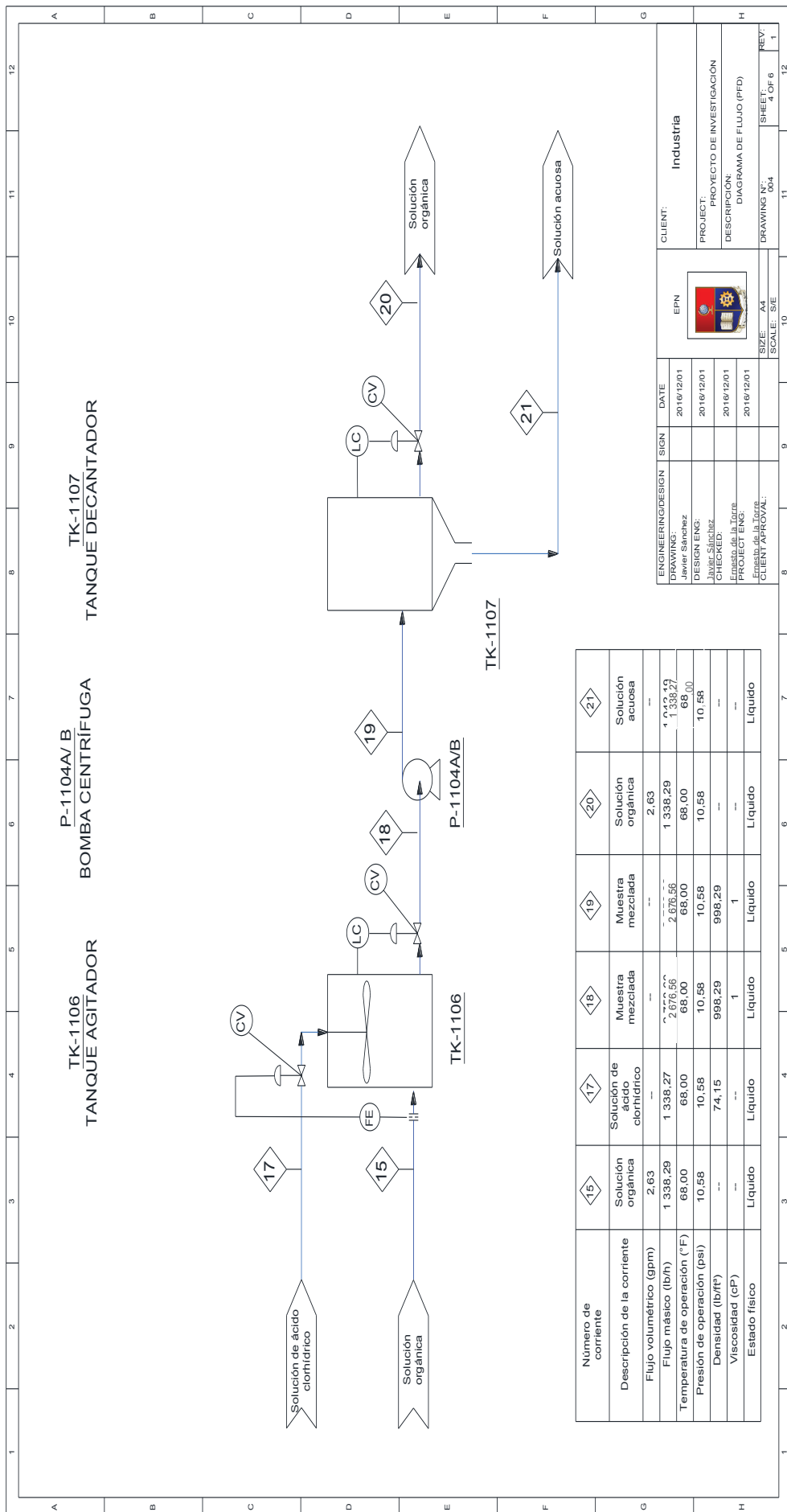
ENGINEERING/DESIGN	SIGN	DATE	CLIENT
DRAWING: Javier Sanchez		20/6/201	Industria
DESIGN ENG: Javier Sanchez		20/6/201	PROJECT: PROYECTO DE INVESTIGACION
CHECKED: Ernesto de la Torre		20/6/201	DESCRIPCION: DIAGRAMA DE FLUJO (PFD)
PROJECT ENG: Ernesto de la Torre		20/6/201	DRAWING No: 1102
CLIENT APPROVAL:			SIZE: A4 SHEET: 2 OF 6 REV: 1



Número de corriente	11	12	13	14	15	16
Descripción de la corriente	Solución orgánica	Agua desionizada	Muestra mezclada	Muestra mezclada	Solución orgánica	Solución acuosa
Flujo volumétrico (gpm)	2,63	1,79	--	2,676,60	2,63	1,79
Flujo másico (lb/h)	1,338,29	1,338,29	68,00	68,00	1,338,29	1,338,29
Temperatura de operación (°F)	68,00	68,00	68,00	68,00	68,00	68,00
Presión de operación (psi)	10,58	10,58	10,58	10,58	10,58	10,58
Densidad (lb/ft³)	--	62,30	--	--	--	62,30
Viscosidad (cP)	--	1	--	--	--	1
Estado físico	Líquido	Líquido	Líquido	Líquido	Líquido	Líquido

ENGINEERING/DESIGN	SIGN	DATE	CLIENT:
DRAWING:	Javier Sánchez	20/6/201	EPN
DESIGN ENG:	Javier Sánchez	20/6/201	INDUSTRIA
CHECKED:	Javier Sánchez	20/6/201	PROJECT: PROYECTO DE INVESTIGACIÓN
PROJECT ENG:	Emilio de la Torre	20/6/201	DESCRIPCIÓN: DIAGRAMA DE FLUJO (PFD)
CLIENT APPROVAL:			SIZE: A4
			SCALE: SIE
			DRAWING N°: 003
			SHEET: 3 OF 6
			REV: 1

Figura 3.21. Diagrama de flujo tercera parte



Número de corriente	15	17	18	19	20	21
Descripción de la corriente	Solución orgánica	Solución de ácido clorhídrico	Muestra mezclada	Muestra mezclada	Solución orgánica	Solución acuosa
Flujo volumétrico (gpm)	2.63	---	---	---	2.63	---
Flujo másico (lb/h)	1 338.29	1 338.27	2 676.56	2 676.56	1 338.29	1 338.27
Temperatura de operación (°F)	68.00	68.00	68.00	68.00	68.00	68.00
Presión de operación (psi)	10.58	10.58	10.58	10.58	10.58	10.58
Densidad (lb/ft³)	---	74.15	998.29	998.29	---	---
Viscosidad (cP)	---	---	1	1	---	---
Estado físico	Líquido	Líquido	Líquido	Líquido	Líquido	Líquido

ENGINEERING/DESIGN	SIGN	DATE
DRAWING: JAVIER SANCHEZ		2016/12/01
DESIGN/ENG: JAVIER SANCHEZ		2016/12/01
CHECKED: JAVIER SANCHEZ		2016/12/01
PROJECT ENG: Ernesto de la Torre		2016/12/01
CLIENT/APPROVAL: Ernesto de la Torre		2016/12/01

CLIENT: **Industria**

PROJECT: PROYECTO DE INVESTIGACIÓN

DESCRIPTION: DIAGRAMA DE FLUJO (PFD)

SIZE: A4
SCALE: SHEET 4 OF 6
DRAWING NO: 004
SHEET: 4 OF 6
REV: 1

Figura 3.22. Diagrama de flujo cuarta parte

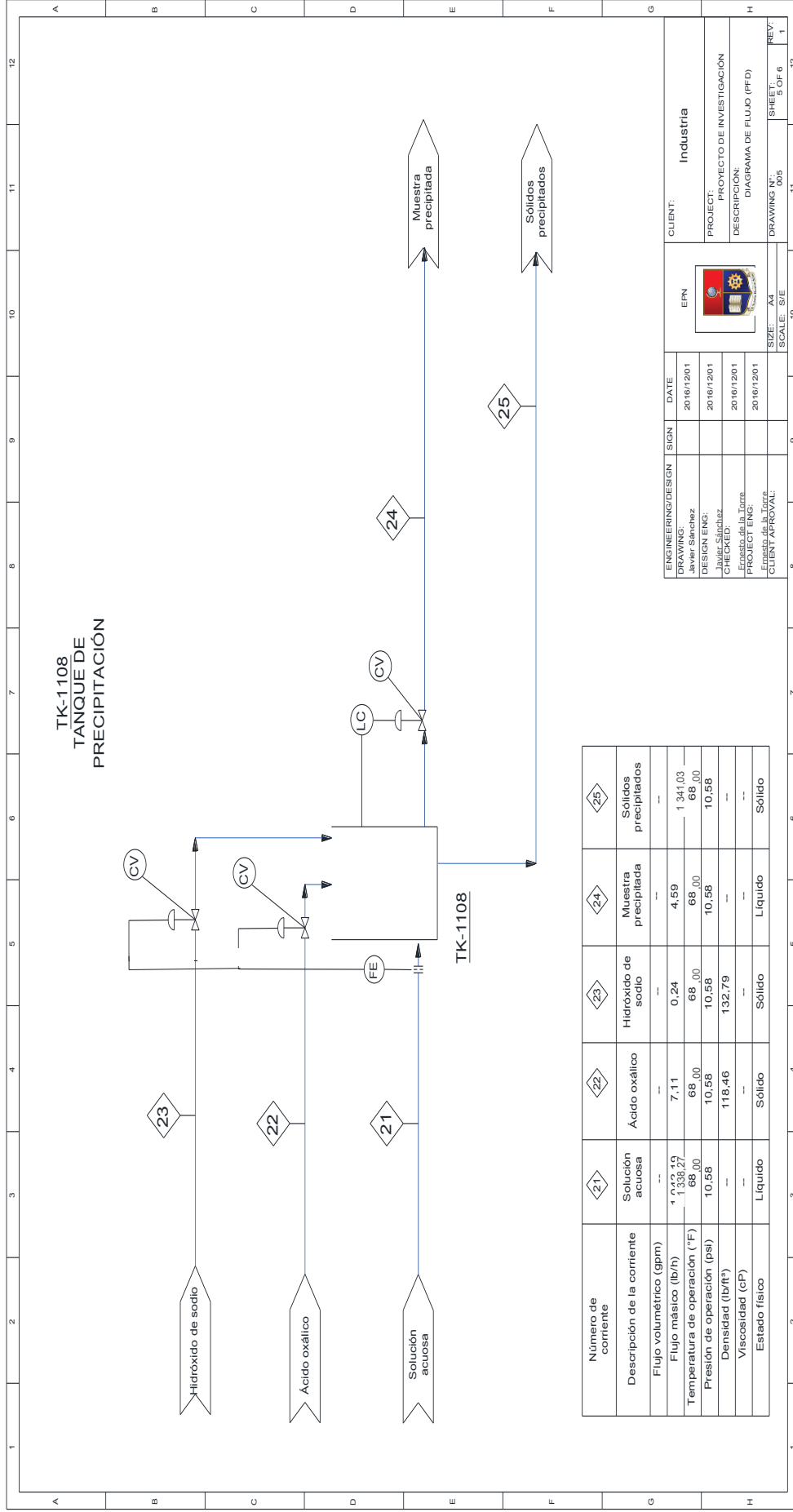
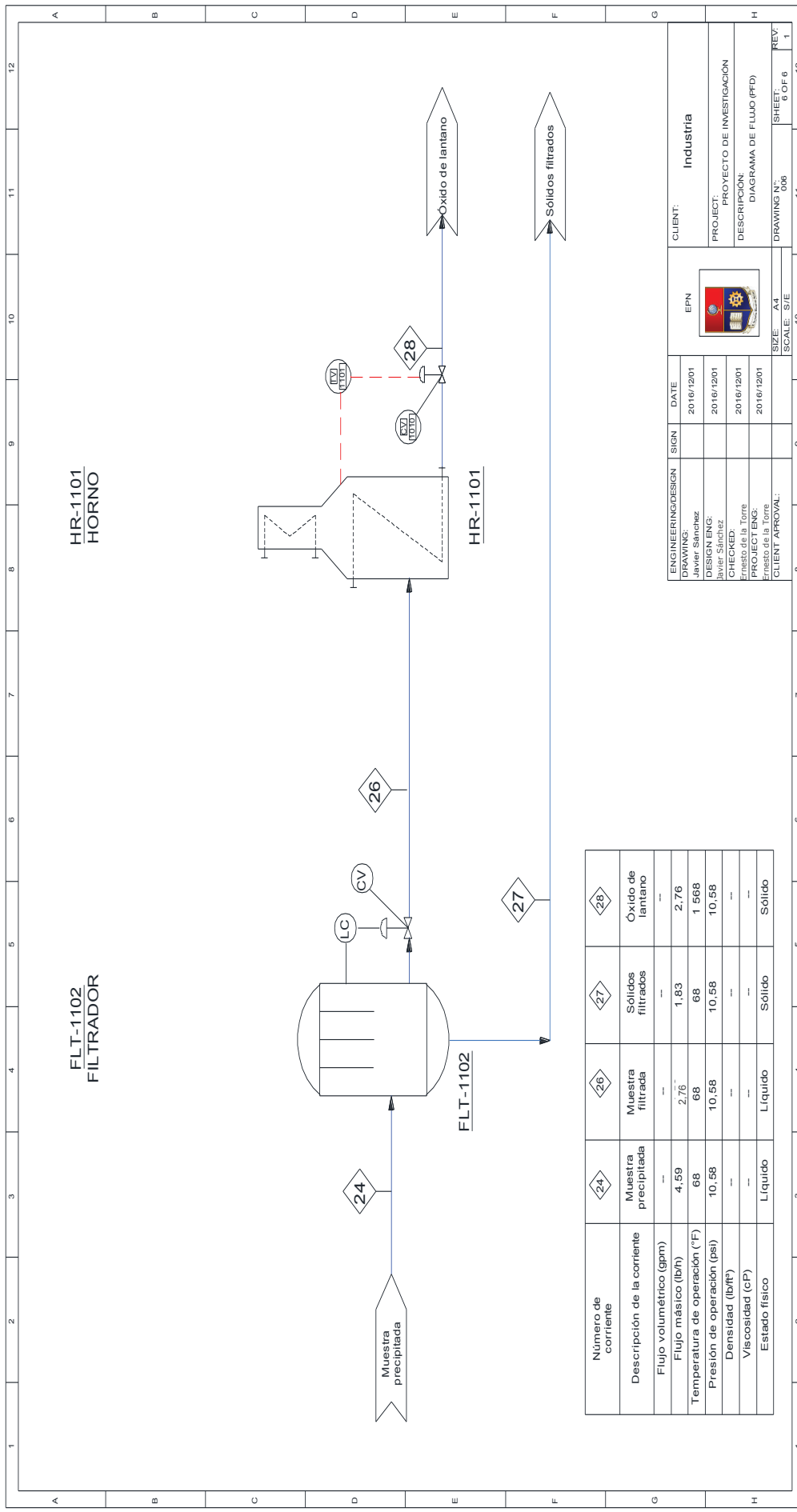


Figura 3.23. Diagrama de flujo quinta parte



Número de corriente	Muestra precipitada	Muestra filtrada	Sólidos filtrados	Óxido de lantano
Flujo volumétrico (gpm)	4.59	2.76	1.83	2.76
Flujo másico (lb/h)	68	68	68	1 568
Temperatura de operación (°F)	10.58	10.58	10.58	10.58
Presión de operación (psi)	---	---	---	---
Densidad (lb/ft³)	---	---	---	---
Viscosidad (cP)	Líquido	Líquido	Sólido	Sólido
Estado físico	Líquido	Líquido	Sólido	Sólido

ENGINEERING/DESIGN	SIGN	DATE	CLIENT:
DRAWING: Javier Sánchez		2016/12/01	EPN
DESIGN/ENG: Javier Sánchez		2016/12/01	PROYECTO DE INVESTIGACION
CHECK/ENG: Ernesto de la Torre		2016/12/01	DESCRIPCION: DIAGRAMA DE FLUJO (PFD)
PROJECT/ENG: Ernesto de la Torre		2016/12/01	DRAWING N°: 006
CLIENT APPROVAL:			SIZE: A4
			SCALE: S/E
			SHEET: 6 OF 6
			REV: 1

Figura 3.24. Diagrama de flujo sexta parte

3.4.3 SELECCIÓN DE EQUIPOS

En la Tabla 3.5 se indican los equipos seleccionados que permitieron lograr la recuperación de óxido de lantano del catalizador agotado FCC.

Tabla 3.5. Lista de equipos

Equipo	Simbología
Tanque de lixiviación	TK-1101
Filtrador	FLT-1101
Horno	HR-1101
Tanque para extracción por solventes	TK-1102
Tanque para decantación	TK-1103
Tanque para decantación	TK-1105
Tanque de purificación	TK-1104
Tanque para decantación	TK-1107
Tanque para re-extracción	TK-1106
Tanque de precipitación	TK-1108
Filtrador	FLT-1101

Para el dimensionamiento de los principales equipos requeridos se realizó los cálculos establecidos en la Sección 3.4.2, con base en el flujo másico de cada proceso. A continuación, se indican las características que tendrán los equipos.

3.4.3.1 Características de los tanques agitados

Los tanques se usaron para los procesos de lixiviación, extracción por solventes, proceso de purificación, re-extracción y precipitación. De igual manera se analizó el sistema de agitación, se definió el material por propiedades corrosivas de algunos elementos en este caso se eligió (AISI 316).

En la Tabla 3.6 se presentan las especificaciones del recipiente de lixiviación para tratar el polvo de catalizador agotado de FCC y en la Tabla 3.7 se indican las especificaciones del sistema de agitación en el proceso de lixiviación.

Tabla 3.6. Especificaciones del tanque de lixiviación

Parámetro	Valor
Masa	478 840,00 kg/mes
Densidad	1 000 kg/m ³
Material del recipiente	Acero AISI 316
Volumen	28,9 m ³
Espesor	10,00 mm
H/D	1,5
Altura	4,30 m
Diámetro	2,80 m
Tapa	Toriesférica
Espesor tapa	3,80 mm
Volumen tapa	1,9 m ³

Tabla 3.7. Especificaciones del sistema de agitación en el proceso de lixiviación

Sistema de agitación	Turbina rushton
Potencia	42,30 kW
Diámetro de la hélice	0,95 m
Longitud de la hélice	0,24 m
Ancho de la hélice	0,19 m
Base del tanque dividido para la altura de la turbina	0,95 m

Para el dimensionamiento del tanque agitado en el proceso de extracción por solventes se consideró la masa de la fase acuosa y de la fase orgánica. En la Tabla 3.8 se indican las características del tanque, mientras que en la Tabla 3.9 se muestran las especificaciones en el sistema de agitación para este proceso.

Tabla 3.8. Especificaciones del tanque de extracción por solventes

Parámetro	Valor
Masa	771 283,21 kg/mes
Material del recipiente	Acero AISI 316
Volumen	52,91 m ³
Espesor	10,00 mm

Tabla 3.8. Especificaciones del tanque de extracción por solventes (continuación...)

H/D	1,5
Altura tanque	5,22 m
Diámetro tanque	3,48 m
Tapa	Toriesférica
Espesor	4,12 mm
Volumen	3,41 m ³

Tabla 3.9. Especificaciones del sistema de agitación en el proceso de extracción por solventes

Sistema de agitación	Turbina rushton
Potencia	79,37 kW
Diámetro total de la hélice	1,16 m
Longitud de la hélice	0,29 m
Ancho de la hélice	0,23 m
Base del tanque dividido para la altura de la turbina	1,16 m

Para los procesos de purificación y de re-extracción se tienen también tanques agitados en la Tabla 3.10 y 3.12 se indican las características de los tanques y en la Tabla 3.11 y 3.13 se muestra el sistema de agitación utilizado.

Tabla 3.10. Especificaciones del tanque de purificación

Parámetro	Valor
Masa	771 279,00 kg/mes
Material del recipiente	Acero AISI 316
Volumen	52,91 m ³
Espesor	10,00 mm
H/D	1,5
Altura tanque	5,22 m
Diámetro tanque	3,48 m
Tapa	Toriesférica
Espesor	3,90 mm
Volumen	3,57 m ³

Tabla 3.11. Especificaciones del sistema de agitación de un sistema purificación

Sistema de agitación	Turbina rushton
Potencia	79,37 kW
Diámetro total de la hélice	1,16 m
Longitud de la hélice	0,29 m
Ancho de la hélice	0,23 m
Base del tanque dividido para la altura de la turbina	1,16 m

Tabla 3.12. Especificaciones del tanque de re-extracción

Parámetro	Valor
Masa	771 279,00 kg/mes
Material del recipiente	Acero AISI 316
Volumen	52,91 m ³
Espesor tanque	10,00 mm
H/D	1,5
Altura	5,22 m
Diámetro	3,48 m
Tapa	Toriesférica
Espesor	4,12 mm
Volumen	3,41 m ³

Tabla 3.13. Especificaciones del sistema de agitación en el proceso de re-extracción

Sistema de agitación	Turbina rushton
Potencia	79,37 kW
Diámetro total de la hélice	1,16 m
Longitud de la hélice	0,29 m
Ancho de la hélice	0,23 m
Altura de la turbina sobre la base del tanque	1,16 m

Luego del proceso de re-extracción se somete a la muestra al proceso de precipitación para el cual se utilizará un tanque agitado, se consideró la adición

directa de ácido oxálico y de hidróxido de sodio para la regulación del pH. En la Tabla 3.14 se observan las características del tanque utilizado en el proceso de precipitación en la Tabla 3.15 se muestra el sistema de agitación utilizado.

Tabla 3.14. Especificaciones del tanque de precipitación.

Parámetro	Valor
Masa	440 388,00 kg/mes
Material del recipiente	Acero AISI 316
Volumen	26,50 m ³
Espesor tanque	10,00 mm
H/D	1,5
Altura	4,15 m
Diámetro	2,76 m
Tapa	Toriesférica
Espesor	4,12 mm
Volumen	1,70 m ³

Tabla 3.15. Especificaciones del sistema de agitación en el proceso de precipitación.

Sistema de agitación	Turbina rushton
Potencia	39,75 kW
Diámetro total de la turbina	0,92 m
Longitud de la hélice	0,18 m
Ancho de la hélice	0,18 m
Altura de la turbina sobre la base del tanque	0,92 m

3.4.3.2 Diagrama Layout de la planta

En la Figura 3.25 se muestra la distribución de los equipos en la planta para el proceso de recuperación de óxido de lantano a partir del catalizador agotado de la Refinería de Esmeraldas.

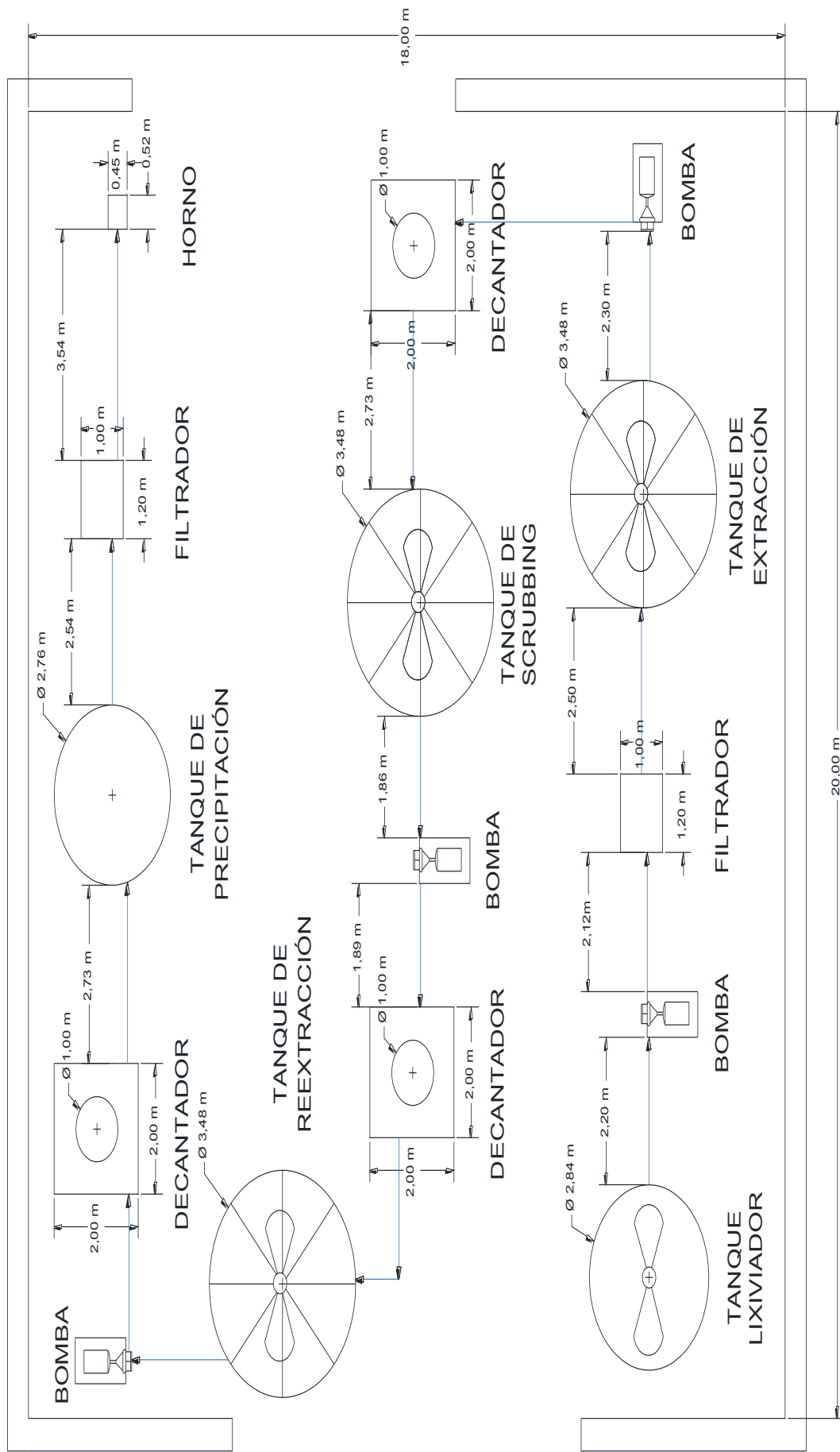


Figura 3.25. Layout de la planta de recuperación de óxido de lantano a partir del catalizador agotado

3.4.4 BALANCE DE ENERGÍA

El consumo energético para una planta de recuperación de óxido de lantano a partir del catalizador agotado se efectuó en función de la potencia, el número de equipos operables en la planta y del tiempo que emplea cada uno de ellos. La energía usada por cada equipo se realizó para valores por día de trabajo de la planta, en la Tabla 3.16 se muestra el balance de energía realizado.

Tabla 3.16. Balance de energía para una planta de recuperación de óxido de lantano del catalizador agotado

Equipos	Cantidad	Potencia (kW)	Tiempo de trabajo (h)	Energía usada (kW-h)
Tanque lixiviación	1	42,30	24,00	1 015,20
Filtro de rotación	2	3,00	24,00	144,00
Horno de calcinación	1	50,00	3,00	150,00
Tanque de precipitación	1	42,01	0,50	21,01
Tanque extracción	1	70,34	0,50	35,17
Tanque de purificación	1	70,34	0,50	35,17
Tanque de re-extracción	1	70,34	0,50	35,17
Bombas	4	2,50	24,00	240,00
Consumo Energético (kW-h)				1 675,72

El consumo de energía para efectuar el proceso de recuperación de óxido de lantano es de 1 675,72 kW-h, teniendo el proceso de lixiviación el que ocupa una mayor cantidad de energía al día y el proceso de precipitación el que utiliza la menor cantidad con valores de 1 015,20 y 21,01 kW-h respectivamente.

3.4.5 ESTUDIO DEL ANÁLISIS ECONÓMICO DEL PROCESO

En esta Sección se presentan los resultados del análisis de pre - factibilidad económica al estudiar la implementación de una planta para el proceso de recuperación de lantano partiendo de residuos de catalizador agotado FCC, éste se efectuó elaborando el flujo de caja para un tiempo de diez años debido a las

características del proyecto (vida útil de activos, intereses o necesidades de los inversionistas), de esta manera se determinó la inversión requerida y el flujo neto.

3.4.5.1 Inversión

La inversión inicial del proyecto se ejecutó tomando en cuenta los reactivos necesarios para iniciar la producción, maquinaria, área disponible para montar el proyecto, etc. Finalmente se analizó los indicadores financieros y se definió si es un proceso factible o no factible.

En la Tabla 3.17 se muestran los costos de los reactivos utilizados.

Tabla 3.17. Inversión de reactivos para arranque

Materia Prima	Cantidad (t)	Costo	
		(USD/t)	Total (USD)
Ácido clorhídrico	5,8300	235,00	1 370,05
DEPHA	4,7100	1 210,00	5 699,01
Hidróxido de Sodio	0,0023	400,00	0,92
Acido oxálico	0,0780	8,60	0,67
Hexano	6,4000	850,00	5 440,00
		Total	12 510,65

Las cantidades de los reactivos utilizados mostradas en la Tabla 3.17 son las requeridas para comenzar la producción, para el cálculo del costo total se multiplicó la cantidad utilizada por su costo obteniéndose un valor de 12 510,65 USD.

En la Tabla 3.18 se indica el precio unitario del tipo de máquinas utilizadas en el proceso de recuperación del metal de interés. Se necesitan 15 equipos, el costo total alcanzó los 119 000,00 USD.

Tabla 3.18. Inversión en maquinaria

Implementos	Cantidades	Costo	
		Equipos (USD/unidad)	Total (USD)
Tanque de lixiviación	1	6 000,00	6 000,00
Tanque decantación	3	5 000,00	15 000,00
Tanque purificación	1	6 000,00	6 000,00
Horno	1	25 000,00	25 000,00
Tanque de re-extracción	1	6 500,00	6 500,00
Bombas centrífugas	4	2 000,00	8 000,00
Tanque de extracción	1	6 500,00	6 500,00
Filtro de rotación	2	20 000,00	40 000,00
Tanque de precipitación	1	6 000,00	6 000,00
		Total	119 000,00

El costo de los servicios requeridos y el monto de la inversión se muestran en la Tabla 3.19 que son los activos mostrados en la Tabla 3.20.

Tabla 3.19. Inversión en registros y permisos de implementación

Inversión	Costo (USD)
Permiso Municipal	200,00
Inscripción del nombre	200,00
Garantía	1 200,00
Registro Único de Contribuyentes	100,00
Gasto de Constitución	300,00
Total	2 000,00

En la Tabla 3.20 se determinó el valor total a la cual llega la inversión para iniciar el proyecto, se tomó en consideración los costos de terreno, edificaciones y activos diferidos. El monto total que se requiere es de 213 510,65 USD.

Tabla 3.20. Inversión requerida para arrancar el proyecto

Inversión	Costo (USD)
Terreno	40 000,00
Maquinaria	119 000,00
Edificaciones	40 000,00
Reactivos	12 510,65
Activos	2 000,00
Total	213 510,65

3.4.5.2 Costos variables

Los costos variables están constituidos por los servicios industriales necesarios para el proceso. Aquí se dispone de los costos del consumo energético que se manejaron en el funcionamiento de los equipos en la planta. También se dispone de la cantidad de agua suministrada para realizar las soluciones ácidas, el lavado de la torta, el agua utilizada en el proceso de *scrubbing* y para la limpieza de la planta y equipos. En la Tabla 3.21 se muestra el costo referente a los costos variables para los servicios industriales.

Tabla 3.21. Costos variables de los servicios industriales

Servicios Industriales	Consumo	Precio	Costo total (USD/mes)	Costo total (USD/año)
Agua	1 437,01 (m ³ /mes)	0,50 (USD/m ³)	718,50	8 622,06
Energía eléctrica	35 781,6 (kW-h/mes)	0,08 (USD/ kW-h)	2 862,53	3 4350,40
		Total	3 581,03	42 972,46

El costo anual de la cantidad de agua utilizada en el proceso es de 8 622,06 USD, mientras que la energía eléctrica presenta un costo anual de 34 350,46 USD.

En la Tabla 3.22 se muestran los costos variables calculados para el proceso, para el cual se tomará en cuenta que el valor de los reactivos de arranque se

realizó para una compra de 3,5 veces al año y tener en stock si llega a faltar algún reactivo.

Tabla 3.22. Costos variables

Rubros	Costo anual (USD)
Servicios en la industria	42 972,40
Reactivos para arranque	43 787,50
Total	86 759,90

3.4.5.3 Costos fijos

En esta Sección se tienen los costos independientes de las ganancias obtenidas de los productos, es decir son gastos que se deben cubrir en cualquier momento y éstos son: sueldos de los trabajadores, mantenimiento de equipos, el seguro de los operarios, décimo tercero, décimo cuarto y días de vacaciones. En la Tabla 3.23 se observa el monto total que alcanzan los costos fijos respecto al salario de los operadores.

Tabla 3.23. Costos fijos del proyecto

Cargo	Número	Salario (USD/mes)	Fondos de Reserva (USD/mes)	Décimo tercero (USD/anual)	Décimo cuarto (USD/anual)	Vacaciones (USD/anual)	Total (USD)
Operarios	2	388,00	31,90	388,00	370,00	388,00	12 369,70
Guardias	1	400,00	33,32	400,00	370,00	350,00	6 319,84
Gerente	1	2 000,0	166,60	2 000,00	370,00	2 000,00	30 369,20
Chofer	1	450,00	37,49	450,00	370,00	450,00	7 119,88
Secretaria	1	500,00	41,65	500,00	370,00	500,00	7 869,80
							64 048,40

En la Tabla 3.24 se adicionó a los costos fijos del salario de los trabajadores, los gastos administrativos y el valor del mantenimiento de los equipos se tomó estableciendo un valor aproximado de acuerdo a su valor real. Los costos

de operación y la inversión indirecta se encuentran con base en el costo unitario del ácido clorhídrico. Los costos fijos totales del proyecto son 118 048,40 USD.

Tabla 3.24. Costos fijos totales del proceso

Rubro	Costo anual (USD)
Salarios	64 048,40
Mantenimiento de equipos	50 000,00
Gastos administrativos	4 000,00
Total	118 048,40

3.4.5.4 Préstamo

El préstamo total para poder iniciar el proyecto se realizó en función de la inversión requerida y los costos fijos totales del proceso. En la Tabla 3.25 se indica el préstamo total del proceso que alcanzó un valor de 331 559,05 USD.

Tabla 3.25. Préstamo total del proceso

Rubro	(USD)
Inversión requerida	213 510,65
Costos fijos totales de proceso	118 048,40
Total	331 559,05

3.4.5.5 Depreciación lineal

Tabla 3.26. Devaluación de máquinas y edificaciones

Rubro	Valor (USD)	Tiempo de devaluación (años)	Depreciación (USD/año)
Maquinaria	119 000,00	15	7 933,33
Edificaciones	40 000,00	40	1 000,0
		Total	8 933,33

3.4.5.6 Amortización

Se realizará un préstamo por 10 años al banco, con una tasa de interés anual del 10 %, por lo que se pagaran anualidades, los detalles de amortización se muestran en la Tabla 3.27, mientras que para el cálculo de la cuota se utilizó la Ecuación 3.7.

$$P = \frac{A * [(1 + i)^n - 1]}{i * (1 + i)^n} \quad [3.7]$$

$$331\,559,00 = \frac{A * [(1 + 0,1)^{10} - 1]}{0,1 * (1 + 0,1)^{10}}$$

$$A = 53\,959,70 \text{ USD}$$

Tabla 3.27. Tabla de amortizaciones al capital prestado

Capital Inicial (USD)	Interés (USD)	Amortización (USD)	Cuota (USD)	Capital reducido (USD)
331 559,00	33 155,90	20 803,80	53 959,70	310 755,20
310 755,20	31 075,52	22 884,18	53 959,70	287 871,00
287 871,00	28 787,10	25 172,60	53 959,70	262 698,40
262 698,40	26 269,84	27 689,86	53 959,70	235 008,60
235 008,60	23 500,86	30 458,84	53 959,70	204 549,70
204 549,70	20 454,97	33 504,73	53 959,70	171 045,00
171 045,00	17 104,50	36 855,2	53 959,70	134 189,80
134 189,80	13 418,98	40 540,72	53 959,70	93 649,07
93 649,07	9 364,90	44 594,79	53 959,70	49 054,28
49 054,28	4 905,42	49 054,27	53 959,70	0,00

3.4.5.7 Ingresos

La cantidad producida se determinó con base en el balance de masa realizado, el monto de dinero que ingresa será de acuerdo a los precios aproximados de comercialización del producto, en este caso del óxido de lantano. Los ingresos

totales por la venta de óxido de lantano en el primer año alcanzaron un valor de 661 069,00 USD, esto se puede apreciar en la Tabla 3.28.

Tabla 3.28. Ingresos por la venta de los productos logrados

Compuesto	Cantidad kg/día	Cantidad kg/mes	Cantidad kg/año	Precio USD/kg	Ingresos (USD/año)
Óxido de Lantano	30,10	903,10	10 837,20	61,00	661 069,00

3.4.5.8 Flujo de Fondos

Para saber la viabilidad del proyecto, se construyó un flujo de caja para los próximos 10 años de vida del proyecto, se tomará en cuenta los costos fijos, costos variables, ingresos por la ganancia de lantano, salarios, depreciación y gastos en maquinaria. En la Tabla 3.29 se muestra el flujo neto y el valor actual para un tiempo de 10 años.

Para efectuar la planta de recuperación de óxido de lantano es obligatorio pedir un préstamo, el cual se observa en la Tabla 3.25 debido a que la inversión que se realizará es alta, en éste el dinero necesario será para cubrir el valor total de la inversión que se fija en el capital de trabajo.

Se realizará un préstamo con una tasa de interés anual del 10 % (Banco Central del Ecuador, 2014), los detalles de amortización se muestran en la Tabla 3.27 y los indicadores del proyecto que permiten indicar si el proyecto es viable o no se presentan en la Tabla 3.30. Para el valor de los impuestos se ha tomado un impuesto del 20 % que es superior al que se encuentra en Ecuador y por medio de estos indicadores conocer si es un proyecto rentable.

Tabla 3.29. Flujo de fondos de la implementación de la planta

	Año 0 (USD)	Año 1 (USD)	Año 2 (USD)	Año 3 (USD)	Año 4 (USD)	Año 5 (USD)	Año 6 (USD)	Año 7 (USD)	Año 8 (USD)	Año 9 (USD)	Año 10 (USD)
Ingresos por Ventas		661 069,00	661 069,00	661 069,00	661 069,00	661 069,00	661 069,00	661 069,00	661 069,00	661 069,00	661 069,00
Costos Variables		-86 759,90	-86 759,90	-86 759,90	-86 759,90	-86 759,90	-86 759,90	-86 759,90	-86 759,90	-86 759,90	-86 759,90
Costos Fijos		-118 048,40	-118 048,40	-118 048,40	-118 048,40	-118 048,40	-118 048,40	-118 048,40	-118 048,40	-118 048,40	-118 048,40
Intereses		-33 155,00	-31 075,00	-28 787,00	-26 269,00	-23 500,00	-20 454,00	-17 104,00	-13 418,00	-9 364,00	-4 905,00
Utilidad Bruta		423 107,00	425 187,00	427 475,00	429 993,00	432 762,00	435 808,00	439 158,00	442 844,00	446 898,00	451 357,00
Depreciación		-8 933,30	-8 933,30	-8 933,30	-8 933,30	-8 933,30	-8 933,30	-8 933,30	-8 933,30	-8 933,30	-8 933,30
Utilidades antes de Impuestos		414 173,00	416 253,00	418 541,00	421 060,00	423 829,00	426 875,00	430 225,00	433 911,00	437 965,00	442 424,00
Impuestos (20 %)		82 834,00	83 250,00	83 708,00	84 212,00	84 766,00	85 375,00	86 045,00	86 782,00	87 593,00	88 485,00
Utilidad Neta		331 339,00	333 003,00	334 833,00	336 848,00	339 063,00	341 500,00	344 180,00	347 129,00	350 372,00	353 939,00
Depreciación		8 933,30	8 933,30	8 933,30	8 933,30	8 933,30	8 933,30	8 933,30	8 933,30	8 933,30	8 933,30
Inversiones	-213510,00										
Capital											
Valor de Desecho											60 000,00
Préstamo	-331 559,05										
Amortización préstamo		-53 959,70	-53 959,70	-53 959,70	-53 959,70	-53 959,70	-53 959,70	-53 959,70	-53 959,70	-53 959,70	-53 959,70
Flujo Neto	-545 069,05	286 313,00	287 977,00	289 807,00	291 822,00	294 037,00	296 473,00	299 154,00	302 103,00	305 346,00	368 913,00

Tabla 3.30. Indicadores económicos del proyecto

Indicador	Valor
VAN	1 286 368,00 USD
TIR	52,45 %

Para culminar se establecieron los indicadores financieros que indican si el proceso de recuperación de lantano a partir de catalizador agotado es o no factible económicamente. Los indicadores declarados son favorables como se observan en la Tabla 3.30 en donde se obtuvo que el valor actual neto (VAN) del proyecto es de 1 286 368,00 USD, la tasa interna de retorno (TIR) es del 52,45 %, que es superior a la tasa de oportunidad del Ecuador que se encuentra en un 19 % (Banco Central del Ecuador, 2014). Consecuentemente al tener un $VAN > 0$ y un $TIR > 0$, el proceso para la implementación de una planta para la recuperación de óxido de lantano del catalizador agotado se torna rentable y muy llamativo para los inversionistas.

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1 CONCLUSIONES

- La disolución de lantano en el proceso de lixiviación al tratar con ácido sulfúrico y ácido nítrico como agentes lixiviantes en concentraciones de 1 M, 2 M y 3 M no permiten una buena recuperación. Por otra parte, al realizar el proceso de lixiviación con ácido clorhídrico se alcanzó valores de recuperación aceptables que superan el 90 %, debido a las condiciones Eh/pH, a la estabilidad y solubilidad para la formación del cloruro de lantano.
- La composición química elemental del catalizador agotado es: lantano 2,3 %. El lantano es el que hace posible que se active el catalizador, el valor de lantano presente en el catalizador gastado es representativo y resulta interesante para su recuperación.
- La lixiviación de lantano en el proceso es limitada por la relación que existe entre el porcentaje de sólidos y la concentración del agente lixiviador, cuando se incrementa el porcentaje de sólidos, la recuperación de lantano disminuye, debido a que se tiene una mínima cantidad de ácido clorhídrico disponible para lixiviar una mayor cantidad de catalizador agotado.
- La disolución de lantano en el proceso es afectada notablemente por el tiempo de lixiviación. Las recuperaciones de lantano alcanzan un valor de 93,7 % en los ensayos de lixiviación llevados a cabo a un tiempo de 24 horas.
- El mayor valor de recuperación de lantano fue de 93,8 %. Este resultado se alcanzó al efectuar el proceso de lixiviación con ácido clorhídrico, a una concentración de 146 g/L, 10 % de sólidos y un tiempo de 24 horas.
- La separación de lantano en el proceso de extracción por solventes se realizó con DEPHA Y TBP, los resultados presentan que el mayor porcentaje de extracción se obtienen al utilizar DEPHA alcanzando un valor de 98,9 %, mientras que con TBP fue de 95,8 %, ambos a

concentraciones de 2 M del agente extractante en solución de n-hexano como solvente orgánico.

- La purificación de la fase orgánica se realizó con agua destilada a 70 °C, a diferentes volúmenes. Se logró la eliminación de ciertos elementos como el fósforo y el 99 % del lantano se quedó en la fase orgánica para entrar al proceso de re-extracción. Con esto se determinó que el agua destilada elimina impurezas y no afecta a nuestro metal de interés.
- En el proceso de purificación el volumen del agua desionizada a 70 °C no es un factor que influye a los porcentajes de extracción de lantano.
- En el proceso de re-extracción el lantano fue recuperado con una solución de ácido clorhídrico a 3 M de su nueva fase acuosa. El porcentaje de re-extracción fue de 80,90 %.
- El ácido oxálico fue selectivo en la precipitación de lantano. Se alcanzó una precipitación del 99,05 % del lantano en solución, teniendo una relación de adición de 3:1 respecto al valor estequiométrico requerido. El óxido de lantano se logró al calcinar el precipitado por un tiempo de 3 horas a 850 °C.
- El hidróxido de sodio fue necesario en el momento de la precipitación, de esta manera se logró regular el pH a 2,5, a este valor de pH fue posible obtener el carbonato de lantano, para su futura calcinación.
- El proyecto dio un valor actual neto (VAN) 1 286 368,00 de USD. Por tener un valor de (TIR) 52,45 % se tiene una buena rentabilidad del proceso.

4.2 RECOMENDACIONES

- Se recomienda evaluar la precipitación directa del metal luego de la lixiviación regulando el pH con hidróxido de sodio debido a que el diagrama de Pourbaix indica que a pH entre 6 y 8 se obtiene el óxido de lantano.
- Se recomienda modificar la temperatura de los agentes lixivadores en las pruebas de lixiviación con el propósito de aumentar las recuperaciones de lantano.

- Se recomienda evaluar el aumento en cantidad de agentes oxidantes o reductores en la fase de lixiviación, para de esta manera establecer la velocidad de disolución y la eficacia en la recuperación de lantano.
- Se recomienda hacer ensayos piloto para el proceso de recuperación de óxido de lantano del catalizador agotado de la unidad de craqueo catalítico fluidizado (fcc).

5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Alguacil, F.J. y Rodríguez. (1997). *Proceso de separación de tierras raras*. Revisión. Rev. Metal. Madrid, 33(3), 187-196.
2. Alonso, F., Ramírez, S., Ancheyta, J. y Mavil, M. (2008). *Alternativas para la recuperación de metales a partir de catalizadores gastados del hidrotratamiento de hidrocarburos pesados: un caso de estudio*. Rev. Int. Contam. Ambient, 24(2), 55-69.
3. Amaya, J., y Tristancho, A. (2005). *Utilización de ceniza volante y catalizar FCC gastado en la recuperación de cromo II de los afluentes líquidos de las curtiembres*. Revista de Ingeniería e Investigación, 39-48.
4. Amiri, F., Mousavi, S., Sheibani, S., Yaghmaei, S. (2011). *Recovery of metals from spent refinery hydrocracking catalyst using adapted Aspergilluniger*. Recuperado de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304386X11001204>. (Febrero, 2017).
5. Asghari, S., Tavassoli, S., Mousavi, M. y Amiri, F. (2013). *Bioleaching of spent refinery catalysts: A review*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 19(4), 1069–1081. doi:10.1016/j.jiec.2012.12.005.
6. ASTM. (2014). *Método de Ensayo Normalizado para la Determinación Granulométrico de agregados Finos y Gruesos: ASTM C136/C136M-05*. Recuperado <http://www.astm.org/DATABASE.CART/HISTORICAL/C136C136M-05-SP.htm> (Febrero 2017).
7. Atoaby, M. (2000). *Adsorption of mercury with activated carbons modified with hydrogen peroxide and heating*. Catalysis Review.
8. Aung, K. y Ting, Y. (2005). *Bioleaching of spent fluid catalytic cracking catalyst using Aspergillusniger*. Recuperado de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168165604005206>.

9. Banco Central del Ecuador (2014), "*Boletín Anuario No.12*", Talleres Gráficos San Pablo Cía Ltda., Quito-Ecuador .
10. Barrera, A. (2015). *Recuperación de níquel, vanadio y molibdeno Del catalizador agotado de la unidad de craqueo catalítico fluidizado (FCC)* (tesis de pregrado). Escuela Politécnica Nacional, Quito, Ecuador.
11. Bernal, J., Kaspar, A., & Trovare, U. (1999). Recent progress in catalysis by ceria and related compounds. *Today*, 173-443.
12. Biz, S., y Occelli M, L. (1998). *Synthesis and characterization of mesostructured materials*. *Catalysis Reviews*, 329-407.
13. Borrachero, V., Monzó, J., Payá, J., Peris-Mora, E., Vunda, C., Velázquez, S., Soriano, L. (2002), *El catalizador gastado de craqueo catalítico adicionado al cemento portland: las primeras 48 horas de curado y la evolución de la resistencia mecánica*. En *Proceedings Del VIII Congreso Nacional de Propiedades Mecánicas de Sólidos*, Gandía, España.
14. Breck, D. (1974). *Zeolite Molecular Sieves*. New York: Wiley.
15. Carrera Villamarín, H. M. (2013). *Evaluación y caracterización del catalizador del proceso del craqueo catalítico fluidizado (FCC)*. Quito: Universidad Central del Ecuador.
16. Cervantes, F. y Narvaez, C. (2009). *Sistema de Gestión Ambiental para los desechos peligrosos de la refinería estatal de Esmeraldas* (tesis de pregrado). Escuela Politécnica Nacional, Quito, Ecuador.
17. Chen, S., Bartels, J., Martínez, R (2013). *Estudio sobre China desde Latinoamérica*. Universidad de Costa Rica, San José, Costa Rica.
18. Chi, R., y Xu, Z. (2000). A Solution Chemistry Approach to the Study of Rare Earth Element Precipitation by Oxalic Acid, 30(2), 189-195. <http://doi.org/10.1007/s11663-999-0047-0>
19. Col, M., Baker, D. y Stoner, J. (2007). *Manejo de materiales en proyectos de lixiviación*. Minería Chilena, Chile.

20. Corma, A. (1997). *From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis. Chemical reviews*, 2373-2420.
21. Cotton, S. (2001). *Lanthanide and Actinide Chemistry*, Inorganic Chemistry, A Wiley Series of Advanced Textbooks, West Sussex, Inglaterra.
22. Das, D. Varshini, C. Das, N. (2014). *Recovery of lanthanum (III) from aqueous solution using biosorbents of plant and animal origin: Batch and column studies*. Rev. Mineral Engineering, 40-56.
23. Desouky, O. A.-N. (2006). *Liquid-Liquid Extraction of Rare Earth Elements Of sulfuric Acid Solutions*. West Yorkshire: Universidad de Leeds.
24. Desouky, O., Daher, M., Abdel-Monem, Y. y Galhoum, (2009). *Liquid-liquid extraction of yttrium using primene - JMT from sulfate solutions*. Hydrometallurgy, 96 (4), 313-317. <http://doi.org/10.1016/j.hydromet.2008.11.009>.
25. Díaz Valenzuela, F. R., (2012). *Síntese de zeólita do tipo faujasita a partir de um rejeito de caulim*. *Cerâmica*, 452-458.
26. Domic, E. (2001). *Hidrometalurgia*. (1era Ed.). Santiago de Chile: Andros impresores.
27. Doyle, F. (2003). *Ion flotation—it's potential for hydrometallurgical operations*. Science Direct. 387-399. [http://sci-hub.cc/10.1016/S0301-7516\(03\)00113-3](http://sci-hub.cc/10.1016/S0301-7516(03)00113-3)
28. Dumon, M. (2010). *Properties and Formation of Vertic Planosols in SW-Ethiopia*. Universiteit Gent, Holanda.
29. Duperly, G., Laverde, D., y Escalante, H. (2005). *Extracción líquido - líquido de bario con DEPHA: equilibrio químico*. *Revista Facultad de Ingeniería*, 110-121.
30. El-Naby, O. (2006). *Liquid – Liquid extraction of rare earth elements from sulfuric acid solutions (tesis de doctorado)*. University of Leeds, Leeds, Reino Unido de Gran Bretaña e Irlanda del Norte.

31. Evans C, H. (2012). *Episodes from the history of the rare earth elements*. s/c: Springer Science and Business Media.
32. Filippov, L. (2000). *Ion Flotation*. Recuperado de https://www.thevespiary.org/library/Files_Uploaded_by_Users/Sedit/Chemical%20Analysis/Encyclopedia%20of%20Separation%20Science/Level%20III%20%20Practical%20Applications/ION%20FLOTATION.pdf
33. Flett, D. (2005). Solvent extraction in hydrometallurgy: The role of organophosphorus extractants. *Journal of Organometallic Chemistry. Chemistry*, 2426-2438. Obtenido de <http://doi.org/10.1016/j.jorganchen2014.11.037>
34. Flores, G. (2007). Simulación del Procesos de FCC: Caracterización de las corrientes de alimentación y productos del Riser a traves de la distribución gamma. Sinaloa: Universidad Autonoma de Sinaloa.
35. Freire, P., Souza, P., y Vieira, I. (2002). *Extracción de Cerio de una aleación de tierras raras (Mischmetal)*. Río Grande. Brasil: Universidad Federal del río Grande del Norte.
36. Furinsky, E., y Massoth, F. (1999). *Deactivation of hydroprocessing catalysts*. *Catalysis Today*, 381-495.
37. García Bernal, E., de los Rios, F., Hernández Fernández , A., Larrosa Guerrero, A., Ginesta , S., Sanchez Segado, S., . . . Godinez, C. (2013). Aplicaciones de los líquidos iónicos en la industria química. *Investigación ETSII*, 66-68.
38. García Montes De Oca, F. (2006). *Separación de Lantánidos mediante Hidroxiapatita*. México: Universidad Autónoma Del Estado de México.
39. Gaviria, C., Restrepo, J. y Bustamante, O. (2007). Notas de clase, línea de metales preciosos. Universidad Nacional de Colombia. Medellín. Colombia. <http://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:7egKKS-vdY0J:minas.medellin.unal.edu.co/centro->

editorial/cuadernos/download/27_82bc2012fb3e615cb4b891041e29315
e+&cd=1&hl=es&ct=clnk&gl=ec

40. Gerogiana A. y Vladimiro G. (2004). *Tecnologías de purificación de soluciones en medios arcillosos: Extracción por solventes*. Recuperado de <https://es.scribd.com/doc/166561167/Extraccion-por-Solventes-UDEC>.
41. Gómez, A. (2005). Los Recursos de Lantánidos en México, Instituto de Geología. *Instituto de geología, Universidad Autonoma de México Boletín 108*, 1-23.
42. Gonzáles Cortés, S., Hernández, J., Uzcátegui, A., & Inbert, F. (1998). Caracterización de catalizadores mediante técnicas termo-programadas: Desorción y reducción a temperatura programada. *Revista de la Sociedad Venezolana de Química*, 11-21.
43. Gonzales, M., Pereyra, A. y Basaldella, E. (2015). *Reconversión de catalizadores agotados de FCC para su uso en purificación de efluentes acuosos*. *Investigación Joven*, 2(2), 86-87.
44. Gonzales, M., Pereyra, A., y Basaldella, E. (2015). *Síntesis y caracterización de materiales zeolíticos obtenidos a partir de catalizadores FCC Agotados*. *Comunicaciones Tecnología Química*, 1-3.
45. Guisnet, M. y Ramoa, F. (2006). *Les Zéolithes: Un Nanomonde au Service de la Catalyse*. (1ra Ed.). Les Ulis, Francia: EDP Sciences.
46. Gupta, C. (2003). *Principios Químicos de Metalurgia*. Wienheim: Jhon Wiley y Sons.
47. Gupta, C., y Krishnamurthy, N. (2005). *Extractive Metallurgy of Rare Earths* (1era. Ed.). Boca Raton, USA: CRC PRESS
48. Haung, H., Twidwel, L y Miller, J. (2006). *Hidrometalurgia*. (1era Ed.). Lima: San Marco.
49. Helfferich, G. (1962). *Ion Exchange*. (1era Ed.). New York, USA, pp.37-40.

50. Henderson, P. (2000). *Rare Earth element geochemistry (3ra. Ed)*. Londres, Inglaterra: Elsevier B.V.
51. Heravi, M. Bakhtiari, K. y Bamoharram, F. (2006). *12-Molybdophosphoric acid: A recyclable catalyst for the synthesis of Biginelli-type 3, 4-dihydropyrimidine-2(1H)-ones*. Department of chemistry, Catalysis communications, 373 - 376.
52. Hernandez, J. Martinez, P y Verma. (2009). *Review of the field, analytical and statistical methods used in the determination and handling of rare-earth elements in soil-plant system*. Revista de la Facultad de Ciencias Agrarias. México, 155-159.
http://m.bdigital.uncu.edu.ar/objetos_digitales/3192/t41-2-12-lucero-verma.pdf
53. Hidrobo, A., Reteurert, J., y Araya, P. (2006). *Aluminosilicatos Metaporosos Cataliticamente activos obtenidos utilizando el biopolimero Quitosano Como bioformador de poros*. s/n, 37 - 40.
54. Horwist E, P. (2001). *Radiochemical Separations by Liquid-liquid Chromatography Using PSM Support*. Journal Chromatography, 15.
55. INEN. (2010). *Norma técnica Ecuatoriana NTE INEN 0856:2010*. Recuperado de <https://law.resource.org/pub/ec/ibr/ec.nte.1573.2010.pdf>
56. Innocenzi, V., Ferella, F., De Michelis, I. y Veglio, F. (2014). *Treatment of fluid catalytic cracking spent catalysts to recover lanthanum and cerium: Comparison between selective precipitation and solvent extraction*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 24, 92-97.
doi:10.1016/j.jiec.2014.09.014
57. Institut fur setene Erden und Metalle (2016). *Los precios actuales de Mercado de la tierra más comúnmente utilizada rara*. Recuperado de <http://institut-seltene-erden.org/es/actuales-e-hist%C3%B3ricosw-de-los-preciosw-del-mercado-de-tierras-raras-gangigsten/> (Abril, 2017).

58. Jin, S. (1998). Metal recovery and rejuvenation of metal-loaded spent catalysts. *Catalysis Today Elsevier*, 27-46.
59. Jorjani, E. y Shahbazi, M. (2012). *The production of rare earth elements group via tributyl phosphate extraction and precipitation stripping using oxalic acid*. *Arabian Journal of Chemistry*, 1, 1-8. doi: 10.1016/j.arabjc.2012.04.002
60. Kim, R., Cho, H., Han, K., Kim, K. y Mun, M. (2016). *Optimization of Acid Leaching of Rare-Earth Elements from Mongolian Apatite-Based Ore*. Department of Materials and Metallurgical Engineering, South Dakota School of Mines and Technology, 6-63.
61. La Rosa R, F., Perdomo G, L., y Herrera A, A. (2014). *Obtención de aleaciones de vanadio, a partir del procesamiento aluminotérmico, de residuales catalíticos*. Santa Clara: Universidad Central "Martha Abreu" de la Villas.
62. Lindström, B., y Pettersson, A. (2003). *A brief history of catalysis*. *Cattech*, 130-138.
63. Liu, Z., Li, M., Hu, Y., Wang, M., y Shi, Z. (2008). *Preparation of large particle rare earth oxides by precipitation with oxalic acid*. *Journal of Rare Earths*, 26 (2), 158-162. [http://doi.org/10.1016/S1002-0721\(08\)60057-5](http://doi.org/10.1016/S1002-0721(08)60057-5)
64. Marafi, M. y Stanislasus, A. (2003), *Options and processes for spent catalyst handling and utilization*. *Journal of Hazardous Materials B101*, 123 – 132. [http://dx.doi.org/10.1016/S0304-3894\(03\)00145-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0304-3894(03)00145-6)
65. Marcilly C. (2003). *Present status and future trends in catalysis for refining and petrochemicals*. *Journal of catalysis*, 47-62.
66. Marcilly, C., Galarneau, A., Renzo F, D., Fajula, F., y Vedrine, J. (2001). *Zeolites and Mesoporous Materials at the Dawn of the 21st Century*. *Stud.Surf.Sci.Catal*, 135-137.

67. Márquez, T., Herrera, E. y Gutiérrez, M. (1999). *Características Fisicoquímicas de las zeolitas naturales como medio filtrante*. Congreso Interoamericano de Engenharia Sanitaria e Ambiental, pp. 1-10.
68. McCann, M. (2008). Metalurgia y metalistería. Industrias manufactureras. (pp. 82-83). Recuperado de <http://ladep.es/ficheros/documentos/82.pdf>
69. Mengual Cuquerela, J. (2010). *Craqueo Térmico y catalítico con o sin vapor de agua, de alcanos sobre zeolitas, cinética, desactivación y estabilización del catalizador*. Valencia: Servei de Publicacions.
70. Mizuno, N., Yamato, M., Tanaka, M., & Misono, M. (1989). *Reactions of CO and NO over La_{2-x}AxCu_{1-y}ByO₄. A K₂NiF₄-Type Mixed Oxide*. *Chemistry of Materials*, 232-236.
71. Morais, C.A., Ciminelli, V.S.T. (2004). *Process development for the recovery of high-grade lanthanum by solvent extraction*. *Hydrometallurgy*, 73, 237-244. Doi: 10.1016/j.hydromet.2003.10.008
72. Mosquera, A. (2016). *Obtención de hormigón y mortero a partir del catalizador agotado de la unidad de craqueo catalítico fluidizado de la Refinería Esmeraldas como adición puzolánica (tesis de pregrado)*. Escuela Politécnica Nacional, Quito, Ecuador.
73. Mukherjee, T., Bidaye, A. y Gupta, C. (1990). *Recovery of molybdenum from spent acid of lamp making industries*. Recuperado de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0304386X88900485>
74. Nash K, L. (1994). *Separation Chemistry for Lanthanides and Trivalent Actinides, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. North Holland: Ed.K.A Gschneider y Leyring.
75. Ortega, Y. (2009). *Recuperación de oro desde soluciones cianuradas por intercambio iónico en la compañía minera aurífera santa rosa s.a. (tesis de pregrado)*. Universidad Nacional de Ingeniería. http://cybertesis.uni.edu.pe/bitstream/uni/801/1/ortega_ak.pdf

76. Pacewska, B., Bukowska, M., Wilinska, I., y Swat, M. (2002). *Modification of the properties of concrete by a new pozzolan—a waste catalyst from the catalytic process in a fluidized bed*. Cement and concrete Research, 145-152.
77. Payá, J., Borrachero, M., Monzó, J., y Soriano, I. (2009). *Estudio del comportamiento de diversos residuos de 62 catalizadores de craqueo catalítico (FCC) en cemento Portland*. Materiales de construcción, 37-52.
78. Preston, J. (1985). The recovery of rare earth oxides from a phosphoric acid by-product. Hydrometallurgy 42, 131-188.
79. Rabo J, A., y Schoonover M, W. (2001). *Early discoveries in zeolite chemistry and catalysis at Union Carbide, and follow-up in industrial catalysis*. Applied Catalysis A: General, 261-275.
80. Rodríguez, D. Bernal, A. Provis, J. Gehman, J. Monzó, M. Payá, J. y Borrachero, V. (2012). *Geopolymers based on spent catalyst residue from a fluid catalytic cracking (FCC) process*. Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España.
81. Roine, A. and Mansikkka, J. (2006). *Simulación HSC Chemistry 6.0*. Mexico: OUTO KUMPU, Technology.
82. Romero, L. y McCord, S. (2012). Rare Earth Elements: Procurement, Application, and Reclamation. Revision. Sandia National Laboratories. California, 3-17. <http://prod.sandia.gov/techlib/access-control.cgi/2012/126316.pdf>
83. Ron, C. (2016). *Estudio de la recuperación de europio e itrio a partir de tubos de rayos catódicos desechados (tesis de pregrado)*. Escuela Politécnica Nacional, Quito, Ecuador.
84. Rosynek, M., y Magnuson, D. (1977). *Preparation and Characterization of Catalytic Lanthanum Oxide*. JOURNAL OF CATALYSIS 46, 402 -413.

85. Rubio, J. Souza, L. y Smith, W. (2001). Overview of flotation as a wastewater treatment technique. *Minerals Engineering*, 139- 155. <http://www.watertbvtc.com/pdf/reference/Overview%20of%20flotation%20as%20a%20wastewater%20treatment%20technique.pdf>
86. Saeger, V. (1990). *Some Physical properties of rare-earth chlorides in aqueous solution*, Iowa State University, Ames Iowa, 11-1960.
87. Sáez Puche , R., Casales, C., Porcher, P., y Maestro, P. (2000). Tierras Raras: Materiales Avanzados. *Anales de la Real Sociedad española de Química*, 11-26.
88. Satterfield, C. (1980). *Heterogeneous catalysis in practice*. s/c: McGraw-Hill.Inc.
89. Scherzer, J. (1990). *Octane Enhancing Zeolitic Catalyst*. New York: M. Dekker.
90. Shah, A., Fishwick, J., Wood, G., Leeke, S., Rigby, S., y Greaves, M. (2010). *Heavy oil and bitumen extraction*. A review of novel techniques for heavy oil and bitumen extraction and upgrading, 700-714.
91. Shang, Y. y Weert, G. (1992). *Iron control in nitrate hydrometallurgy by autoclave hydrolysis of iron (III) nitrate*. *Hydrometallurgy*, 33, 273-290.
92. Sherrington, L. (1983). *Handbook of Solvent Extraction*. Eds. T.C. Lo, M.H.I. Baird y C Hamson. *Johon Wiley y Sons* , 717-723.
93. Sie, T. (2001). *Introduction to Zeolite Science and Practice*. Amsterdam: Elsevier.
94. Sinha, S. (2001). *Complexes of the rare earths* (4ta. Ed). Geneva, Suiza: Pergamon Press. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-1902\(67\)80389-0](http://dx.doi.org/10.1016/0022-1902(67)80389-0)
95. Sinnott, R. (2005). *Coulson y Richardson Chemical Engineering Design* (4ta. Ed.). Oxford, Inglaterra: Elsevier Butterworth-Heinemann. [http://doi.org/10.1016/S1385-8497\(00\)00184-4](http://doi.org/10.1016/S1385-8497(00)00184-4)
96. Sirvent, G. (2012). *El mercado de tierras raras: un mercado estratégico*. Instituto Español de Estudios Estratégicos, Documentos de opinión. Madrid, España.

97. Small, H., Stevens, T. y Bauman, W. (1995). *Novel Ion Exchange Chromatographic Method Using Conductimetric Detection*. Analytical chemistry. <http://sci-hub.cc/10.1021/ac60361a017>
98. Smit, D. (2013). *Hydrometallurgy*. Recuperado de http://dspace.nwu.ac.za/bitstream/handle/10394/9626/smit_ds_chapter_2.pdf?sequence=3.
99. Su, N., Chen, Z., y Fang, H. (2001). *Reuse of spent catalyst as fine aggregate in cement mortar*. Cement and concrete composites, 11-118.
100. Torres Castellano, N. y Torres Agredo, J. (2010). *Using spent fluid catalytic cracking (FCC) catalyst as pozzolanic addition*. Ingeniería e Investigación, 30(2), 35-42
101. Tseng, Y., Huang, C., y Hsu, K. (2005). *The pozzolanic activity of calcined waste FCC catalyst and effect on the compressive strength of cementitious materials*. Cement and concrete Research, 782-787.
102. Veglio, F., e Innocenzi, V. (2012). *Recovery of rare earths and base metals from spent nickel-metal hydride batteries by sequential sulphuric acid leaching and selective precipitations*. Journal of Power Sources 211, 184-191.
103. Villaquiran, M., y Mejía de Gutierrez, R. (2015). *Aprovechamiento del catalizador gastado de FCC en la síntesis de zeolitas de ajo contenido de sílice*. Rev. Latin Am. Metal. Mat, 334-343.
104. Walker, J., Geissman, W., Bowring, A., y Babcock, E. (2016). *The Geological Society of America geologic time scale*. Geological Society of America Bulletin, 125(3-4), 259-272.
105. Wang, C., Chen, C., y Weng, H. (2004). *Surface properties and catalytic performance of $La_{1-x}Sr_xFeO_3$ perovskite-type oxides for methane combustion*. Chemosphere, 1131-1138

106. Wenzel, M., et al. (2016). *Hydrometallurgical recovery of rare earth metals from spent FCC catalysts*. *Rare Metal technology*, 1, 37-35.
107. Wilkes, J. (2004). Properties of ionic liquid solvents for catalysis . *Journal of Molecular Catalysis A Chemical* , 11-17.
108. Woollacot, C. y Eric, R. (2004). *Mineral and metal extraction. (1era ed.)*. Pennsylvania: South African Institute of Mining and Metallurgy.
109. Xie, F., Zhang, T., Dreinsiger, D. y Doyle, F. (2014). *A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions*. *Minerals Engineering* , 56, 10-28. <http://doi.org/10.1016/j.mineng.2013.10.021>
110. Yu, L., Ou, H., & Lee, L. (2003). *Investigation on pozzolanic effect of perlite powder in concrete*. *Cement and Concrete Research*, 73-76.
111. Zhang, Z., Jia, Q., y Liao, W. (2015). *Progress in the separation processes for rare earth resources*. *Hand Book on the Physics and Chemistry of Rare Earths* (Vol. 48, pp. 287-376). Amsterdam, Holanda. <http://doi.org/10.1016/B978-0-444-63483-2.00004-1>

ANEXOS

ANEXO I

FICHAS TÉCNICAS DE LOS ENSAYOS EXPERIMENTALES

ANÁLISIS GRANULOMÉTRICO DEL CATALIZADOR AGOTADO DE FCC.

Ensayo: 01
 Objetivo: Determinar el tamaño de partícula
 Muestra: Catalizador agotado FCC.
 Cantidad de muestra (g): 300,3
 Tiempo de tamizado (min): 15

Tabla AI.1. Análisis granulométrico del catalizador agotado.

Malla	μm	Peso Retenido (g)	% Retenido	% Retenido Acumulado	% Pasado Acumulado
20	850	0,55	0,195	0,195	99,805
30	600	0,32	0,11	0,309	99,691
40	425	0,30	0,11	0,415	99,585
50	300	0,58	0,21	0,621	99,379
60	250	0,35	0,12	0,745	99,255
70	212	0,10	0,03	0,78	99,220
80	180	0,40	0,14	0,922	99,078
100	150	4,80	1,70	2,627	97,373
150	106	47,60	16,90	19,527	80,473
200	75	139,00	49,37	68,897	31,103
270	53	66,30	23,55	92,447	7,553
325	45	14,80	5,25	97,697	2,303
400	38	4,20	1,49	99,189	0,811
Fondo	-----	2,20	0,78	100,00	0,000
	TOTAL	281,5	100,00	d₈₀=	105 μm

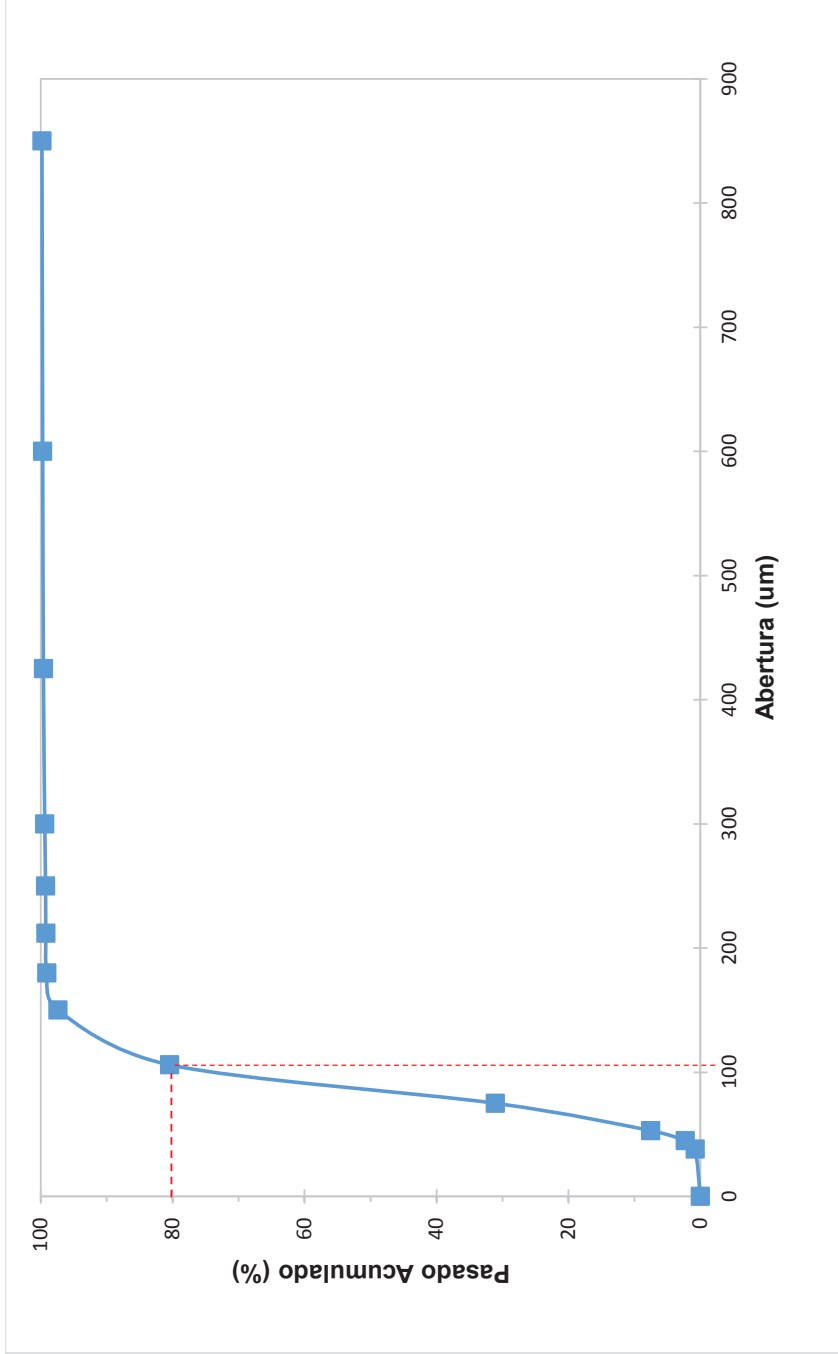


FIGURA AI.1. Análisis granulométrico del catalizador de FCC.

Ficha Técnica N° 02

DENSIDAD REAL Y APARENTE DEL CATALIZADOR DE FCC.

Ensayo:	02
Objetivo:	Determinar las densidades: aparente y real.
Muestra:	Catalizador agotado FCC
Materiales:	Balanza analítica, probeta, picnómetro

Densidad Real

Tabla AI.2. Datos para el cálculo de la densidad real

Descripción	Valor (g)
Peso picnómetro vacío	16,02
Peso picnómetro con muestra	17,00
Peso picnómetro con muestra y agua	33,51
Peso picnómetro con agua	32,91

Para el cálculo de la densidad real se utiliza la Ecuación AI.1:

$$\delta = \frac{1}{1 + \frac{P_3 - P_2}{P_1 + P_0}} \quad [\text{AI.1}]$$

Donde:

δ : Densidad Real (g/cm³)

P₀: Peso del picnómetro vacío (g)

P₁: Peso del picnómetro con muestra (g)

P₂: Peso del picnómetro con muestra y agua (g)

P₃: Peso del picnómetro con agua (g)

$$\delta = \frac{1}{1 + \frac{32,91 - 33,51}{17 + 16,02}}$$

$$\delta = 1,02 \frac{\text{g}}{\text{mL}}$$

Densidad Aparente

$$\rho_{\text{aparente}} = \frac{m}{V} \quad [\text{AI.2}]$$

m : Masa del catalizador (g)

V : Volumen (cm^3)

Reemplazando los datos:

$$\rho_{\text{aparente}} = \frac{10}{10,5} \left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right]$$

$$\rho_{\text{aparente}} = 0,99 \left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right]$$

Ficha Técnica N° 03

COMPOSICIÓN QUÍMICA ELEMENTAL DEL CATALIZADOR AGOTADO FCC.

Ensayo:	03
Objetivo:	Determinar la composición química
Muestra:	Catalizador agotado FCC.
Cantidad de muestra (g):	0,1
Técnica:	Absorción Atómica
Equipo:	Perkin Elmer A. Analyst 300

Disgregación por microondas

Ácido Nítrico (mL):	3
Ácido Fluorhídrico (mL):	3
Ácido Clorhídrico (mL):	5
Volumen de aforo (mL):	100

Tabla AI.3. Composición química del catalizador agotado FCC.

Elemento	Concentración
Al (%)	30,4
Si (%)	29,7
La (%)	2,3
V (%)	2,2
Mo (%)	1,6
Ti (%)	1,4
Ni (%)	1,2
Fe (%)	1,1
Pb	20,0 mg/kg
Hg	15,0 mg/kg

(Barrera, 2015, p. 50)

ANEXO II

FICHAS TÉCNICAS DE LOS ENSAYOS EXPERIMENTALES DE LIXIVIACIÓN

Ficha Técnica N° 04

Ensayo: 01
 Muestra: Catalizador agotado FCC.
 Objetivo: Determinar la influencia del agente lixivante en el catalizador agotado FCC.

Lixiviación

Agente lixivante: Ácido Clorhídrico
 Peso Mineral (g): 5,17
 Volumen Solución (mL): 25
 Tiempo de lixiviación (h): 24
 Agitación (RPM): 750
 Temperatura (°C): 20
 Sólidos (%): 20
 Concentración: 3 M (109,5 g/L)

Tabla AII.1. Balance metalúrgico de lixiviación química del catalizador agotado usando ácido clorhídrico 3 M y 20 % sólidos.

Fracción	Volumen (L)	Peso (g)	Concentración		La (mg)	Repartición La (%)
			(mg/L)	(g/t)		
Relave	-	4,24	-	3542,11	15,02	12,90
Solución Fuerte	0,015	-	6 634,24	-	99,51	85,49
Solución Lavado	0,022	-	84,97	-	1,87	1,61
Total					116,40	100,00

Recuperación de La en solución (%): 87,10 **Alimentación Recalculada (g/t):** 2 2514,79

Ejemplo de cálculo para los ensayos de lixiviación

Para el ejemplo de cálculo, se tomaron en cuenta los datos de la “Ficha técnica N° 4”

Solución Lavado = 8,497 mg/L → Dilución = 10 mL

Lavado en 25 mL → Queda 22 mL → pérdidas

$$\text{Solución Lavado} = 22 \text{ mL Solución} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \times \frac{84,97 \text{ mg}}{1 \text{ L}}$$

$$\text{Solución Lavado} = 1,87 \text{ mg}$$

Disgregación = 0,673 mg/L → Dilución = 10 mL

Aforo → 100 mL

Masa Disgregación → 0,19 g

$$\text{Disgregación} = \frac{100 \text{ mL solución} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL solución}} \times \frac{6,73 \text{ mg}}{1 \text{ L}}}{0,19 \text{ g} \times \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}}}$$

$$\text{Disgregación} = 3542,1 \text{ mg/kg}$$

Relave

Papel Filtro → 1,16 g

Papel Filtro + Muestra → 5,40 g

$$\text{Relave} = 5,40 \text{ g} - 1,16 \text{ g}$$

$$\text{Relave} = 4,24 \text{ g}$$

$$\text{Disgregación} = 4,24 \text{ g} \times \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} \times \frac{3542,1 \text{ mg}}{1 \text{ kg}}$$

$$\text{Disgregación} = 15,02 \text{ mg}$$

Lixiviación = 663,424 mg/L → Dilución = 10 mL

Lixiviado en 25 mL → Queda 15 mL → pérdidas por evaporación

$$\text{Solución Lixiviado} = 15 \text{ mL Solución} \times \frac{1 \text{ L}}{1\,000 \text{ mL}} \times \frac{6\,634,24 \text{ mg}}{1 \text{ L}}$$

$$\text{Solución Lixiviado} = 99,51 \text{ mg}$$

$$\text{Balance Total} = \text{Solución Lixiviado} + \text{Solución Lavado} + \text{Disgregación}$$

$$\text{Balance Total} = 99,51 \text{ mg} + 1,87 \text{ mg} + 15,02 \text{ mg}$$

$$\text{Balance Total} = 116,40 \text{ mg}$$

Porcentaje de Recuperación

$$\% \text{recuperación Lantano} = \frac{101,38 \text{ mg}}{116,40 \text{ mg}} \times 100$$

$$\% \text{recuperación Lantano} = 87,10$$

Ficha Técnica N° 05

LIXIVIACIÓN

Ensayo: 02
 Muestra: Catalizador agotado FCC.
 Objetivo: Determinar la influencia del agente lixivante en el catalizador agotado de FCC.

Lixiviación

Agente lixivante: Ácido Clorhídrico
 Peso Mineral (g): 10,00
 Volumen Solución (mL): 100
 Tiempo de lixiviación (h): 18
 Agitación (RPM): 750
 Temperatura (°C): 20
 Sólidos (%): 10
 Concentración: 3 M (109,5 g/L)

Tabla AII.2. Balance metalúrgico de lixiviación química del catalizador agotado usando ácido clorhídrico 3 M, 10 % sólidos y 18 horas.

Fracción	Volumen (L)	Peso (g)	Concentración		La (mg)	Repartición La (%)
			(mg/L)	(g/t)		
Relave	-	9,04	-	2 740,91	24,78	10,85
Solución Fuerte	0,080	-	2 261,00	-	180,88	79,21
Solución Lavado	0,080	-	283,60	-	22,69	9,94
				Total	228,35	100,00

Recuperación de La en solución (%): 89,15 **Alimentación Recalculada (g/t):** 22 834,58

Ficha Técnica N° 06

LIXIVIACIÓN

Ensayo: 03
 Muestra: Catalizador agotado FCC.
 Objetivo: Determinar la influencia del agente lixivante en el catalizador agotado FCC.

Lixiviación

Agente lixivante: Ácido Sulfúrico
 Peso Mineral (g): 4,80
 Volumen Solución (mL): 50
 Tiempo de lixiviación (h): 24
 Agitación (RPM): 750
 Temperatura (°C): 20
 Sólidos (%): 10
 Concentración: 3 M (294,0 g/L)

Tabla AII.3. Balance metalúrgico de lixiviación química del catalizador agotado usando ácido sulfúrico 3 M, 10 % sólidos, y 24 horas

Fracción	Volumen (L)	Peso (g)	Concentración		La (mg)	Repartición La (%)
			(mg/L)	(g/t)		
Relave	-	4,60	-	12 898,90	59,34	51,60
Solución Fuerte	0,045	-	1 237,00	-	55,66	48,40
Total					115,00	100,00

Recuperación de La en solución (%): 48,40 **Alimentación Recalculada (g/t):** 23 959,38

Ficha Técnica N° 07

LIXIVIACIÓN

Ensayo: 04
 Muestra: Catalizador agotado FCC.
 Objetivo: Determinar la influencia del agente lixiviante en el catalizador agotado FCC.

Lixiviación

Agente lixiviante: Ácido Sulfúrico
 Peso Mineral (g): 3,03
 Volumen Solución (mL): 30
 Tiempo de lixiviación (h): 24
 Agitación (RPM): 750
 Temperatura (°C): 20
 Sólidos (%): 10
 Concentración: 1 M (98,0 g/L)

Tabla AII.4. Balance Metalúrgico de lixiviación química del catalizador agotado usando ácido sulfúrico 1 M.

Fracción	Volumen (L)	Peso (g)	Concentración		La (mg)	Repartición La (%)
			(mg/L)	(g/t)		
Relave	-	2,84	-	17 997,44	51,11	74,08
Solución Fuerte	0,028	-	634,30	-	17,88	25,92
				Total	69,00	100,00

Recuperación de La en solución (%): 25,92 Alimentación Recalculada (g/t): 24 295,77

Ficha Técnica N° 08

LIXIVIACIÓN

Ensayo: 05
 Muestra: Catalizador agotado FCC.
 Objetivo: Determinar la influencia del agente lixivante en el catalizador agotado FCC.

Lixiviación

Agente lixivante: Ácido Nítrico
 Peso Mineral (g): 3,98
 Volumen Solución (mL): 40
 Tiempo de lixiviación (h): 24
 Agitación (RPM): 750
 Temperatura (°C): 20
 Sólidos (%): 10
 Concentración: 1 M (63,2 g/L)
 Agitación (RPM): 750

Tabla AII.5. Balance metalúrgico de lixiviación química del catalizador agotado usando ácido clorhídrico 1 M.

Fracción	Volumen (L)	Peso (g)	Concentración		La (mg)	Repartición La (%)
			(mg/L)	(g/t)		
Relave	-	3,77	-	14 049,00	52,97	57,57
Solución Fuerte	0,037	-	1 055,00	-	39,03	42,43
				Total	92,00	100,00

Recuperación de La en solución (%): 42,43 **Alimentación Recalculada (g/t):** 24 404,51

Ficha Técnica N° 09

LIXIVIACIÓN

Ensayo: 06
 Muestra: Catalizador agotado FCC.
 Objetivo: Determinar la influencia del agente lixivante en el catalizador agotado FCC.

Lixiviación

Agente lixivante: Ácido Clorhídrico
 Peso Mineral (g): 2,50
 Volumen Solución (mL): 25
 Tiempo de lixiviación (h): 24
 Agitación (RPM): 750
 Temperatura (°C): 20
 Sólidos (%): 10
 Concentración: 2 M (73,0 g/L)

Tabla AII.6. Balance metalúrgico de lixiviación química del catalizador agotado usando ácido clorhídrico 2 M.

Fracción	Volumen (L)	Peso (g)	Concentración		La (mg)	Repartición La (%)
			(mg/L)	(g/t)		
Relave	-	1,72	-	1 864,50	3,21	8,12
Solución Fuerte	0,015	-	2 417,87	-	36,26	91,88
				Total	39,47	100,00

Recuperación de La en solución (%): 91,88 **Alimentación Recalculada (g/t):** 22 947,7

Ficha Técnica N° 10

LIXIVIACIÓN

Ensayo: 07
 Muestra: Catalizador agotado FCC.
 Objetivo: Determinar la influencia del agente lixivante en el catalizador agotado FCC.

Lixiviación

Agente lixivante: Ácido Clorhídrico
 Peso Mineral (g): 2,52
 Volumen Solución (mL): 25
 Tiempo de lixiviación (h): 24
 Agitación (RPM): 750
 Temperatura (°C): 20
 Sólidos (%): 10
 Concentración: 1 M (36,5g/L)

Tabla AII.7. Balance Metalúrgico de lixiviación química del catalizador agotado usando ácido clorhídrico 1 M.

Fracción	Volumen (L)	Peso (g)	Concentración		La (mg)	Repartición La (%)
			(mg/L)	(g/t)		
Relave	-	2,02	-	3 038,42	6,14	10,73
Solución Fuerte	0,015	-	3 403,46	-	51,05	89,79
				Total	57,19	100,00

Recuperación de La en solución (%): 89,27 **Alimentación Recalculada (g/t):** 22 694,24

Ficha Técnica N° 11

LIXIVIACIÓN

Ensayo: 08
 Muestra: Catalizador agotado FCC.
 Objetivo: Determinar la influencia del agente lixivante en el catalizador agotado FCC.

Lixiviación

Agente lixivante: Ácido Sulfúrico
 Peso Mineral (g): 5,00
 Volumen Solución (mL): 50
 Tiempo de lixiviación (h): 24
 Agitación (RPM): 750
 Temperatura (°C): 20
 Sólidos (%): 10
 Concentración: 2 M (196,0 g/L)

Tabla AII.8. Balance metalúrgico de lixiviación química del catalizador agotado usando ácido sulfúrico 2 M.

Fracción	Volumen (L)	Peso (g)	Concentración		La (mg)	Repartición La (%)
			(mg/L)	(g/t)		
Relave	-	4,72	-	14 425,00	68,09	59,21
Solución Fuerte	0,042	-	1 117,00	-	46,91	40,79
				Total	115,00	100,00

Recuperación de La en solución (%): 40,79 **Alimentación Recalculada (g/t):** 24 365,25

Ficha Técnica N° 12

LIXIVIACIÓN

Ensayo: 09
 Muestra: Catalizador agotado FCC.
 Objetivo: Determinar la influencia del agente lixivante en el catalizador agotado FCC.

Lixiviación

Agente lixivante: Ácido Nítrico
 Peso Mineral (g): 2,00
 Volumen Solución (mL): 20
 Tiempo de lixiviación (h): 24
 Agitación (RPM): 750
 Temperatura (°C): 20
 Sólidos (%): 10
 Concentración: 2 M (126,0 g/L)

Tabla AII.9. Balance metalúrgico de lixiviación química del catalizador agotado usando ácido nítrico 2 M.

Fracción	Volumen (L)	Peso (g)	Concentración		La (mg)	Repartición La (%)
			(mg/L)	(g/t)		
Relave	-	2,28	-	5 680,70	12,95	28,16
Solución Fuerte	0,018	-	1 836,00	-	33,05	71,84
Total					46,00	100,00

Recuperación de La en solución (%): 71,84 **Alimentación Recalculada (g/t):** 20 175,43

Ficha Técnica N° 13

LIXIVIACIÓN

Ensayo: 10
 Muestra: Catalizador agotado FCC.
 Objetivo: Determinar la influencia del agente lixivante en el catalizador agotado de FCC.

Lixiviación

Agente lixivante: Ácido Clorhídrico
 Peso Mineral (g): 2,57
 Volumen Solución (mL): 25
 Tiempo de lixiviación (h): 24
 Agitación (RPM): 750
 Temperatura (°C): 20
 Sólidos (%): 10
 Concentración: 4 M (146,0 g/L)

Tabla AII.10. Balance metalúrgico de lixiviación química del catalizador agotado usando ácido clorhídrico 4 M.

Fracción	Volumen (L)	Peso (g)	Concentración		La (mg)	Repartición La (%)
			(mg/L)	(g/t)		
Relave	-	2,27	-	2 565,45	5,82	6,21
Solución Fuerte	0,015	-	5 860,20	-	87,90	93,79
				Total	93,73	100,00

Recuperación de La en solución (%): 93,79 **Alimentación Recalculada (g/t):** 26 470,81

Ficha Técnica N° 14

LIXIVIACIÓN

Ensayo: 11
 Muestra: Catalizador agotado FCC.
 Objetivo: Determinar la influencia del agente lixivante en el catalizador agotado FCC.

Lixiviación

Agente lixivante: Ácido Clorhídrico
 Peso Mineral (g): 2,52
 Volumen Solución (mL): 25
 Tiempo de lixiviación (h): 24
 Agitación (RPM): 750
 Temperatura (°C): 20
 Sólidos (%): 10
 Concentración: 0,5 M (18,3 g/L)

Tabla AII.11. Balance metalúrgico de lixiviación química del catalizador agotado usando ácido clorhídrico 0,5 M.

Fracción	Volumen (L)	Peso (g)	Concentración		La (mg)	Repartición La (%)
			(mg/L)	(g/Ton)		
Relave	-	2,14	-	1 905,39	4,08	18,56
Solución Fuerte	0,015	-	3 085,26	-	46,28	81,44
				Total	50,35	100,00

Recuperación de La en solución (%): 81,44 **Alimentación Recalculada (g/t):** 18 618,88

Ficha Técnica N° 15

LIXIVIACIÓN

Ensayo: 12
 Muestra: Catalizador agotado FCC.
 Objetivo: Determinar la influencia del agente lixivante en el catalizador agotado FCC.

Lixiviación

Agente lixivante: Ácido Clorhídrico
 Peso Mineral (g): 2,50
 Volumen Solución (mL) 25
 Tiempo de lixiviación (h): 24
 Agitación (RPM): 750
 Temperatura (°C): 20
 Sólidos (%): 10
 Concentración: 6 M (219,0 g/L)

Tabla AII.12. Balance metalúrgico de lixiviación química del catalizador agotado usando ácido clorhídrico 6 M.

Fracción	Volumen (L)	Peso (g)	Concentración		La (mg)	Repartición La (%)
			(mg/L)	(g/t)		
Relave	-	2,28	-	2 191,50	5,00	6,68
Solución Fuerte	0,017	-	4 105,68	-	65,79	93,32
Total					70,79	100,00

Recuperación de La en solución (%): 93,32 **Alimentación (g/t):** **Recalculada** 24 717,27

Ficha Técnica N° 16

LIXIVIACIÓN

Ensayo: 13
 Muestra: Catalizador agotado FCC.
 Objetivo: Determinar la influencia del agente lixivante en el catalizador agotado FCC.

Lixiviación

Agente lixivante: Ácido Clorhídrico
 Peso Mineral (g): 2,50
 Volumen Solución (mL): 25
 Tiempo de lixiviación (h): 24
 Agitación (RPM): 750
 Temperatura (°C): 20
 Sólidos (%): 10
 Concentración: 3 M (109,5 g/L)

Tabla AII.13. Balance metalúrgico de lixiviación química del catalizador agotado usando ácido clorhídrico 3 M y 10 % sólidos.

Fracción	Volumen (L)	Peso (g)	Concentración		La (mg)	Repartición La (%)
			(mg/L)	(g/t)		
Relave	-	1,62	-	2 319,44	3,76	6,31
Solución Fuerte	0,016	-	3 489,63	-	55,83	93,69
				Total	59,69	100,00

Recuperación de La en solución (%): 93,69 **Alimentación Recalculada (g/t):** 23 836,63

Ficha Técnica N° 17

LIXIVIACIÓN

Ensayo: 14
 Muestra: Catalizador agotado FCC.
 Objetivo: Determinar la influencia del agente lixivante en el catalizador agotado de FCC.

Lixiviación

Agente lixivante: Ácido Clorhídrico
 Peso Mineral (g): 10,60
 Volumen Solución (mL): 25
 Tiempo de lixiviación (h): 24
 Agitación (RPM): 750
 Temperatura (°C): 20
 Sólidos (%): 40
 Concentración: 3 M (109,5 g/L)

Tabla AII.14. Balance metalúrgico de lixiviación química del catalizador agotado usando ácido clorhídrico 3 M y 40 % sólidos.

Fracción	Volumen (L)	Peso (g)	Concentración		La (mg)	Repartición La (%)
			(mg/L)	(g/t)		
Relave	-	8,91	-	10 614,61	94,58	28,71
Solución Fuerte	0,016	-	9 457,52	-	151,32	45,93
Solución Lavado	0,016	-	5 220,56	-	83,53	25,36
				Total	329,43	100,00

Recuperación de La en solución (%): 71,29 **Alimentación (g/Ton):** **Recalculada** 31 077,87

Ficha Técnica N° 18

LIXIVIACIÓN

Ensayo: 15
 Muestra: Catalizador agotado FCC.
 Objetivo: Determinar la influencia del agente lixivante en el catalizador agotado de FCC.

Lixiviación

Agente lixivante: Ácido Clorhídrico
 Peso Mineral (g): 12,65
 Volumen Solución (mL): 25
 Tiempo de lixiviación (h): 24
 Agitación (RPM): 750
 Temperatura (°C): 20
 Sólidos (%): 50
 Concentración: 3 M (109,5 g/L)

Tabla AII.15. Balance metalúrgico de lixiviación química del catalizador agotado usando ácido clorhídrico 3 M y 50 % sólidos.

Fracción	Volumen (L)	Peso (g)	Concentración		La (mg)	Repartición La (%)
			(mg/L)	(g/t)		
Relave	-	11,41	-	8 511,46	97,12	32,93
Solución Fuerte	0,015	-	4 080,49	-	61,21	20,75
Solución Lavado	0,017	-	8 037,28	-	136,63	46,32
				Total	294,96	100,00

Recuperación de La en solución (%): 67,07 **Alimentación Recalculada (g/t):** 23 316,8

Ficha Técnica N° 19

LIXIVIACIÓN

Ensayo: 16
 Muestra: Catalizador agotado FCC.
 Objetivo: Determinar la influencia del agente lixivante en el catalizador agotado de FCC.

Lixiviación

Agente lixivante: Ácido Clorhídrico
 Peso Mineral (g): 2,50
 Volumen Solución (mL): 25
 Tiempo de lixiviación (h): 24
 Agitación (RPM): 750
 Temperatura (°C): 20
 Sólidos (%): 10
 Concentración: 3 M (109,5g/L)

Tabla AII.16. Balance metalúrgico de lixiviación química del catalizador agotado usando ácido clorhídrico 3 M y 10% sólidos.

Fracción	Volumen (L)	Peso (g)	Concentración		La (mg)	Repartición La (%)
			(mg/L)	(g/t)		
Relave	-	1,72	-	2 319,44	3,99	6,30
Solución Fuerte	0,016	-	2 237,16	-	35,79	56,27
Solución Lavado	0,019	-	1 240,34	-	23,57	37,43
Total					63,35	100,00

Recuperación de La en 93,70 **Alimentación Recalculada (g/t):** 25 636,55
solución (%):

Ficha Técnica N° 20

LIXIVIACIÓN

Ensayo: 17
 Muestra: Catalizador agotado FCC.
 Objetivo: Determinar la influencia del agente lixivante en el catalizador agotado de FCC.

Lixiviación

Agente lixivante: Ácido Clorhídrico
 Peso Mineral (g): 7,40
 Volumen Solución (mL): 25
 Tiempo de lixiviación (h): 24
 Agitación (RPM): 750
 Temperatura (°C): 20
 Sólidos (%): 30
 Concentración: 3 M (109,5 g/L)

Tabla AII.17. Balance metalúrgico de lixiviación química del catalizador agotado usando ácido clorhídrico 3 M y 30 % sólidos.

Fracción	Volumen (L)	Peso (g)	Concentración		La (mg)	Repartición La (%)
			(mg/L)	(g/t)		
Relave	-	6,18	-	6 709,52	41,46	29,15
Solución Fuerte	0,017	-	3 345,21	-	56,87	39,97
Solución Lavado	0,018	-	2 240,84	-	43,94	30,88
Total					142,27	100,00

Recuperación de La en solución (%): 70,85 **Alimentación Recalculada (g/t):** 23 020,82

Ficha Técnica N° 21

LIXIVIACIÓN

Ensayo: 18
 Muestra: Catalizador agotado FCC.
 Objetivo: Determinar la influencia del agente lixivante en el catalizador agotado de FCC.

Lixiviación

Agente lixivante: Ácido Clorhídrico
 Peso Mineral (g): 10,00
 Volumen Solución (mL): 100
 Tiempo de lixiviación (h): 9
 Agitación (RPM): 750
 Temperatura (°C): 20
 Sólidos (%): 10
 Concentración: 3 M (219,0 g/L)

Tabla AII.18. Balance Metalúrgico de lixiviación química del catalizador agotado usando ácido clorhídrico 3 M, 10 % sólidos y 9 horas.

Fracción	Volumen (L)	Peso (g)	Concentración		La (mg)	Repartición La (%)
			(mg/L)	(g/t)		
Relave	-	9,02	-	1 558,00	30,08	18,91
Solución Fuerte	0,082	-	3 335,00	-	127,76	80,31
Solución Lavado	0,080	-	15,44	-	1,24	0,78
Total					159,07	100,00

Recuperación de La en solución (%): 81,09 **Alimentación Recalculada (g/t):** 15 907,29

Ficha Técnica N° 22

LIXIVIACIÓN

Ensayo: 19
 Muestra: Catalizador agotado FCC.
 Objetivo: Determinar la influencia del agente lixivante en el catalizador agotado de FCC.

Lixiviación

Agente lixivante: Ácido Clorhídrico
 Peso Mineral (g): 2,97
 Volumen Solución (mL): 30
 Tiempo de lixiviación (h): 2
 Agitación (RPM): 750
 Temperatura (°C): 20
 Sólidos (%): 10
 Concentración: 3 M (109,5 g/L)

Tabla AII.19. Balance metalúrgico de lixiviación química del catalizador agotado usando ácido clorhídrico 3 M, 10 % sólidos y 2 horas.

Fracción	Volumen (L)	Peso (g)	Concentración		La (mg)	Repartición La (%)
			(mg/L)	(g/t)		
Relave	-	2,75	-	1 976,51	54,36	78,78
Solución Fuerte	0,029	-	504,90	-	14,64	21,22
				Total	69,30	100,00

Recuperación de La en solución (%): 21,22 Alimentación Recalculada (g/t): 23 255,03

Ficha Técnica N° 23

LIXIVIACIÓN

Ensayo: 20
 Muestra: Catalizador agotado FCC.
 Objetivo: Determinar la influencia del agente lixivante en el catalizador agotado FCC.

Lixiviación

Agente lixivante: Ácido Nítrico
 Peso Mineral (g): 4,00
 Volumen Solución (mL) 40
 Tiempo de lixiviación (h): 24
 Agitación (RPM): 750
 Temperatura (°C): 20
 Sólidos (%): 10
 Concentración: 3 M (189,0 g/L)

Tabla AII.20. Balance metalúrgico de lixiviación química del catalizador agotado usando ácido nítrico 3 M.

Fracción	Volumen (L)	Peso (g)	Concentración		La (mg)	Repartición La (%)
			(mg/L)	(g/t)		
Relave	-	3,68	-	6 593,04	24,26	26,37
Solución Fuerte	0,034	-	2 016,00	-	67,74	73,63
				Total	92,00	100,00

Recuperación de La en solución (%): 73,63 **Alimentación Recalculada (g/t):** 25 054,34

Ficha Técnica N° 24

LIXIVIACIÓN

Ensayo: 24
 Muestra: Catalizador agotado FCC.
 Objetivo: Determinar la influencia del agente lixivante en el catalizador agotado de FCC.

Lixiviación

Agente lixivante: Ácido Clorhídrico
 Peso Mineral (g): 10,00
 Volumen Solución (mL): 100
 Tiempo de lixiviación (h): 15
 Agitación (RPM): 750
 Temperatura (°C): 20
 Sólidos (%): 10
 Concentración: 3 M (109,5 g/L)

Tabla AII.21. Balance metalúrgico de lixiviación química del catalizador agotado usando ácido clorhídrico 3 M, 10 % sólidos y 15 horas.

Fracción	Volumen (L)	Peso (g)	Concentración		La (mg)	Repartición La (%)
			(mg/L)	(g/t)		
Relave	-	9,07	-	5 057,14	45,86	17,69
Solución Fuerte	0,080	-	2 494,00	-	211,99	81,75
Solución Lavado	0,080	-	17,26	-	1,47	0,57
Total					259,33	100,00

Recuperación de La en solución (%): 82,31 **Alimentación Recalculada (g/t):** 24 697,66

Ficha Técnica N° 25

LIXIVIACIÓN

Ensayo: 22
 Muestra: Catalizador agotado FCC.
 Objetivo: Determinar la influencia del agente lixivante en el catalizador agotado de FCC.

Lixiviación

Agente lixivante: Ácido Clorhídrico
 Peso Mineral (g): 3,03
 Volumen Solución (mL): 30
 Tiempo de lixiviación (h): 6
 Agitación (RPM): 750
 Temperatura (°C): 20
 Sólidos (%): 10
 Concentración: 3 M (109,5 g/L)

Tabla AII.22. Balance metalúrgico de lixiviación química del catalizador agotado usando ácido clorhídrico 3 M, 10 % sólidos y 6 horas.

Fracción	Volumen (L)	Peso (g)	Concentración		La (mg)	Repartición La (%)
			(mg/L)	(g/t)		
Relave	-	2,74	-	5 589,20	15,37	22,06
Solución Fuerte	0,027	-	1 961,00	-	54,32	77,94
				Total	69,69	100,00

Recuperación de La en solución (%): 77,94 **Alimentación Recalculada (g/t):** 25 341,82

Ficha Técnica N° 26

LIXIVIACIÓN

Ensayo: 23
 Muestra: Catalizador agotado FCC.
 Objetivo: Determinar la influencia del agente lixivante en el catalizador agotado de FCC.

Lixiviación

Agente lixivante: Ácido Clorhídrico
 Peso Mineral (g): 10,00
 Volumen Solución (mL): 100
 Tiempo de lixiviación (h): 18
 Agitación (RPM): 750
 Temperatura (°C): 20
 Sólidos (%): 10
 Concentración: 3 M (109,5 g/L)

Tabla AII.23. Balance metalúrgico de lixiviación química del catalizador agotado usando ácido clorhídrico 3 M, 10 % sólidos y 18 horas.

Fracción	Volumen (L)	Peso (g)	Concentración		La (mg)	Repartición La (%)
			(mg/L)	(g/t)		
Relave	-	9,04	-	2 740,91	24,78	10,85
Solución Fuerte	0,080	-	2 261,00	-	180,88	79,21
Solución Lavado	0,080	-	283,60	-	22,69	9,94
Total					228,35	100,00

Recuperación de La en solución (%): 89,15 **Alimentación Recalculada (g/t):** 22 834,58

ANEXO III

FICHAS TÉCNICAS DE LOS ENSAYOS DE EXTRACCIÓN POR SOLVENTES Y PRECIPITACIÓN CON ÁCIDO OXÁLICO.

Se presentan en las fichas técnicas las cantidades de lantano recuperadas, se calcularon por diferencia entre la concentración inicial y final de la fase acuosa.

Ficha Técnica N° 27

Ensayo: 24
 Muestra: Catalizador agotado FCC.
 Objetivo: Determinación de la cantidad extraída de lantano en la solución orgánica utilizando como agente extractante DEPHA.

Extracción

Agente Extractante: DEPHA
 Concentración: 1,0 M
 Solvente: Hexano
 Tiempo de contacto : 30 minutos
 Relación A/O: 1
 Temperatura (°C): 20

Tabla AIII.1. Balance metalúrgico de extracción por solventes del catalizador agotado, usando DEPHA en hexano a una concentración de 1 M.

Fracción	Volumen (L)	Concentración		La (mg)	Repartición La (%)
		(mg/L)	(g/t)		
Acuosa	0,075	33,70	33,70	2,53	1,53
Orgánica	0,075	2 227,30	2 227,30	167,05	98,51
			Total	169,58	100,00

Porcentaje de extracción de La (%): 98,51 Coeficiente de extracción La: 64,28

Ficha Técnica N° 28

Ensayo: 25
 Muestra: Catalizador agotado FCC.
 Objetivo: Determinación de la cantidad extraída de lantano en la solución orgánica utilizando como agente extractante DEPHA.

Extracción

Agente Extractante: DEPHA
 Concentración: 2,0 M
 Solvente: Hexano
 Tiempo de contacto: 30 minutos
 Relación A/O: 1
 Temperatura (°C): 20

Tabla AIII.2. Balance metalúrgico de extracción por solventes del catalizador agotado, usando DEPHA en hexano a una concentración de 2 M.

Fracción	Volumen (L)	Concentración		La (mg)	Repartición La (%)
		(mg/L)	(g/t)		
Acuosa	0,075	27,23	27,23	2,04	1,22
Orgánica	0,075	2 466,77	2 466,77	185,00	98,91
			Total	187,05	100,00

Porcentaje de extracción de La (%): 98,91 **Coefficiente de extracción La** 90,59

Ficha Técnica N° 29

Ensayo: 26
 Muestra: Catalizador agotado FCC.
 Objetivo: Determinación de la cantidad extraída de lantano en la solución orgánica utilizando como agente extractante DEPHA.

Extracción

Agente Extractante: DEPHA
 Concentración: 0,5 M
 Solvente: Hexano
 Tiempo de contacto : 30 minutos
 Relación A/O: 1
 Temperatura (°C): 20

Tabla AIII.3. Balance metalúrgico de extracción por solventes del catalizador agotado, usando DEPHA en hexano a una concentración de 0,5 M.

Fracción	Volumen (L)	Concentración		La (mg)	Repartición La (%)
		(mg/L)	(g/t)		
Acuosa	0,075	30,13	30,13	2,26	2,73
Orgánica	0,075	1 527,87	15 27,87	114,59	97,27
			Total	116,85	100,00

Porcentaje de extracción de La (%): 97,27 Coeficiente de extracción La: 50,71

Ficha Técnica N° 30

Ensayo: 27

Muestra: Catalizador agotado FCC.

Objetivo: Determinación de la cantidad extraída de lantano en la solución orgánica utilizando como agente extractante TBP.

Extracción

Agente Extractante: TBP
 Concentración: 2,0 M
 Solvente: Hexano
 Tiempo de contacto: 30 minutos
 Relación A/O: 1
 Temperatura (°C): 20

Tabla AIII.4. Balance metalúrgico de extracción por solventes del catalizador agotado, usando TBP en hexano a una concentración de 2 M.

Fracción	Volumen (L)	Concentración		La (mg)	Repartición La (%)
		(mg/L)	(g/t)		
Acuosa	0,075	94,90	94,90	7,12	4,20
Orgánica	0,075	2 166,10	2 166,10	162,46	95,80
			Total	169,58	100,00

Porcentaje de extracción de La (%): 95,80 Coeficiente de extracción La: 22,83

Ficha Técnica N° 31

Ensayo: 28
 Muestra: Catalizador agotado FCC.
 Objetivo: Determinación de la cantidad extraída de lantano en la solución orgánica utilizando como agente extractante TBP.

Extracción

Agente Extractante: TBP
 Concentración: 1,0 M
 Solvente: Hexano
 Tiempo de contacto: 30 minutos
 Relación A/O: 1
 Temperatura (°C): 20

Tabla AIII.5. Balance metalúrgico de extracción por solventes del catalizador agotado, usando TBP en hexano a una concentración de 1 M.

Fracción	Volumen (L)	Concentración		La (mg)	Repartición La (%)
		(mg/L)	(g/t)		
Acuosa	0,075	294,60	294,60	22,09	11,81
Orgánica	0,075	2 199,40	2 199,40	164,96	88,19
			Total	187,05	100,00

Porcentaje de extracción de La (%): 88,19 Coeficiente de extracción La: 7,47

Ficha Técnica N° 32

Ensayo: 29

Muestra: Catalizador agotado FCC.

Objetivo: Determinación de la cantidad extraída de lantano en la solución orgánica utilizando como agente extractante TBP.

Extracción

Agente Extractante: TBP
 Concentración: 0,5 M
 Solvente: Hexano
 Tiempo de contacto: 30 minutos
 Relación A/O: 1
 Temperatura (°C): 20

Tabla AIII.6. Balance metalúrgico de extracción por solventes del catalizador agotado, usando TBP en hexano a una concentración de 0,5 M.

Fracción	Volumen (L)	Concentración		La (mg)	Repartición La (%)
		(mg/L)	(g/t)		
Acuosa	0,075	482,74	482,74	36,21	30,98
Orgánica	0,075	1 075,26	1 075,26	80,65	69,02
			Total	116,86	100,00

Porcentaje de extracción de La (%): 69,02 Coeficiente de extracción La: 2,23

Ficha Técnica N° 33

Ensayo: 30
 Muestra: Catalizador agotado FCC.
 Determinación de la cantidad removida de lantano en la solución orgánica utilizando como agente purificador agua desionizada a 70 °C.
 Objetivo: orgánica utilizando como agente purificador agua desionizada a 70 °C.

Purificación

Agente *Scrubbing*: Agua desionizada
 Tiempo de contacto: 30 minutos
 Relación A/O: 2
 Temperatura (°C): 70

Tabla AIII.7. Balance metalúrgico de purificación con agua desionizada a 70 °C durante un tiempo de 30 minutos.

Fracción	Volumen (L)	Concentración		La (mg)	Repartición La (%)
		(mg/L)	(g/t)		
Orgánica	0,075	2 227,30	2 227,30	167,05	99,84
Acuosa	0,150	1,77	1,77	0,27	0,16
			Total	167,31	100,00

Porcentaje de La en solución orgánica (%): 99,84 Coeficiente de extracción La: 628,12

Ficha Técnica N° 34

Ensayo: 31
 Muestra: Catalizador agotado FCC.
 Determinación de la cantidad removida de lantano en la solución orgánica utilizando como agente purificador agua desionizada a 70 °C.
 Objetivo: orgánica utilizando como agente purificador agua desionizada a 70 °C.

Purificación

Agente *Scrubbing*: Agua desionizada
 Tiempo de contacto: 30 minutos
 Relación A/O: 0,5
 Temperatura (°C): 70

Tabla AIII.8. Balance metalúrgico de purificación con agua desionizada a 70 °C durante un tiempo de 30 minutos.

Fracción	Volumen (L)	Concentración		La (mg)	Repartición La (%)
		(mg/L)	(g/t)		
Orgánica	0,075	2 466,77	2 466,77	185,00	99,92
Acuosa	0,037	3,97	3,97	0,15	0,08
			Total	185,15	100,00

Porcentaje de La en solución orgánica (%): 99,92 Coeficiente de extracción La: 1 242,08

Ficha Técnica N° 35

Ensayo: 32
 Muestra: Catalizador agotado FCC.
 Determinación de la cantidad removida de lantano en la solución orgánica utilizando como agente purificador agua desionizada a 70 °C.
 Objetivo: orgánica utilizando como agente purificador agua desionizada a 70 °C.

Purificación

Agente *Scrubbing*: Agua desionizada
 Tiempo de contacto : 30 minutos
 Relación A/O: 1
 Temperatura (°C): 70

Tabla AIII.9. Balance metalúrgico de purificación con agua desionizada a 70 °C durante un tiempo de 30 minutos.

Fracción	Volumen (L)	Concentración		La (mg)	Repartición La (%)
		(mg/L)	(g/t)		
Orgánica	0,075	1 527,87	1 527,87	114,53	99,93
Acuosa	0,075	1,11	1,11	0,08	0,07
			Total	114,67	100,00

Porcentaje de La en solución orgánica (%): 99,93 Coeficiente de extracción La: 1 380,19

Ficha Técnica N° 36

Ensayo: 33

Muestra: Catalizador Agotado FCC.

Determinación de la cantidad re-extraída de lantano en la solución

Objetivo: acuosa utilizando como agente re extractante HCl a diferentes concentraciones.

Re-extracción

Agente Re - extractante: HCl
 Concentración: 1,0 M
 Tiempo de contacto: 30 minutos
 Relación A/O: 1
 Temperatura (°C): 20

Tabla AIII.10. Balance Metalúrgico de re - extracción del catalizador agotado, usando ácido clorhídrico a una concentración de 1 M.

Fracción	Volumen (L)	Concentración		La (mg)	Repartición La (%)
		(mg/L)	(g/t)		
Acuosa	0,075	1 130,00	1 130,00	84,75	50,77
Orgánica	0,075	1 095,53	1 095,53	82,16	49,23
			Total	169,58	100,00

Porcentaje de re- extracción de La (%): 50,77 Coeficiente de extracción La 1,03

Ficha Técnica N° 37

Ensayo: 34

Muestra: Catalizador agotado FCC.

Determinación de la cantidad re-extraída de lantano en la solución

Objetivo: acuosa utilizando como agente re extractante HCl a diferentes concentraciones.

Re-extracción

Agente Re - extractante: HCl
 Concentración: 3,0 M
 Tiempo de contacto: 30 minutos
 Relación A/O: 1
 Temperatura (°C): 20

Tabla AIII.11. Balance metalúrgico de re - extracción del catalizador agotado, usando ácido clorhídrico a una concentración de 3 M.

Fracción	Volumen (L)	Concentración		La (mg)	Repartición La (%)
		(mg/L)	(g/t)		
Acuosa	0,075	1 991,73	1 991,73	149,38	80,87
Orgánica	0,075	471,07	471,07	35,33	19,13
			Total	184,71	100,00

Porcentaje de extracción de La (%): 80,87 Coeficiente de extracción La: 4,23

Ficha Técnica N° 38

Ensayo: 35

Muestra: Catalizador agotado FCC.

Objetivo: Determinación de la cantidad re-extraída de lantano en la solución acuosa utilizando como agente re extractante HCl a diferentes concentraciones.

Re-extracción

Agente Re - extractante: HCl
 Concentración: 2,0 M
 Tiempo de contacto: 30 minutos
 Relación A/O: 1
 Temperatura (°C): 20

Tabla AII.12. Balance metalúrgico de re - extracción del catalizador agotado, usando ácido clorhídrico a una concentración de 2 M.

Fracción	Volumen (L)	Concentración		La (mg)	Repartición La (%)
		(mg/L)	(g/t)		
Acuosa	0,075	918,15	918,15	68,86	60,14
Orgánica	0,075	608,61	608,61	45,65	39,86
			Total	114,51	100,00

Porcentaje de extracción de La (%): 60,14 Coeficiente de extracción La: 1,51

Ficha Técnica N° 39

Ensayo: 36
 Muestra: Catalizador agotado FCC.
 Objetivo: Determinación de la cantidad de oxalato de lantano obtenida en el proceso de precipitación.

Precipitación

Agente: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$
 Relación estequiométrica: 2
 pH: 2,5
 Masa ácido oxálico: 0,89 g
 Elemento: Lantano
 Temperatura (°C): 20

Tabla AIII.13. Balance metalúrgico de la precipitación del catalizador agotado, usando ácido oxálico.

Fracción	Volumen (L)	Concentración		La (mg)	Repartición La (%)
		(mg/L)	(g/Ton)		
Volumen solución inicial	0,070	1 130,00	1 130,00	79,10	98,41
Volumen solución final	0,070	18,28	18,28	1,28	1,59
			Total	80,38	100,00

Porcentaje de precipitación de La (%): 98,41

Ficha Técnica N° 40

Ensayo: 37
 Muestra: Catalizador agotado FCC.
 Objetivo: Determinación de la cantidad de oxalato de lantano obtenida en el proceso de precipitación.

Precipitación

Agente: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$
 Relación estequiométrica: 3
 pH: 2,5
 Masa ácido oxálico: 1,35 g
 Elemento: Lantano
 Temperatura ($^{\circ}\text{C}$): 20

Tabla AIII.14. Balance metalúrgico de precipitación del catalizador agotado, usando ácido oxálico.

Fracción	Volumen (L)	Concentración		La (mg)	Repartición La (%)
		(mg/L)	(g/Ton)		
Volumen solución inicial	0,070	1 991,73	1 991,73	139,42	99,05
Volumen solución final	0,070	17,88	17,88	1,34	0,95
			Total	140,76	100,00

Porcentaje de precipitación de La (%): 99,05

Ficha Técnica N° 41

Ensayo: 38
 Muestra: Catalizador agotado FCC.
 Objetivo: Determinación de la cantidad de oxalato de lantano obtenida en el proceso de precipitación.

Precipitación

Agente: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$
 Relación estequiométrica: 1
 pH: 2,5
 Masa ácido oxálico: 0,45 g
 Elemento: Lantano
 Temperatura ($^{\circ}\text{C}$): 20

Tabla AIII.15. Balance metalúrgico de precipitación del catalizador agotado, usando ácido oxálico.

Fracción	Volumen (L)	Concentración		La (mg)	Repartición La (%)
		(mg/L)	(g/Ton)		
Volumen solución inicial	0,070	918,15	918,15	64,27	96,49
Volumen solución final	0,070	33,36	33,36	2,34	3,51
			Total	66,61	100,00

Porcentaje de precipitación de La (%): 96,49

Ficha Técnica N° 42

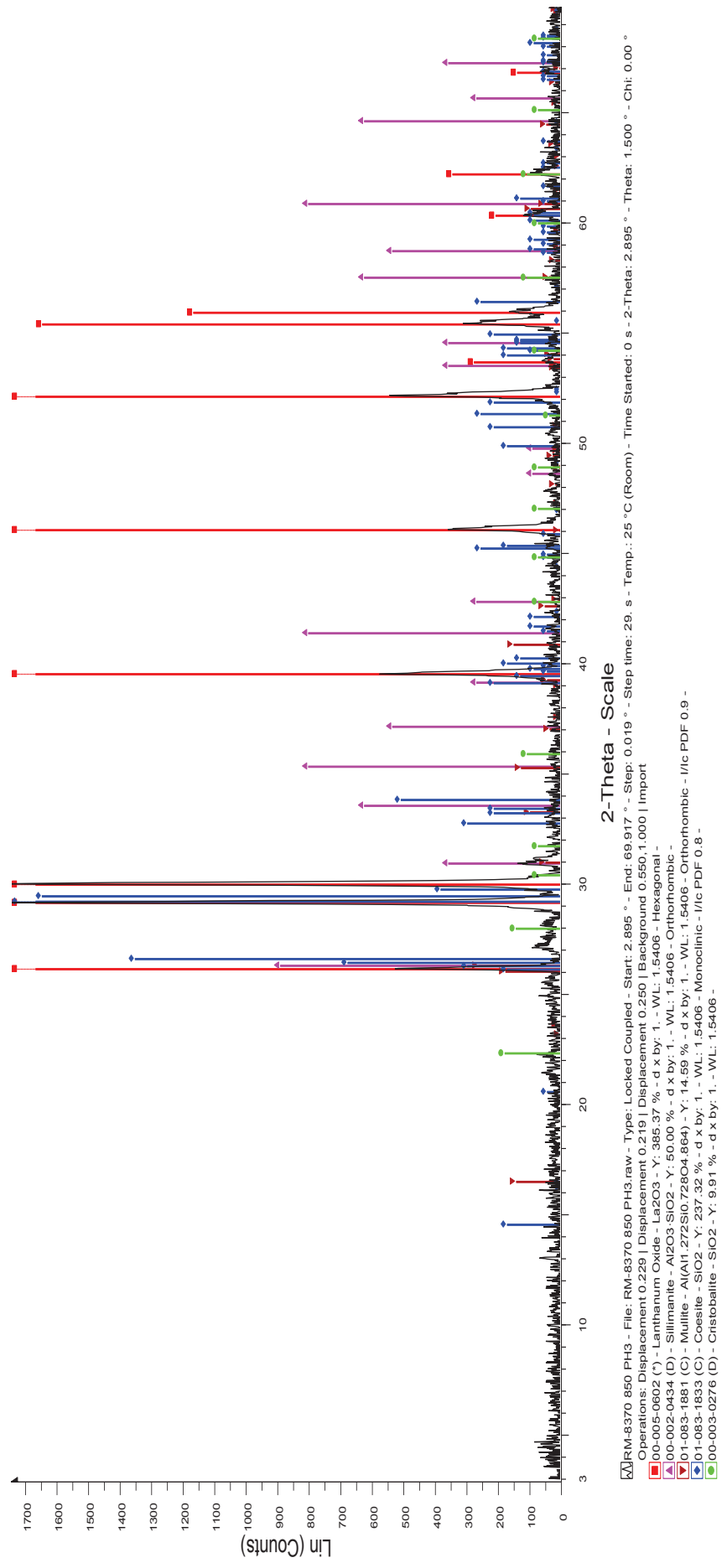


Figura AIII.1. Difractograma de la solución precipitada que contiene óxido de lantano

Ficha Técnica N° 43

LIXIVIACIÓN

Ensayo: 40

Muestra: Catalizador Agotado FCC.

Objetivo: Determinación de vanadio, níquel y molibdeno en el proceso de lixiviación a las mejores condiciones de recuperación de lantano.

Tabla AIII.16. Balance metalúrgico de lixiviación química del catalizador agotado usando ácido clorhídrico 3 M, 10 % sólidos y 24 horas.

Fracción	Volumen (L)	Peso (g)	Concentración		V (mg)	Repartición V (%)
			(mg/L)	(g/t)		
Relave	-	9,04	-	727,27	6,57	78,28
Solución Fuerte	0,08	-	22,60	-	1,81	21,53
Solución Lavado	0,08	-	0,20	-	0,02	0,19
Total					8,40	100,00

Recuperación de V en solución (%):

21,53

Fracción	Volumen (L)	Peso (g)	Concentración		Ni (mg)	Repartición Ni (%)
			(mg/L)	(g/t)		
Relave	-	9,04	-	68,18	0,62	76,32
Solución Fuerte	0,08	-	2,33	-	0,19	23,08
Solución Lavado	0,08	-	0,06	-	0,00	0,59
Total					0,81	100,00

Recuperación de Ni en solución (%):

23,68

Fracción	Volumen (L)	Peso (g)	Concentración		Mo (mg)	Repartición Mo (%)
			(mg/L)	(g/t)		
Relave	-	9,04	-	90,91	0,82	90,11
Solución Fuerte	0,08	-	0,90	-	0,07	7,69
Solución Lavado	0,08	-	0,30	-	0,02	2,20
Total					0,91	100,00

Recuperación de Mo en solución (%):

10,46

Ficha Técnica N° 44

EXTRACCIÓN

Ensayo: 41

Muestra: Catalizador agotado FCC.

Objetivo: Determinación de vanadio, níquel y molibdeno en el proceso de extracción a las mejores condiciones de recuperación de lantano.

Tabla AIII.17. Balance metalúrgico del proceso de extracción por solventes del catalizador agotado para evaluar cantidades de vanadio, níquel y molibdeno.

Fracción	Volumen (L)	Concentración		V (mg)	Repartición V (%)
		(mg/L)	(g/t)		
Acuosa	0,075	1,70	1,70	0,12	7,52
Orgánica	0,075	20,90	20,90	1,57	92,48
Total				1,70	100,00

Recuperación de V en solución (%):

92,48%

Fracción	Volumen (L)	Concentración		Ni (mg)	Repartición Ni (%)
		(mg/L)	(g/t)		
Acuosa	0,075	0,46	0,46	0,04	19,74
Orgánica	0,075	1,87	1,87	0,14	80,26
Total				0,17	100,00

Recuperación de Ni en solución (%):

80,26%

Fracción	Volumen (L)	Concentración		V (mg)	Repartición Mo (%)
		(mg/L)	(g/t)		
Acuosa	0,075	0,50	0,50	0,04	55,56
Orgánica	0,075	0,40	0,40	0,03	44,44
Total				0,07	100,00

Recuperación de Mo en solución (%):

44,44 %

Ficha Técnica N° 45

SCRUBBING

Ensayo: 42

Muestra: Catalizador Agotado FCC.

Objetivo: Determinación de vanadio, níquel y molibdeno en el proceso de purificación a las mejores condiciones de recuperación de lantano.

Tabla AIII.18. Balance metalúrgico del proceso de *scrubbing* del catalizador agotado para evaluar cantidades de vanadio, níquel y molibdeno.

Fracción	Volumen (L)	Concentración		V (mg)	Repartición V (%)
		(mg/L)	(g/t)		
Orgánica	0,075	13,40	13,40	1,01	47,18
Acuosa	0,150	7,50	7,50	1,13	52,82
Total				2,14	100,00

Recuperación de V en solución (%):

47,18 %

Fracción	Volumen (L)	Concentración		Ni (mg)	Repartición Ni (%)
		(mg/L)	(g/t)		
Orgánica	0,075	1,41	1,41	0,11	60,52
Acuosa	0,150	0,46	0,46	0,07	39,48
Total				0,18	100,00

Recuperación de Ni en solución (%):

60,52 %

Fracción	Volumen (L)	Concentración		Mo (mg)	Repartición Mo (%)
		(mg/L)	(g/Ton)		
Orgánica	0,075	0,3	0,30	0,02	42,86
Acuosa	0,150	0,2	0,20	0,03	57,14
Total				0,05	100,00

Recuperación de Mo en solución (%):

42,86 %

Ficha Técnica N° 46

RE-EXTRACCIÓN

Ensayo: 43

Muestra: Catalizador Agotado FCC.

Objetivo: Determinación de vanadio, níquel y molibdeno en el proceso de extracción a las mejores condiciones de recuperación de lantano.

Tabla AIII. Balance metalúrgico del proceso de re-extracción del catalizador agotado para evaluar cantidades de vanadio, níquel y molibdeno.

Fracción	Volumen (L)	Concentración		V (mg)	Repartición V (%)
		(mg/L)	(g/t)		
Acuosa	0,075	1,70	1,70	0,13	12,69
Orgánica	0,075	11,70	11,70	0,88	87,31
Total				1,01	100,00

Recuperación de V en solución (%):

12,69 %

Fracción	Volumen (L)	Concentración		Ni (mg)	Repartición Ni (%)
		(mg/L)	(g/t)		
Acuosa	0,075	0,13	0,13	0,01	9,22
Orgánica	0,075	1,28	1,28	0,10	90,76
Total				0,11	100,00

Recuperación de Ni en solución (%):

9,22 %

Fracción	Volumen (L)	Concentración		V (mg)	Repartición Mo (%)
		(mg/L)	(g/t)		
Acuosa	0,075	0,10	0,10	0,01	33,33
Orgánica	0,075	0,20	0,20	0,02	66,67
Total				0,03	100,00

Recuperación de Mo en solución (%):

33,33 %

ANEXO IV

SELECCIÓN DE EQUIPOS

AIV.1 TANQUE DE LIXIVIACIÓN

El flujo másico está en función de la cantidad de material que entra al proceso de lixiviación, tomando en cuenta que se realizó el balance con un porcentaje de 10 % de sólidos. A continuación, se muestra el cálculo del volumen:

$$\text{Flujo} = 478\,840 \text{ kg/mes.}$$

La densidad de la solución es de $1\,000 \text{ kg/m}^3$ para lo cual se aplicará la fórmula del volumen que es la relación entre la masa y la densidad, como se observa en la Ecuación AIV.1.

$$V_l = \frac{m}{\rho} \quad \text{[AIV.1]}$$

$$V_l = \frac{478\,840 \frac{\text{kg}}{\text{mes}}}{1\,000 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}}$$

$$V_l = 478,84 \text{ m}^3/\text{mes}$$

La planta trabajará 23 días:

$$V_l = 20,81 \text{ m}^3/\text{día}$$

El volumen obtenido es de $20,81 \text{ m}^3$, para el cual se aplicará un factor de sobredimensionamiento de 1,3, de esta manera se obtiene un tanque con un sobredimensionamiento del 30 %, por criterios de diseño para lo cual se utilizará la Ecuación AIV.2.

$$V_s = V_l \times f_{SD} \quad [\text{AIV.2}]$$

$$V_s = 20,81 \text{ m}^3 \times 1,3 = 27,053 \text{ m}^3$$

El volumen del tanque con un sobredimensionamiento del 30 % es 27,053 m³, con el cual se encontró el valor del diámetro y la altura, tomando en cuenta que por criterio de diseño la relación entre la altura y el diámetro es de 1,5 (Sinnott, 2005). Se utilizó la Ecuación AIV.3.

$$V_s = \pi r^2 h \quad [\text{AIV.3}]$$

$$27,1 = 1,5 \times \pi \times \frac{D_i^3}{4}$$

$$D_i = 2,84 \text{ m}$$

$$h = 4,27 \text{ m}$$

Una vez calculada la altura y el diámetro del cilindro, se procede a encontrar el espesor del tanque para el cual se aplicará la Ecuación AIV.4.:

$$t_s = \frac{P_H \times R_i}{2 \times S \times E - 0,6 \times P_H} + f_c \quad [\text{AIV.4}]$$

Donde:

P_H : Presión dentro del tanque agitado (psi)

R_i : Radio del tanque (in)

S: Resistencia del material

E: Eficiencia en la soldadura

f_c : Factor de seguridad

La presión interna corresponde a la presión hidrostática en la cual se emplea la Ecuación AIV.5.

$$P_h = g \times \rho \times h \quad [\text{AIV.5}]$$

Donde:

P_h : Presión dentro del tanque agitado (psi)

ρ : Densidad (kg/m^3)

h: altura (m)

g: gravedad (m/s^2)

$$P_h = 9,8 \frac{m}{s^2} \times 1000 \frac{kg}{m^3} \times 4,27 m \times \frac{14,7 psi}{101\,325 Pa}$$

$$P_h = 6,07 (psi)$$

El material que se elegirá para la construcción del tanque es el acero AISI 316 porque se trabaja con ácidos fuertes, y además este material ofrece una resistencia de 23 937,82 psi. La eficiencia de soldadura normalmente es 0,85. El factor de seguridad es de 3 mm, para evitar problemas de corrosión.

$$t_s = \frac{6,07 \times 2,84 \times 0,5}{(2 \times 23937,8 \times 0,85) - 0,6 \times 6,07} \times \frac{1000 mm}{1 m} + 3 mm$$

$$t_s = 3,21 mm$$

En la Tabla AIV.1 se muestra el espesor mínimo para un tanque de 2,84 m de diámetro.

Tabla AIV.1. Espesores críticos

Vessel diameter (m)	Minimum thickness (mm)
1	5
1 to 2	7
2 to 2.5	9
2.5 to 3.0	10
3.0 to 3.5	12

(Sinnott, 2005)

El espesor mínimo necesario es de 10 mm. La tapa del tanque puede ser plana o toriesférica ya que se tiene una presión de 6,07 psi, en los cálculos posteriores se eligió que la tapa sea toriesférica. La altura se define con la Ecuación AIV.6.

$$h_t = D_i - \sqrt{(rk + ri - D_i)(rk - ri - D_i)} \quad [\text{AIV.6}]$$

Donde:

rk: radio del nudillo (m)

ri: radio del tanque (m)

Di: diámetro del tanque (m)

$$rk = 0,06 \times D_i$$

$$rk = 0,06 \times 2,84$$

$$rk = 0,17 \text{ m}$$

$$\mathbf{h_t = 0,58 \text{ m}}$$

Volumen

$$V_t = 0,0809 \times D_i^3 \quad [\text{AIV.7}]$$

$$V_t = 1,85 \text{ m}^3$$

Espeesor

$$t_t = \frac{0,885 P x L}{S x E - 0,1 x P} + f_c \quad \text{[AIV.8]}$$

$$t_t = \frac{0,885 x 6,07 x 2,84}{23 937,82 x 0,85 - 0,1 x 6,07} x \frac{1000 \text{ mm}}{1 \text{ m}} + 3 \text{ mm}$$

$$t_t = 3,75 \text{ mm}$$

Volumen Total

$$V_{Total} = V_s + V_t \quad \text{[AIV.9]}$$

$$V_{Total} = 27,10 + 1,85$$

$$V_{Total} = 28,95 \text{ m}^3$$

SISTEMA DE AGITACIÓN PARA EL TANQUE DE LIXIVIACIÓN

Tabla AIV.2. Parámetros de la selección del sistema de agitación

Selection Chart				Shape Relationships for Turbine Designs		
Service	Mixing Device	Range	Criteria	Impeller to Tank Ratio	Impeller to Center Shaft Ratio	Impellers and/or Multiple
Blending	Turbine Propeller Paddle		1. Volume Circulation	3:1 to 6:1	Unrelated	Single or Multiple
	Tank Vol.	→ 1,000,000 Gals.				
Dispersion (Suspensions Systems)	Turbine Propeller Paddle		1. Drop Size Control 2. Re-Circulation	3.0:1 to 3.5:1	1:1 to 1:2 in Staged Mixers	2 or 3 Lines of Liquid Charge
	Charge Vol.	→ 1,000 Gals./Min.				
Reactions in Solution (Catalytic Systems)	Turbine Propeller Paddle		1. Intensity 2. Volume Circulation	2.5:1 to 3.5:1	1:1 to 3:1	Single or Multiple
	Charge Vol.	→ 20,000 Gals.				
Dissolution	Turbine Propeller Paddle		1. Shear 2. Volume Circulation	1.5:1 to 3.2:1	1:1 to 2:1	2 or 3 Lines of Liquid Charge
	Charge Vol.	→ 10,000 Gals.				
Solids Suspension	Turbine Propeller Paddle		1. Circulation 2. Velocity	2.0:1 to 3.5:1	1:1 to 1:2	Depending on Solids & Size of Particle & Size of Bottom
	% Solids	→ 100 %				
Gas Applications	Turbine Propeller Paddle		1. Controlled Shear 2. Circulation 3. High Velocity	2.5:1 to 4.0:1	4:1 to 1:1	1. Dispersed Gas 2. High Velocity 3. Small Liquid Charge
	Gas Vel.	→ 5,000 sq. ft./min.				
High Viscosity Applications	Turbine Propeller Paddle		1. Volume Circulation 2. Low Velocity	1.5:1 to 2.5:1	1:2 to 2:1	Single or Multiple
	Vis.	→ 1,000,000 cps				
Heat Transfer	Turbine Propeller Paddle		1. Volume Circulation 2. High Veloc. Across Transfer Surface	Related to Other Services	Depends on Other Services Being Performed	Single or Multiple
	Charge Vol.	→ 20,000 Gals.				
Crystallization or Precipitation	Turbine Propeller Paddle		1. Circulation 2. Velocity 3. Shear Control	2.0:1 to 3.2:1	2:1 to 1:1	Single or Multiple Center Line Charge
	Charge Vol.	→ 20,000 Gals.				

(Sinnott, 2005)

En el proceso de recuperación de lantano el material utilizado es catalizador agotado que es material sólido en suspensión por lo cual de acuerdo a nuestra Tabla IV.2 se recomienda usar turbinas o hélices. Las turbinas rushton fueron elegidas por su versatilidad y la capacidad de suspender líquidos de manera uniforme, utilizados para el dimensionamiento de esta turbina. El diámetro del reactor es de 2,84 m, para el dimensionamiento de las hélices se utilizaron la Ecuaciones AIV.10, AIV.11, AIV.12, AIV.13, y AIV.14.

$$\frac{D_i}{d} = 3 \rightarrow d = 0,95 \text{ m} \quad [\text{AIV.10}]$$

$$\frac{W_i}{d} = 0,2 \rightarrow W_i = 0,19 \text{ m} \quad [\text{AIV.11}]$$

$$\frac{L_i}{d} = 0,25 \rightarrow L_i = 0,24 \text{ m} \quad [\text{AIV.12}]$$

$$\frac{H_i}{d} = 1 \rightarrow H_i = 0,95 \text{ m} \quad [\text{AIV.13}]$$

$$\frac{W_b}{D_i} = 0,1 \rightarrow W_b = 0,28 \text{ m} \quad [\text{AIV.14}]$$

Para la elección correcta de la potencia utilizada por el sistema de agitación se utiliza la Tabla AIV.3.

Tabla. AIV.3. Potencia requerida para algunos procesos

Agitation	Applications	Power, kW/m ³
Mild	Blending, mixing	0.04–0.10
	Homogeneous reactions	0.01–0.03
Medium	Heat transfer	0.03–1.0
	Liquid-liquid mixing	1.0–1.5
Severe	Slurry suspension	1.5–2.0
	Gas absorption,	1.5–2.0
	Emulsions	1.5–2.0
Violent	Fine slurry suspension	>2.0

(Sinnott, 2005)

Para sólidos suspendidos indica una potencia de $1,5 \text{ kW/m}^3$, para lo cual este valor se multiplicará con el volumen total del tanque y se tendrá la potencia necesitada.

$$Potencia = 1,5 \frac{\text{kW}}{\text{m}^3} * 28,95 \text{ m}^3$$

$$Potencia = 42,3 \text{ kW}$$

AIV.2 TANQUE DE EXTRACCIÓN POR SOLVENTES

En este caso el dimensionamiento del tanque se realizará con base en la suma de la cantidad de la fase acuosa y orgánica como se muestra:

$$V = 437,98 \text{ m}^3/\text{mes} + 437,98 \text{ m}^3/\text{mes}$$

$$V = 875,96 \text{ m}^3/\text{mes}$$

$$V = 38,08 \text{ m}^3/\text{día}$$

El volumen obtenido es de $38,08 \text{ m}^3$, para el cual se aplicará un factor de sobredimensionamiento de 1,3, de esta manera tendremos un tanque con un sobredimensionamiento del 30%. Se emplea Ecuación AIV.2.

$$V_s = 38,08 \text{ m}^3 * 1,3$$

$$V_s = 49,50 \text{ m}^3$$

El volumen del tanque con un sobredimensionamiento del 30 % es $49,50 \text{ m}^3$, con el cual se encontrará el valor del diámetro y la altura, tomando en cuenta que por criterio de diseño la relación entre la altura y el diámetro es de 1,5.

$$V_s = \pi r^2 h = 1,5x \pi x \frac{D_i^3}{4}$$

$$49,50 = 1,5x \pi x \frac{D_i^3}{4}$$

$$\mathbf{D_i = 3,48 m}$$

$$\mathbf{h = 5,22 m}$$

Una vez calculada la altura y el diámetro del cilindro, se procede a encontrar el espesor del tanque para el cual se aplicará la Ecuación AIV.4 que se muestra a continuación:

$$t_s = \frac{P_H x R_i}{2 x S x E - 0,6 x P_H} + f_c$$

La presión interna corresponde a la presión hidrostática en la cual se emplea la Ecuación AIV.5 que se muestra a continuación:

$$P_h = g x \rho x h$$

$$P_h = 9,8 \frac{m}{s^2} x 1000 \frac{kg}{m^3} x 5,22 m x \frac{14,7 psi}{101 325 Pa}$$

$$\mathbf{P_h = 7,42 (psi)}$$

El material que se eligió para la construcción del tanque es el acero AISI 316 porque se trabaja con ácidos fuertes, y además este material ofrece una resistencia de 23 937,82 psi. La eficiencia de soldadura normalmente es 0,85 (Sinnott, 2005). El factor de seguridad es de 3 mm, para evitar problemas de corrosión.

$$t_s = \frac{7,42 \times 3,48 \times 0,5}{(2 \times 23\,937,8 \times 0,85) - 0,6 \times 7,42} \times \frac{1\,000 \text{ mm}}{1 \text{ m}} + 3 \text{ mm}$$

$$t_s = 3,31 \text{ mm}$$

En la Tabla AIV.1 se muestra el espesor mínimo para un tanque de 3,48 m de diámetro. El espesor mínimo necesario es de 12 mm. La tapa del tanque elegida igual que en el caso anterior será toriesférica ya que se tiene una presión de 7,42 psi. La altura se define con la Ecuación AIV.6.

$$h_t = D_i - \sqrt{(rk + ri - D_i)(rk - ri - D_i)}$$

$$h_t = 0,71 \text{ m}$$

Volumen

Emplear Ecuación [AIV.7].

$$V_t = 3,41 \text{ m}^3$$

Espesor

Emplear Ecuación [AIV.8].

$$t_t = \frac{0,885 \times 7,42 \times 3,48}{23\,937,82 \times 0,85 - 0,1 \times 7,42} \times \frac{1\,000 \text{ mm}}{1 \text{ m}} + 3 \text{ mm}$$

$$t_t = 4,12 \text{ m}$$

Volumen Total

Emplear Ecuación [AIV.9]

$$V_{Total} = 49,50 + 3,41$$

$$V_{Total} = 52,91 \text{ m}^3$$

SISTEMA DE AGITACIÓN PARA EL TANQUE DE EXTRACCIÓN POR SOLVENTES

Se utilizará un sistema de agitación de turbinas como en los tanques de lixiviación, de igual forma se utilizó la Tabla IV.2 para esta selección. Las turbinas rushton fueron elegidas por su versatilidad y la capacidad de suspender líquidos de manera uniforme, las Ecuaciones utilizados para el dimensionamiento de esta turbina son: AIV.10, AIV.11, AIV.12, AIV.13, AIV.14. El diámetro del reactor es de 3,48 m, por lo tanto se tendrá:

$$\frac{D_i}{d} = 3 \rightarrow d = 1,16 \text{ m}$$

$$\frac{W_i}{d} = 0,2 \rightarrow W_i = 0,23 \text{ m}$$

$$\frac{L_i}{d} = 0,25 \rightarrow L_i = 0,29 \text{ m}$$

$$\frac{H_i}{d} = 1 \rightarrow H_i = 1,16 \text{ m}$$

$$\frac{W_b}{D_i} = 0,1 \rightarrow W_b = 0,35 \text{ m}$$

Para la elección correcta de la potencia utilizada del sistema de agitación se utilizará la Tabla AIV.3.

Para sólidos suspendidos nos indica una potencia de $1,5 \text{ kW/m}^3$, para lo cual este valor se multiplicará con el volumen total del tanque y se tendrá la potencia necesitada.

$$Potencia = 1,5 \frac{\text{kW}}{\text{m}^3} * 52,91 \text{ m}^3$$

$$Potencia = 79,4 \text{ kW}$$

Para los tanques de *scrubbing* y de re-extracción se utilizará el mismo diseño que en el tanque de extracción por solventes debido a que entran y salen cantidades muy similares en los procesos.

AIV.3 TANQUE DE PRECIPITACIÓN

En este caso el dimensionamiento del tanque se realizó con base en la suma de la cantidad de la fase acuosa, la cantidad añadida de ácido oxálico y la cantidad de hidróxido de sodio.

$$m = 437\,980,00 \frac{\text{kg}}{\text{mes}} + 2\,328,37 \frac{\text{kg}}{\text{mes}} + 80,00 \frac{\text{kg}}{\text{mes}}$$

$$m = 440\,388 \text{ kg/mes}$$

$$V = 19,14 \text{ m}^3/\text{día}$$

El volumen obtenido es de $19,14 \text{ m}^3$, para el cual se aplicará un factor de sobredimensionamiento de 1,3, de esta manera se tiene un tanque con un sobredimensionamiento del 30 %. Se emplea la Ecuación AIV.2.

$$V_s = V_l \times f_{SD}$$

$$V_s = 19,14 \text{ m}^3 \times 1,3$$

$$V_s = \mathbf{24,88 \text{ m}^3}$$

El volumen del tanque con un sobredimensionamiento del 30% es 24,88 m³, con el cual se encontrará el valor del diámetro y la altura, tomando en cuenta que por criterio de diseño la relación entre la altura y el diámetro es de 1,5.

$$V_s = \pi r^2 h = 1,5x \pi x \frac{D_i^3}{4}$$

$$24,88 = 1,5x \pi x \frac{D_i^3}{4}$$

$$D_i = \mathbf{2,76 \text{ m}}$$

$$h = \mathbf{4,15 \text{ m}}$$

Una vez calculada la altura y el diámetro del cilindro, se procede a encontrar el espesor del tanque para el cual se aplicará la Ecuación AIV.4 que se muestra a continuación:

$$t_s = \frac{P_H \times R_i}{2 \times S \times E - 0,6 \times P_H} + f_c$$

La presión interna corresponde a la presión hidrostática en la cual utilizaremos la Ecuación AIV.5 que se muestra a continuación:

$$P_h = g \times \rho \times h$$

$$P_h = 9,8 \frac{\text{m}}{\text{s}^2} \times 1000 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \times 4,15 \text{ m} \times \frac{14,7 \text{ psi}}{101325 \text{ Pa}}$$

$$P_h = 5,95 \text{ (psi)}$$

El material que se elegirá para la construcción del tanque es el acero AISI 316 porque se trabaja con ácidos fuertes, y además este material nos ofrece una resistencia de 23 937,82 psi. La eficiencia de soldadura normalmente es 0,85. El factor de seguridad es de 3 mm, para evitar problemas de corrosión.

$$t_s = \frac{5,92 \times 2,76 \times 0,5}{(2 \times 23\,937,8 \times 0,85) - 0,6 \times 5,92} \times \frac{1\,000 \text{ mm}}{1 \text{ m}} + 3 \text{ mm}$$

$$t_s = 3,20 \text{ mm}$$

En la Tabla AIV.1 se muestra el espesor mínimo para un tanque de 2,76 m de diámetro. El espesor mínimo necesario es de 10 mm. La tapa del tanque elegida igual que en el caso anterior será toriesférica ya que se tiene una presión de 5,95 psi. La altura se define con la Ecuación AIV.6 que se muestra a continuación:

$$h_t = D_i - \sqrt{(r_k + r_i - D_i) \times (r_k - r_i - D_i)}$$

$$h_t = 0,56 \text{ m}$$

Volumen

Emplear Ecuación AIV.7

$$V_t = 0,0809 \times D_i^3$$

$$V_t = 1,70 \text{ m}^3$$

Espesor

Emplear Ecuación AIV.8

$$t_t = \frac{0,885 \times 5,95 \times 2,76}{23\,937,82 \times 0,85 - 0,1 \times 5,95} \times \frac{1000 \text{ mm}}{1 \text{ m}} + 3 \text{ mm}$$

$$t_t = 3,71 \text{ mm}$$

Volumen Total

Emplear Ecuación AIV.9

$$V_{Total} = V_s + V_t$$

$$V_{Total} = 24,88 + 1,70$$

$$V_{Total} = 26,50 \text{ m}^3$$

SISTEMA DE AGITACIÓN PARA EL TANQUE DE PRECIPITACIÓN

Se utilizará un sistema de agitación de turbinas como en los tanques de lixiviación, de igual forma se utilizará la Tabla IV.2 para esta selección. Las turbinas rushton fueron elegidas por su versatilidad y la capacidad de suspender líquidos de manera uniforme, las Ecuaciones AIV.10 a la AIV.14 son utilizadas para el dimensionamiento de esta turbina. El diámetro del reactor es de 3,48 m, por lo tanto se tendrá:

$$\frac{Di}{d} = 3 \rightarrow d = 0,92 \text{ m}$$

$$\frac{Wi}{d} = 0,2 \rightarrow Wi = 0,18 \text{ m}$$

$$\frac{Li}{d} = 0,25 \rightarrow Li = 0,23 \text{ m}$$

$$\frac{Hi}{d} = 1 \rightarrow Hi = 0,92 \text{ m}$$

$$\frac{Wb}{Di} = 0,1 \rightarrow Wb = 0,28 \text{ m}$$

Para la elección correcta de la potencia utilizada por nuestro sistema de agitación se utilizará la Tabla AIV.3.

$$Potencia = 1,5 \frac{kW}{m^3} * 26,50 \text{ m}^3$$

$$Potencia = 39,75 \text{ kW}$$

AIV.4 FILTRO ROTATORIO

La elección del filtro dependerá de la solución a filtrar, en este caso se eligió un filtro rotatorio de vacío, por utilizar soluciones espesas y la pula pulpa tener cierta cantidad de sólidos, en la Tabla AIV.4 se observa el esquema utilizado para la selección de filtros.

Tabla AIV.4. Esquema para la selección de filtros

Slurry characteristics	Fast filtering	Medium filtering	Slow filtering	Dilute	Very dilute
Cake formation rate	cm/s	mm/s	0.02–0.12 mm/s	0.02 mm/s	No cake
Normal concentration	> 20%	10–20%	1–10%	< 5%	< 0.1%
Settling rate	Very fast	Fast	Slow	Slow	—
Leaf test rate, kg/h m ²	> 2500	250–2500	25–250	< 25	—
Filtrate rate, m ³ /h m ²	> 10	5–10	0.02–0.05	0.02–5	0.02–5
<i>Filter application</i>					
Continuous vacuum filters	_____				
Multicompartiment drum	_____				
Single compartment drum	_____				
Top feed drum	_____				
Scroll discharge drum	_____				
Tilting pan	_____				
Belt	_____				
Disc	_____				
Batch vacuum leaf	_____				
Batchutsche	_____				
Batch pressure filters	_____				
Plate and frame	_____				
Vertical leaf	_____				
Horizontal plate	_____				
Cartridge edge	_____				

(Sinnott, 2005, p. 412)

$$A = \left(\frac{\mu \alpha c * (\Delta P)^{s-1}}{2 * t} \right)^{1/2} * V_f \quad \text{[AIV.15]}$$

Donde:

μ : Viscosidad $\text{g}\cdot(\text{s}\cdot\text{cm})^{-1}$

α : Resistencia específica (promedio) (cm)

c : Masa de sólidos depositados por volumen de filtrado (g)

S= Factor de compresibilidad

ΔP = Presión ($\text{g}\cdot\text{cm}^2 / \text{s}^2$)

$$A = \left(\frac{7,13 \times 10^{-1} \times (7,25)^{0,1-1}}{2 \times 24 \times 60} \right)^{1/2} * 20,81 \times 10^6 \text{mL}$$

$$A = 134\,267 \text{ cm}^2$$

$$\mathbf{A = 13,43 \text{ m}^2}$$

Tabla AIV.5. Hoja de especificaciones del tanque de lixiviación


HOJA DE ESPECIFICACIÓN N°1		
Nombre del equipo: Tanque lixiviador (TK-1101)		
Fabricante: Nanxing Manchineiry Co, Ltd.	Modelo: N/A	Material de construcción: Acero inoxidable AISI 316 Número en planta: 1
Dimensiones: Volumen tanque: 28,90 m ³ Di: 2,80 m Altura tanque: 4,30 m Espesor tanque: 10,00 mm Tapa: Toriesférica Espesor Tapa: 3,80 mm V tapa: 1,90 m ³	Parámetros de diseño: Capacidad: 478840 kg/mes Presión: 0,72 bar Temperatura: 20 °C Potencia de agitación: 42,3 kW Sistema de agitación: turbina rushton	
Principio de funcionamiento: Por la parte superior ingresa el material a lixiviarse y la solución que se usará como agente lixivante, mediante un sistema de agitación (Tipo: turbina rushton) permite recuperar la solución de interés.		
Esquema del equipo:		
		

Tabla AIV.6. Hoja de especificaciones del tanque de extracción por solventes

HOJA DE ESPECIFICACIÓN N°2		
Nombre del equipo: Tanque de extracción por solventes		
Fabricante: Grupo TEFSA	Modelo: N/A	Material de construcción: Acero inoxidable AISI 316
		Número en planta: 1
Dimensiones: Volumen tanque: 52,91 m ³ Di: 3,48 m Altura tanque: 5,22 m Espesor tanque: 10,00 mm Tapa: Toriesférica Espesor Tapa: 4,12 mm V tapa: 3,41 m ³	Parámetros de diseño: Capacidad: 771 283,21 kg/mes Presión: 0,72 bar Temperatura: 20 °C Potencia de agitación: 79,37 kW Sistema de agitación: turbina rushton	
Principio de funcionamiento: La solución a filtrar entra a través de la superficie lateral del tambor, es decir por los paneles de malla, en dirección fuera-dentro, y sale filtrada siguiendo como dirección la del eje del tambor.		
Esquema del equipo:		
		

Tabla AIV.7. Hoja de especificaciones del tanque de purificación

HOJA DE ESPECIFICACIÓN N°3		
Nombre del equipo: Tanque de purificación		
Fabricante: N/A	Modelo: N/A	Material de construcción: Acero inoxidable AISI 316
		Número en planta: 1
Dimensiones: Volumen tanque: 52,91 m ³ Di: 3,48 m Altura tanque: 5,22 m Espesor tanque: 10,00 mm Tapa: Toriesférica Espesor Tapa: 4,12 mm V tapa: 3,57 m ³	Parámetros de diseño: Capacidad: 771 279 kg/mes Presión: 0,72 bar Temperatura: 20 °C Potencia de agitación: 79,37 kW Sistema de agitación: turbina rushton	
Principio de funcionamiento: La solución a filtrar entra a través de la superficie lateral del tambor, es decir por los paneles de malla, en dirección fuera-dentro, y sale filtrada siguiendo como dirección la del eje del tambor.		
Esquema del equipo:		
		

Tabla AIV.8. Hoja de especificaciones del tanque de re-extracción


HOJA DE ESPECIFICACIÓN N°4		
Nombre del equipo: Tanque de re-extracción		
Fabricante: Naxing Machinery	Modelo: N/A	Material de construcción: Acero inoxidable AISI 316
		Número en planta: 1
Dimensiones: Volumen tanque: 52,91 m ³ Di: 3,48 m Altura tanque: 5,22 m Espesor tanque: 10,00 mm Tapa: Toriesférica Espesor Tapa: 4,12 mm V tapa: 3,57 m ³	Parámetros de diseño: Capacidad: 771 279 kg/mes Presión: 0,72 bar Temperatura: 20 °C Potencia de agitación: 79,37 kW Sistema de agitación: turbina rushton	
Principio de funcionamiento: La solución a filtrar entra a través de la superficie lateral del tambor, es decir por los paneles de malla, en dirección fuera-dentro, y sale filtrada siguiendo como dirección la del eje del tambor.		
Esquema del equipo:		
		

Tabla AIV.9. Hoja de especificaciones del tanque de precipitación

HOJA DE ESPECIFICACIÓN N°6		
Nombre del equipo: Tanque de precipitación		
Fabricante: Nanxing Manchineiry Co, Ltd.	Modelo: GBX-2000 x 2000	Material de construcción: Acero inoxidable AISI 316
		Número en planta: 1
Dimensiones: Volumen tanque: 26,50 m ³ Di: 2,76 m Altura tanque: 4,15 m Espesor tanque: 10,00 mm Tapa: Toriesférica Espesor Tapa: 4,07 mm V tapa: 1,70 m ³	Parámetros de diseño: Capacidad: 440 388 kg/mes Presión: 0,72 bar Temperatura: 20 °C Potencia de agitación: 39,75 kW Sistema de agitación: turbina rushton	
Principio de funcionamiento: La fase acuosa proveniente del proceso de re-extracción es alimentada por la parte superior del tanque, sometida a agitación con hidróxido de sodio y ácido oxálico. Terminado el proceso de precipitación la pulpa se descarga por la parte inferior y pasa a ser alimentada al filtro rotatorio.		
Esquema del equipo:		
		

Tabla AIV.10. Hoja de especificaciones del filtro rotatorio

HOJA DE ESPECIFICACIÓN N°6		
Nombre del equipo: Filtro rotario		
Fabricante: B.A.S INGENIERÍA S.A.	Modelo: 226	Material de construcción: Acero inoxidable AISI 316
		Número en planta: 1
Dimensiones: Longitud: 4,30 m Ancho: 3,00 m Altura: 3,10 m Ancho del tambor: 1,50 m	Parámetros de diseño: Tamaño del filtro: 8 x 9 pies Peso: 5 500 kg Área filtrante: 13,43 m ²	
Principio de funcionamiento: La solución a filtrar ingresa a través de la superficie lateral del tambor (paneles de malla) y sale filtrada siguiendo como dirección la del eje del tambor. Se consigue gran variedad de limpieza ya que se evita la posibilidad de acumulación de sólidos gruesos en el interior del tambor		
Esquema del equipo:		
