

VI Seminário Brasileiro de Terras Raras

7 - 8 de novembro de 2023

DSc. Ysrael Marrero Vera

Pesquisador

Centro de Tecnologia Mineral

Aplicação da simulação do processo
para separar elementos terras – raras
por extração por solvente



CETEM
CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL

MINISTÉRIO DA
CIÊNCIA, TECNOLOGIA
E INOVAÇÃO

GOVERNO FEDERAL
BRASIL
UNIÃO E RECONSTRUÇÃO

Subprograma Terras Raras

- **Desafio:**

Contribuir para a retomada da produção de elementos - terras raras de forma competitiva e sustentável.

- **Linhas Temáticas:**

I. Análise
Química

Caracterização
Tecnológica

Processamento
Mineral

Metalurgia
Extrativa

Indicadores de
Eco eficiência

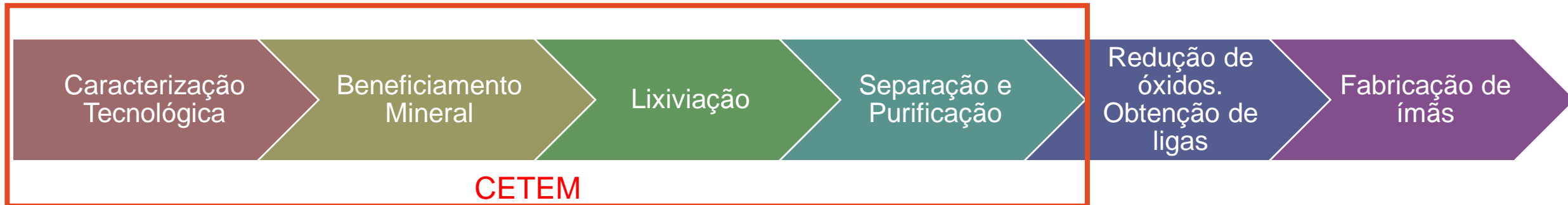
Modelagem
Molecular

Ecotoxicidade

Recuperação
de Fontes
Secundárias

Etapas da cadeia de obtenção de ímã com participação do CETEM em atividades de PD&I

- Cadeia produção dos ímãs de terras – raras e onde o CETEM atua:



Principais projetos de PD&I em vigência no CETEM

Projeto INCT- PATRIA

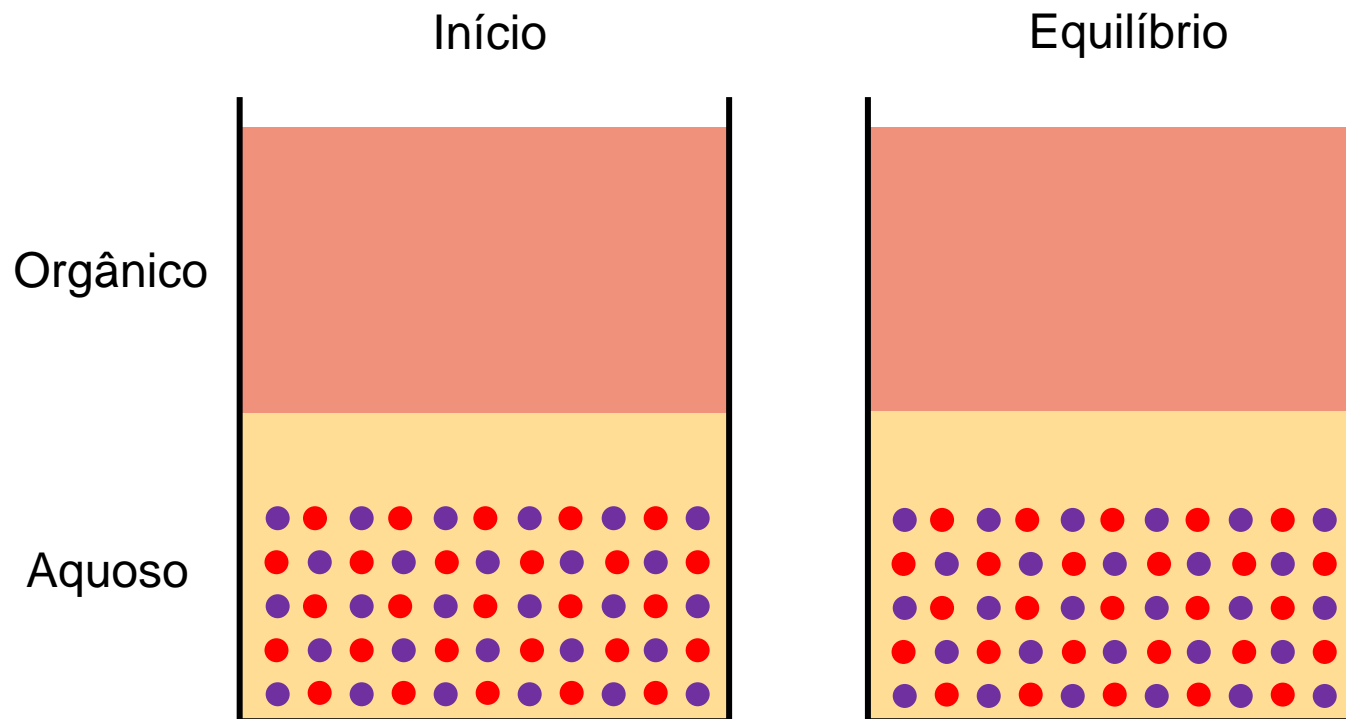
- Elaborar um fluxograma do processamento do minério oriundo da Mina do Pitinga/AM, com objetivo de produzir soluções contendo terras raras pesadas e separar as frações ricas em samário e disprósio como subsídio à produção de ímãs.

Projeto REGINA (*Rare Earth Global Industry and New Application*)

- Desenvolver em parceria com instituições alemãs tecnologias para a separação e purificação de elementos terras-raras da mina de Araxá/MG (CBMM), e que são empregados para a fabricação de ímã à base de Didímio-ferro-boro.

A Extração por Solvente e os ETR

- A extração por solvente (SX) ou extração líquido – líquido (ELL) consiste em contatar um solvente orgânico e uma solução aquosa para extrair preferencialmente um dos solutos presentes na solução aquosa do que outro soluto de modo a separá-los.



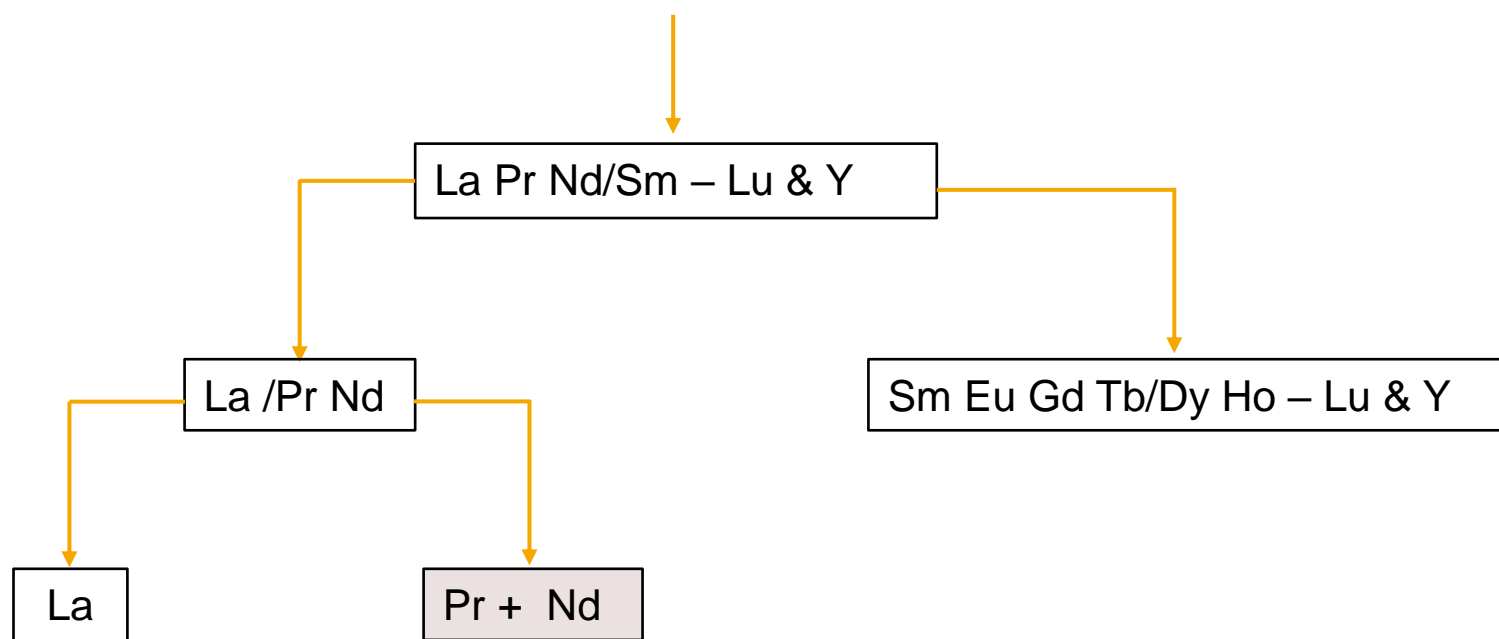
A Extração por Solvente e os ETR

- A SX é a técnica de separação empregada para separar ETR em escala industrial. Os extratantes ácidos organofosforados são os mais empregados.
- A semelhança química dos ETR faz com que a seletividade da SX seja baixa (principalmente para elementos adjacentes).
- Definir os fluxogramas dos processo de separação de ETR por SX é uma tarefa de elevada complexidade e requer de experiência e conhecimento (investimento em PD&I).
- Apesar do grande número de publicações disponíveis sobre a extração desses elementos, os detalhes dos processos de SX verdadeiramente praticados na indústria são segredos bem guardados.
- Porque simular o processo de SX? A simulação de um processo permite a sua otimização.

Fluxograma do processo de separação de ETR: corte La/didímio

Estratégia de Separação e obtenção do Didímio

Licor: ETRCl_3 solução (~ 50 g/L)



✓ Objetivo

Definir circuito de extração por solvente mais adequado para separar La/(Pr+Nd) utilizando a simulação de processos como ferramenta.

| ETR | Concentração (g/L) | % (m/m) |
|--------------|--------------------|--------------|
| La | 30,89 | 63,8 |
| Ce | 0,56 | 1,2 |
| Pr | 4,23 | 9,0 |
| Nd | 10,71 | 22,7 |
| Sm | 0,97 | 2,0 |
| Eu | 0,19 | 0,4 |
| Gd | 0,28 | 0,6 |
| Tb | < 10 | - |
| Dy | 0,047 | 0,1 |
| Ho | < 2,0 | - |
| Y | 0,10 | 0,2 |
| Er | < 2,0 | - |
| Total | 47,17 | 100,0 |

Etapas seguidas para definir circuito de extração usando a simulação do processo de extração contínua de ETR

✓ Etapas seguidas no estudo

- Realização de ensaios de extração por solvente em bancada e batelada.
- Obtenção dos parâmetros dos modelos propostos para descrever a SX a partir dos dados de extração em batelada.
- Construir a simulação da extração em regime contínuo para cada modelo proposto.
- Realizar ensaio de extração em regime contínuo.
- Comparar os valores do ensaio experimental com os valores da simulação e definir o modelo mais adequado para descrever o processo de extração por solvente dos ETR.
- Definição de rotas com base em critérios técnicos ou do custo (otimização).

Ensaaios de SX laboratoriais em batelada

✓ Condições dos ensaios de extração (Corte La/Didímio)

➤ Composição de licor de alimentação

- La= 30,89 g/L; Pr = 4,23 g/L e Nd= 10,71 g/L.
- pH 2,0

➤ Sistema extratante

- Extratante: D₂EHPA 24% (v/v) - Catiônico - ácido organofosforado.
- Diluente: Isoparafina.

➤ Isoterma de extração

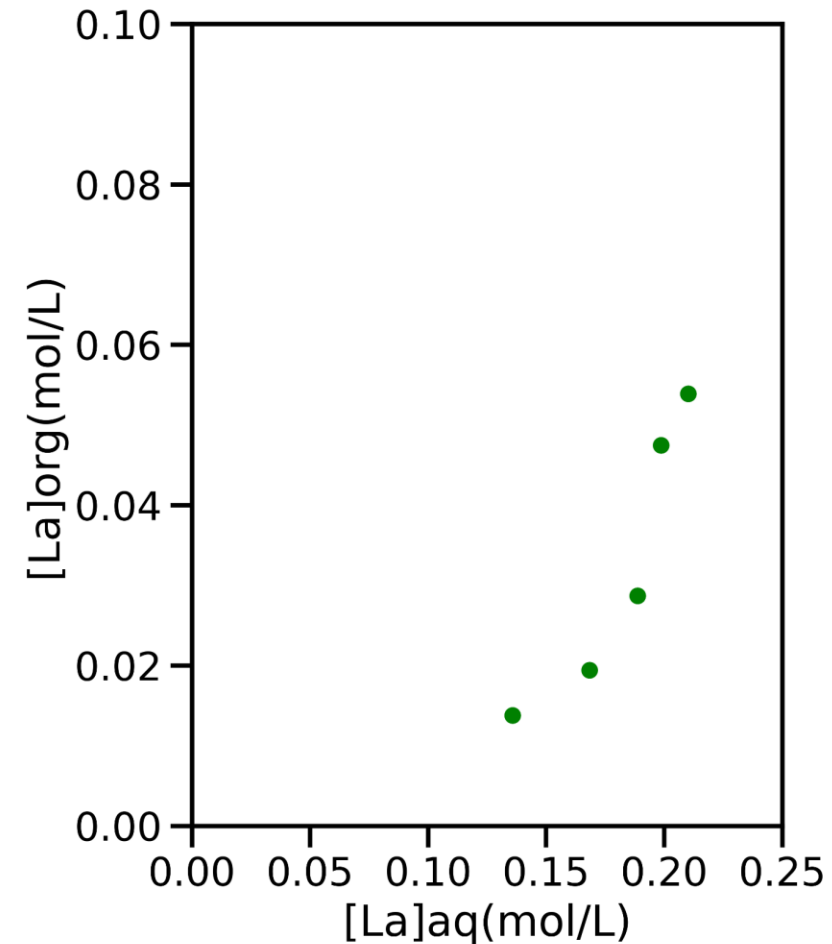
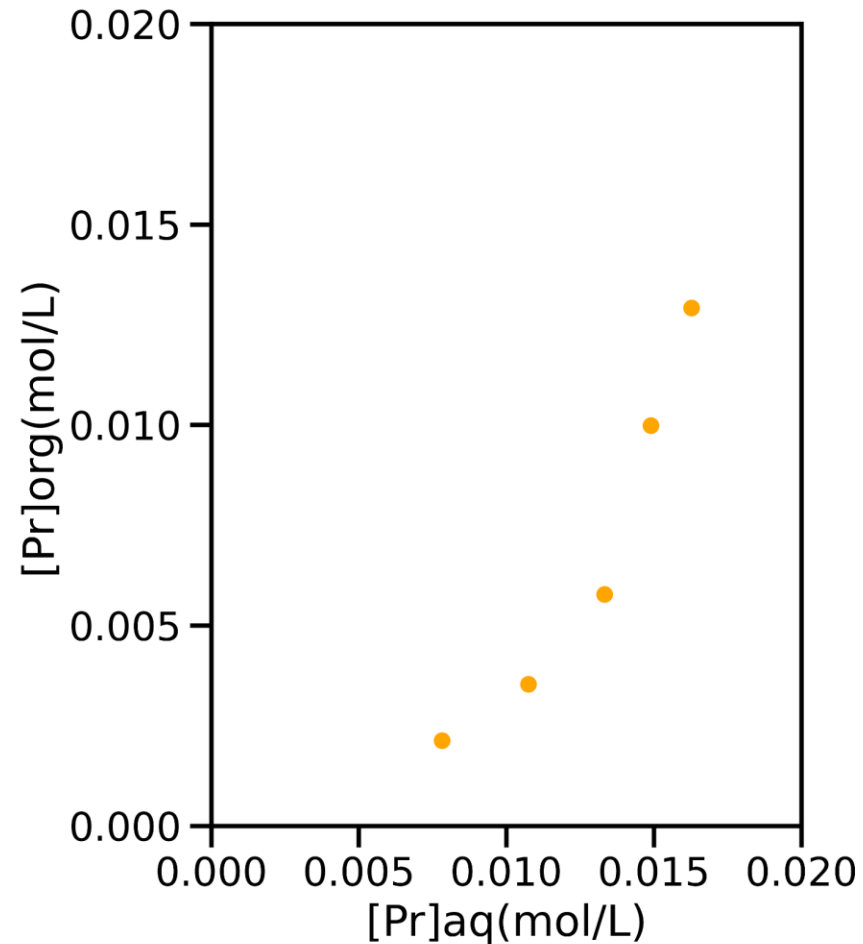
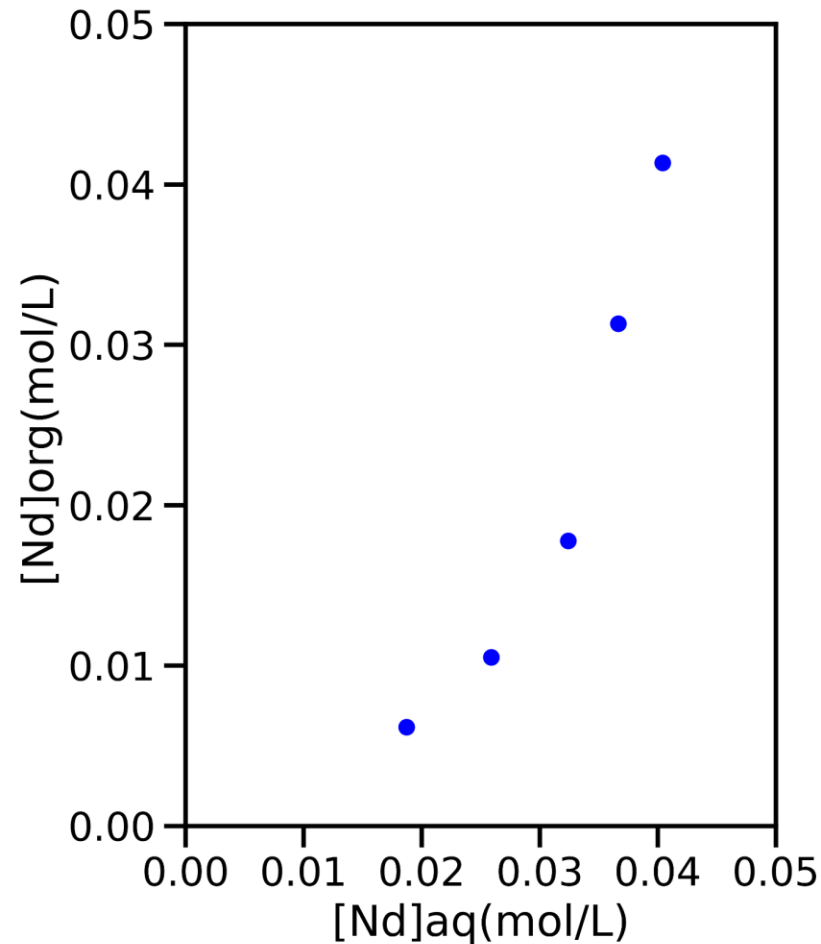
- Extração variando a razão A/O

➤ Curva de extração

- Extração variando o pH de equilíbrio



Isotermas de Extração La, Pr, Nd



Equações usadas para descrever matematicamente o processo de SX

✓ Modelos Empíricos

- $[\bar{M}] = D \times [M]$ (D constante)
- $[\bar{M}] = a \times [M] + b$ (Isoterma Linear)
- $[\bar{M}] = a[M]^c$ (Lei de potência)

✓ Modelo Semi-empírico

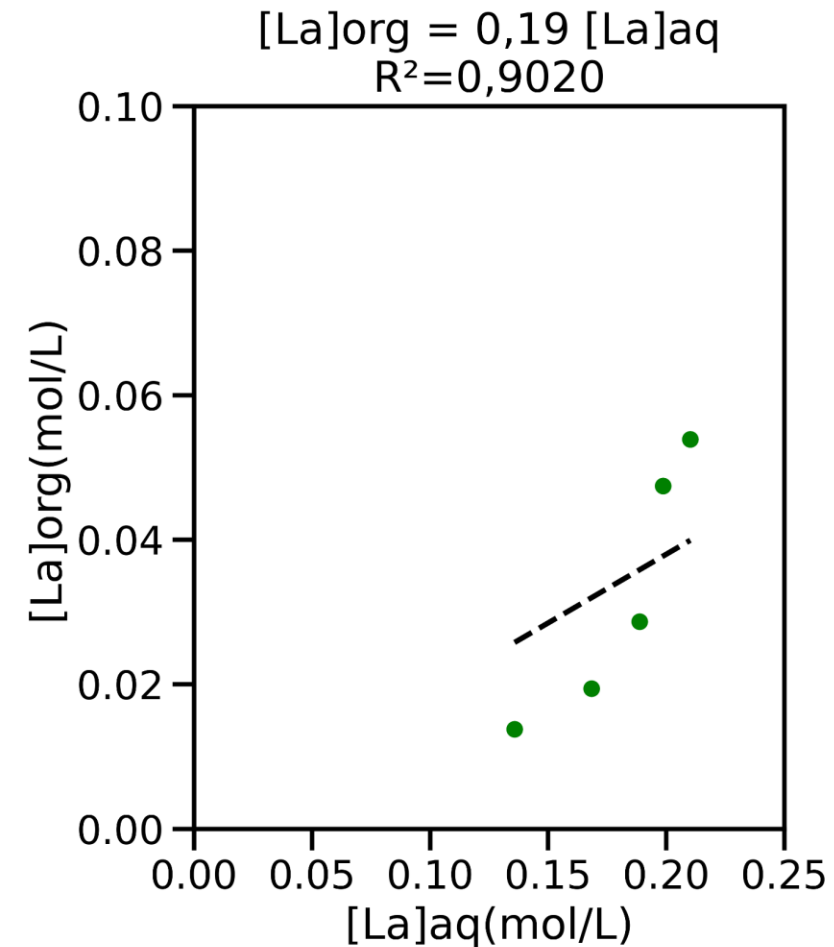
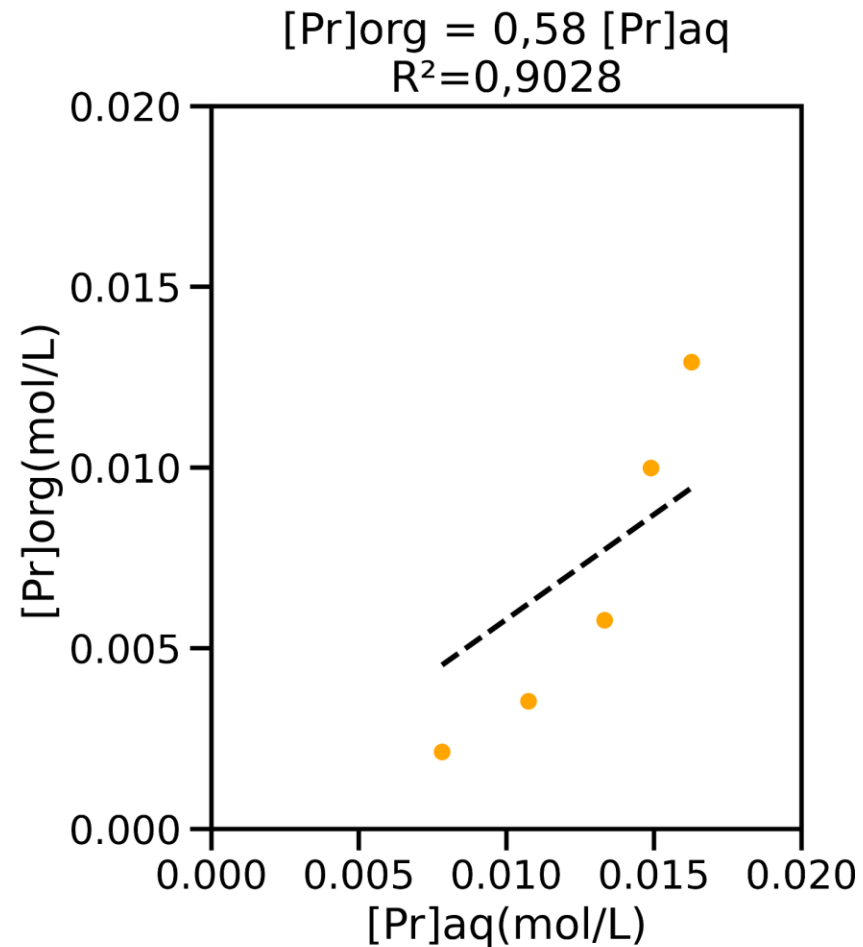
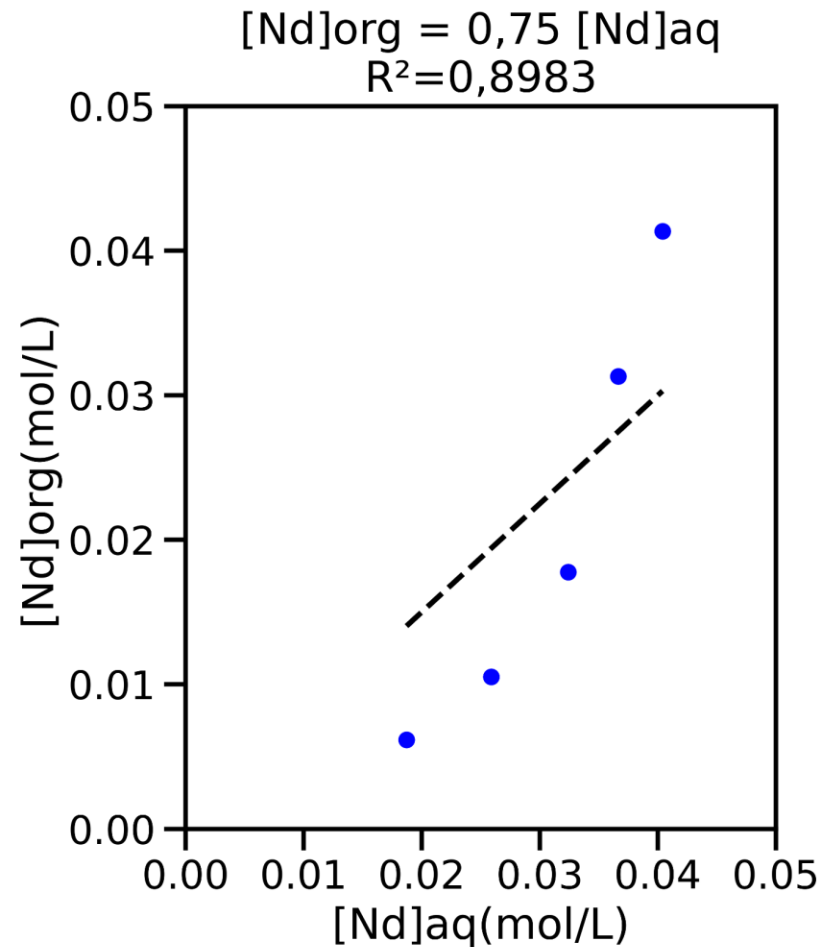
- $\log \frac{[\bar{M}]}{[M]} = a + b \times pH$

✓ Modelo termodinâmico

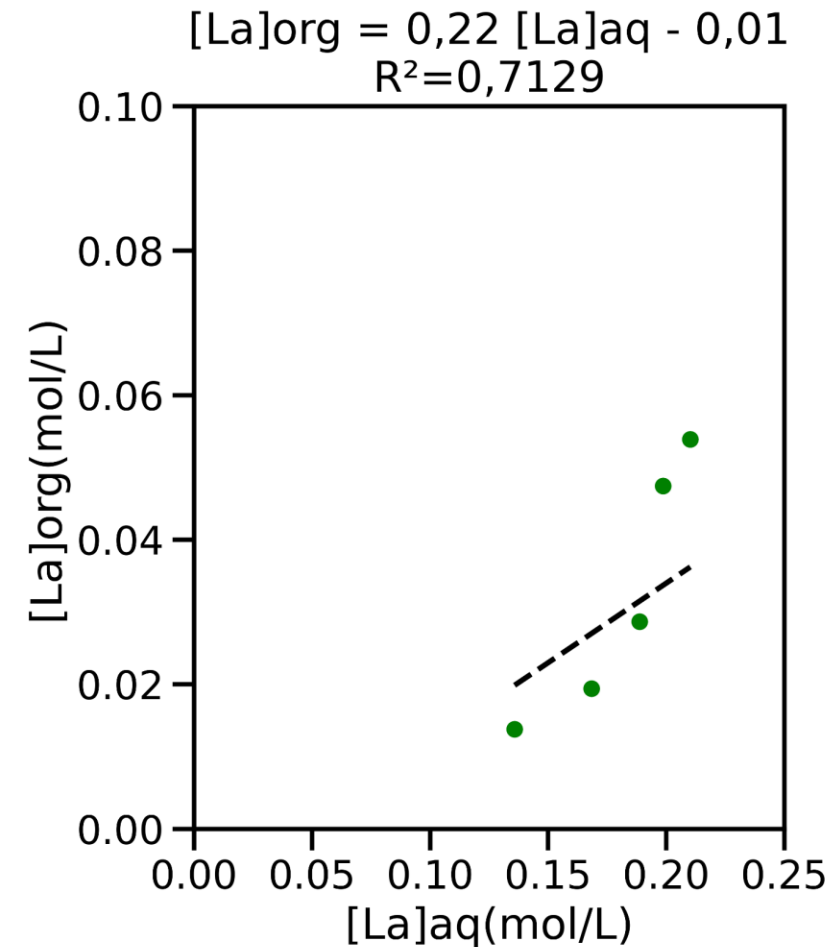
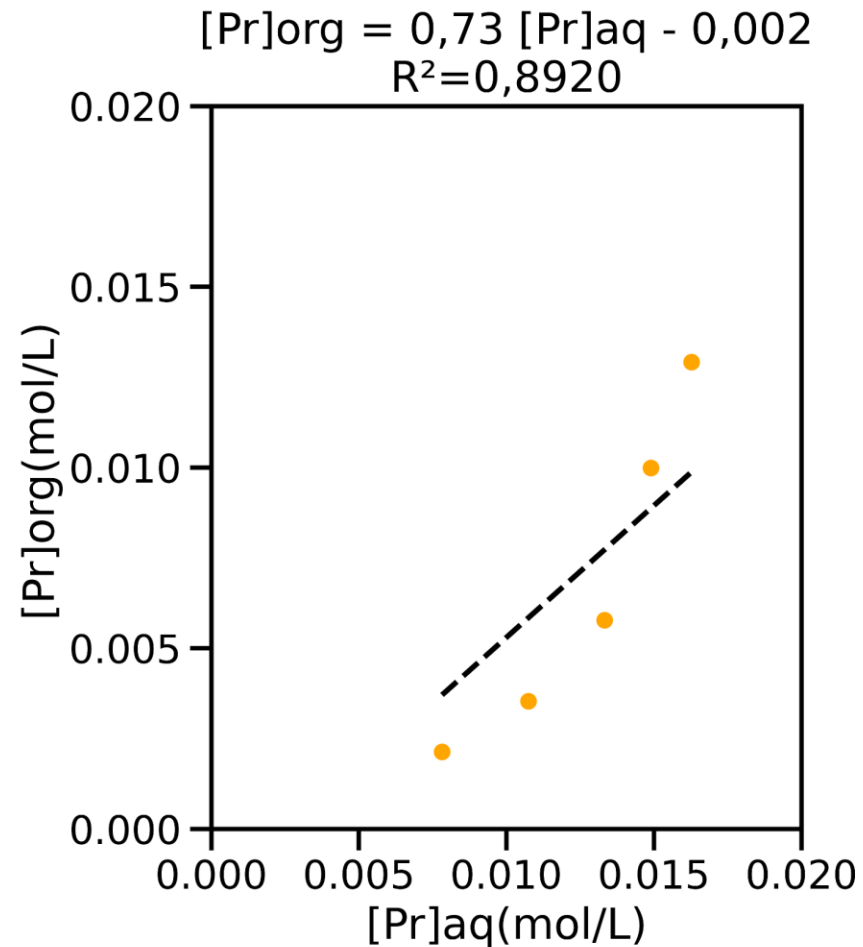
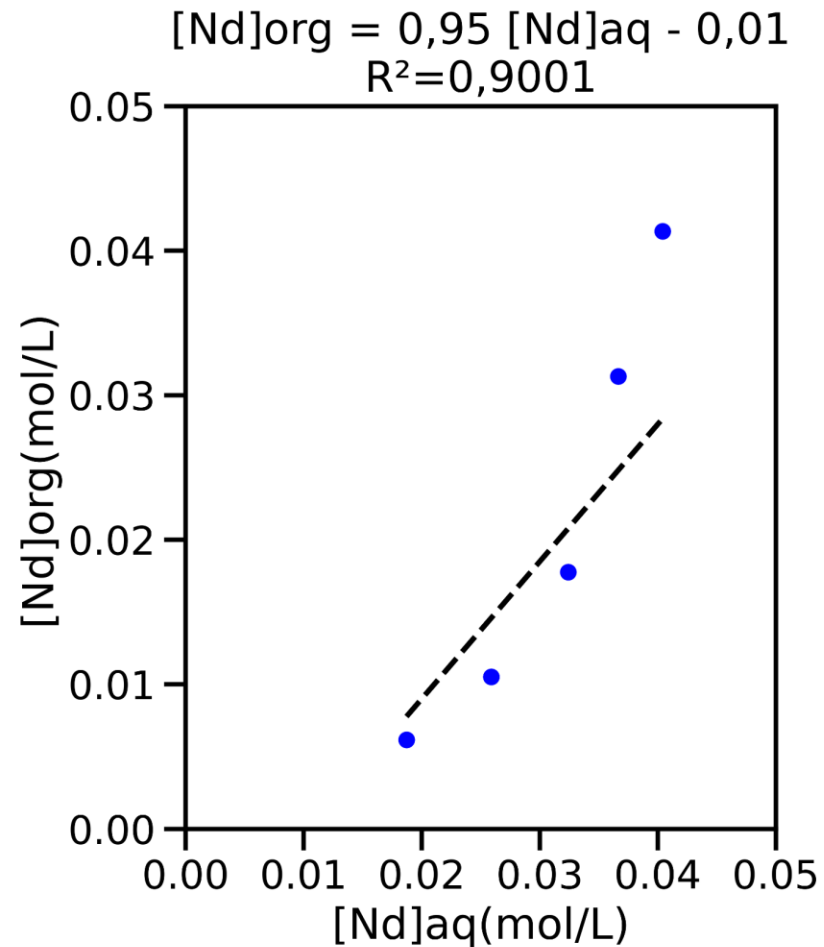
- $K = \frac{[\bar{M}] \times [H^+]^3}{[M] \times [H_2R_2]^3}$

M: concentração em fase aquosa
 \bar{M} : concentração em fase aquosa
 D: coeficiente de distribuição
 H⁺: concentração de íons hidrogênio em fase aquosa
 H₂R₂: concentração de extratante

Modelo Empírico: D constante



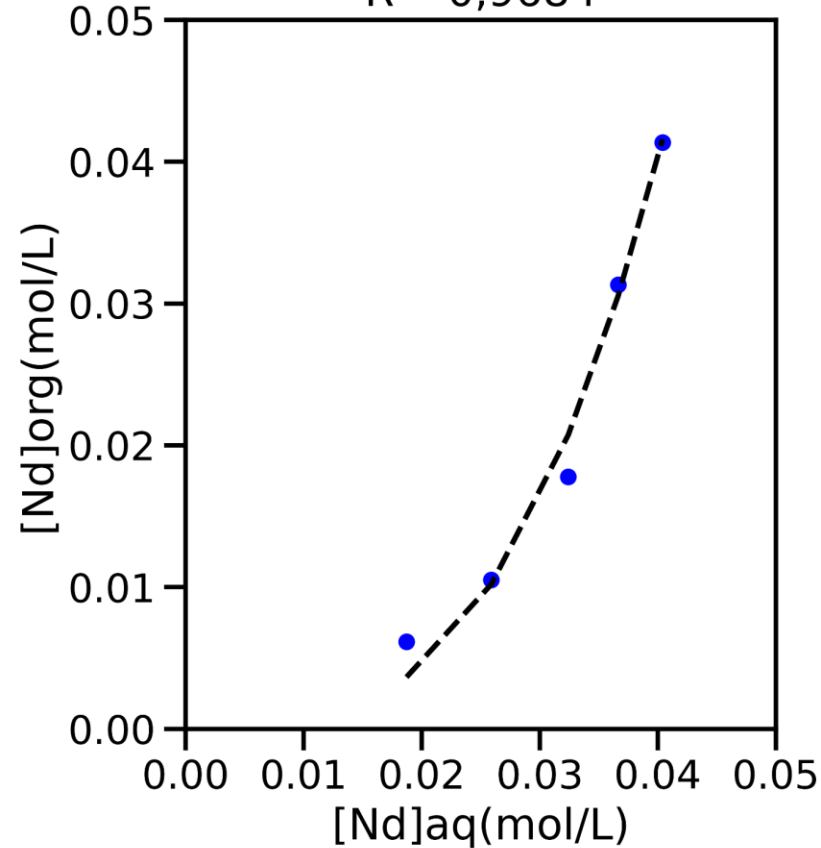
Modelo Empírico: Isoterma linear



Modelo Empírico: Lei de potências

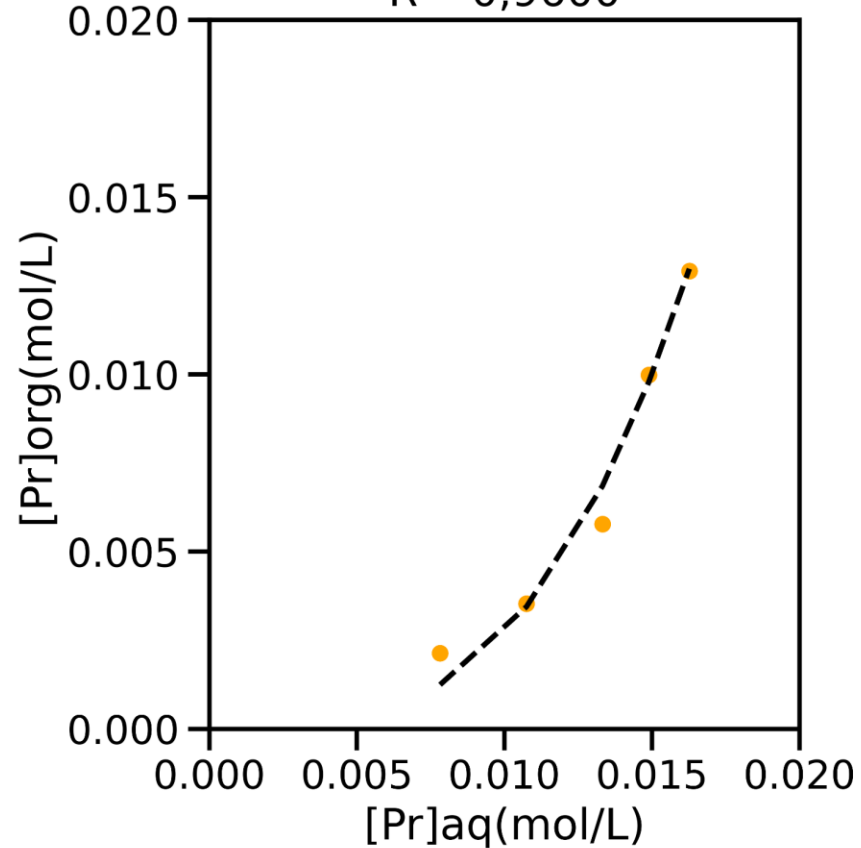
$$[Nd]_{org} = 1053.83[Nd]_{aq}^{3.16}$$

$$R^2 = 0,9684$$



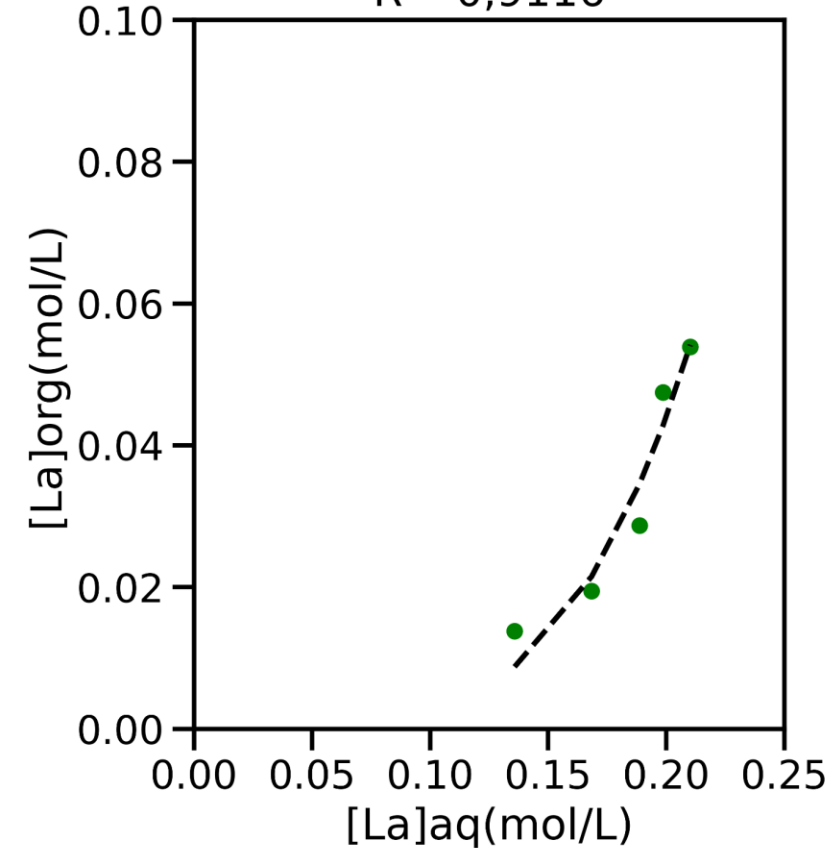
$$[Pr]_{org} = 6875.55[Pr]_{aq}^{3.20}$$

$$R^2 = 0,9600$$



$$[La]_{org} = 36.17[La]_{aq}^{4.17}$$

$$R^2 = 0,9116$$



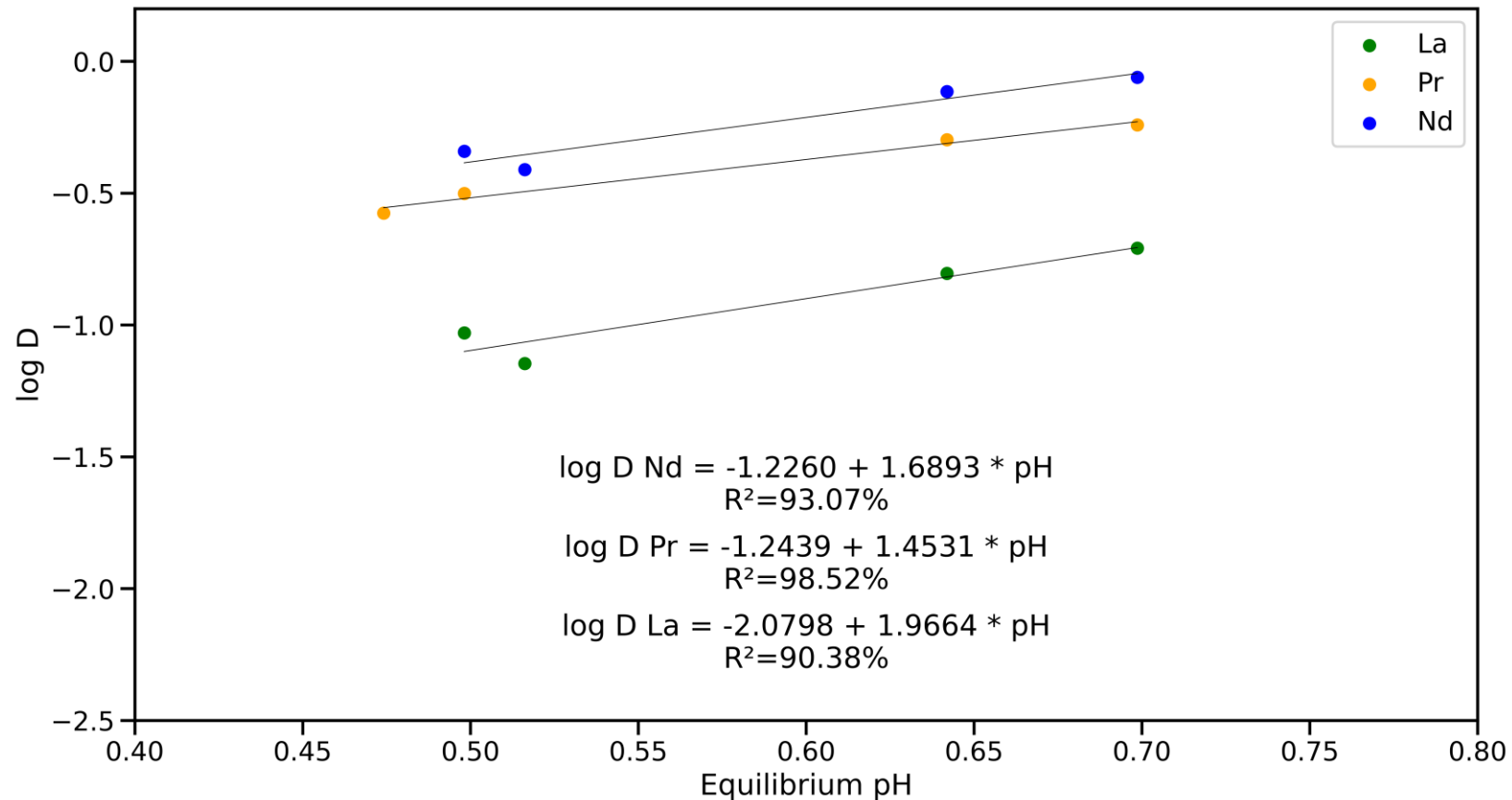
Resumo: Modelos Empíricos

✓ Obtenção dos parâmetros a partir de Isoterma de extração

| Modelo | Nd | Pr | La |
|-----------------|--|---|--|
| D constante | $[\overline{\text{Nd}}]_{\text{org}} = 0,75[\text{Nd}]_{\text{aq}}$ $R^2 = 0,8983$ | $[\overline{\text{Pr}}]_{\text{org}} = 0,58[\text{Pr}]_{\text{aq}}$ $R^2 = 0,9028$ | $[\overline{\text{La}}]_{\text{org}} = 0,19[\text{La}]_{\text{aq}}$ $R^2 = 0,9020$ |
| Isoterma linear | $[\overline{\text{Nd}}]_{\text{org}} = 0,95[\text{Nd}]_{\text{aq}} - 0,01$ $R^2 = 0,9001$ | $[\overline{\text{Pr}}]_{\text{org}} = 0,73[\text{Pr}]_{\text{aq}} - 0,002$ $R^2 = 0,8920$ | $[\overline{\text{La}}]_{\text{org}} = 0,22[\text{La}]_{\text{aq}} - 0,01$ $R^2 = 0,7129$ |
| Lei de potência | $[\overline{\text{Nd}}]_{\text{org}} = 1053,83[\text{Nd}]_{\text{aq}}^{3,16}$ $R^2 = 0,9684$ | $[\overline{\text{Pr}}]_{\text{org}} = 6875,55[\text{Pr}]_{\text{aq}}^{3,2}$ $R^2 = 0,9600$ | $[\overline{\text{La}}]_{\text{org}} = 36,17[\text{La}]_{\text{aq}}^{4,17}$ $R^2 = 0,9116$ |

Modelo Semi – empírico (Log D vs pH)

✓ log D – pH sistema D₂EHPA 24%



Modelo Termodinâmico -fluxograma de cálculo para obtenção de K_{ex}

Equação 1: constante de equilíbrio da reação de extração

$$K_{ex} = \frac{[\bar{M}]_{eq}}{[M]_{eq}} \cdot \left(\frac{[H_2R_2]}{[H]} \right)^3$$

Equação 2: balanço de massa para qualquer metal

$$[\bar{M}]_{eq,exp} = ([M]_{feed} - [M]_{eq}) \cdot \frac{V_{aq}}{V_{org}}$$

Equação 3: balanço de acidez na fase aquosa

$$[H]_{eq} = [H]_{feed} + 3 \cdot (\sum[M]_{feed} - \sum[M]_{eq})$$

Equação 4: balanço de extratante na fase orgânica

$$[H_2R_2]_{eq} = [H_2R_2]_{feed} + 3 \cdot \left(\frac{V_{aq}}{V_{org}} \right) \cdot (\sum[M]_{feed} - \sum[M]_{eq})$$

Chute inicial: K_{ex}

Calcular H_2R_2 (eq. 4)

Calcular H (eq. 3)

Calcular $[\bar{M}]_{eq,calc}$ (eq. 1)

Minimizar $\sum([\bar{M}]_{eq,exp} - [\bar{M}]_{eq,calc})^2$

Método numérico
GRG não linear

$K_{La} = 0,24$
 $K_{Pr} = 1,08$
 $K_{Nd} = 1,68$

Simulação da extração em contínuo

✓ Sistema de equações

1. Balanço de massa para qualquer metal

$$[\bar{M}]_{i+1} + [M]_{i-1} \cdot \frac{V_{aq}}{V_{org}} = [\bar{M}]_i + [M]_i \cdot \frac{V_{aq}}{V_{org}}$$

2. Balanço de acidez na fase aquosa

$$[H]_i = [H]_{i-1} + 3 \cdot (\sum[M]_{i-1} - \sum[M]_i)$$

3. Balanço de extratante na fase orgânica

$$[H_2R_2]_i = [H_2R_2]_{i+1} + 3 \cdot \left(\frac{V_{aq}}{V_{org}} \right) \cdot (\sum[M]_{i-1} - \sum[M]_i)$$

4. Modelo que descreve a extração de ETR

- D constante
- Isoterma Linear
- Lei de Potência
- LogD vs pH
- Termodinâmico (Constante de Equilíbrio).

A simulação do processo de extração contínua dos ETR foi realizada na linguagem de programação de código aberto Python.

Ensaio de extração em regime contínuo

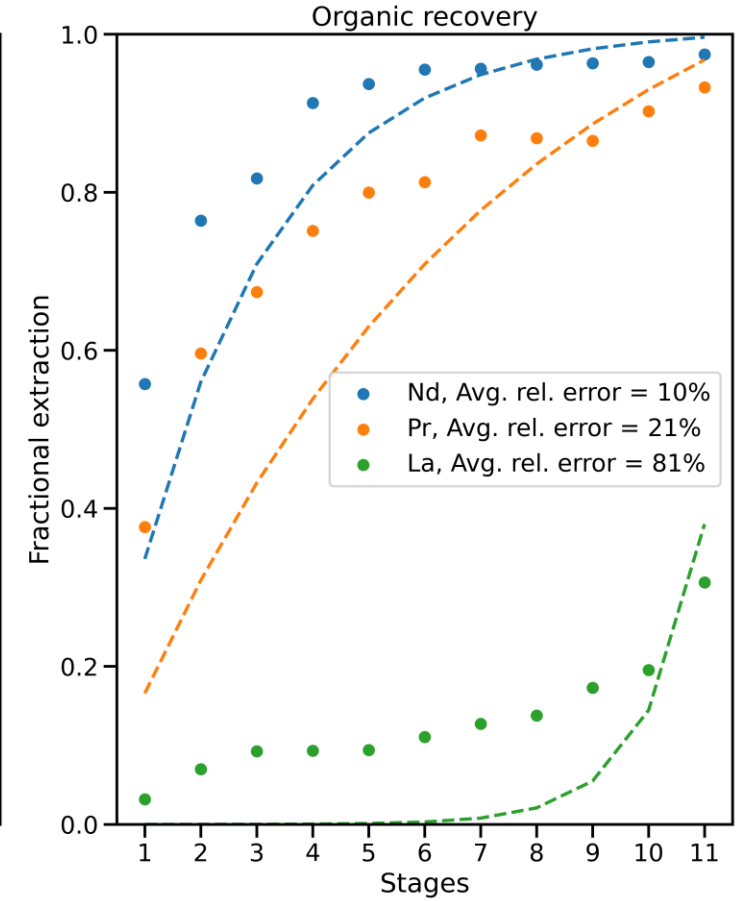
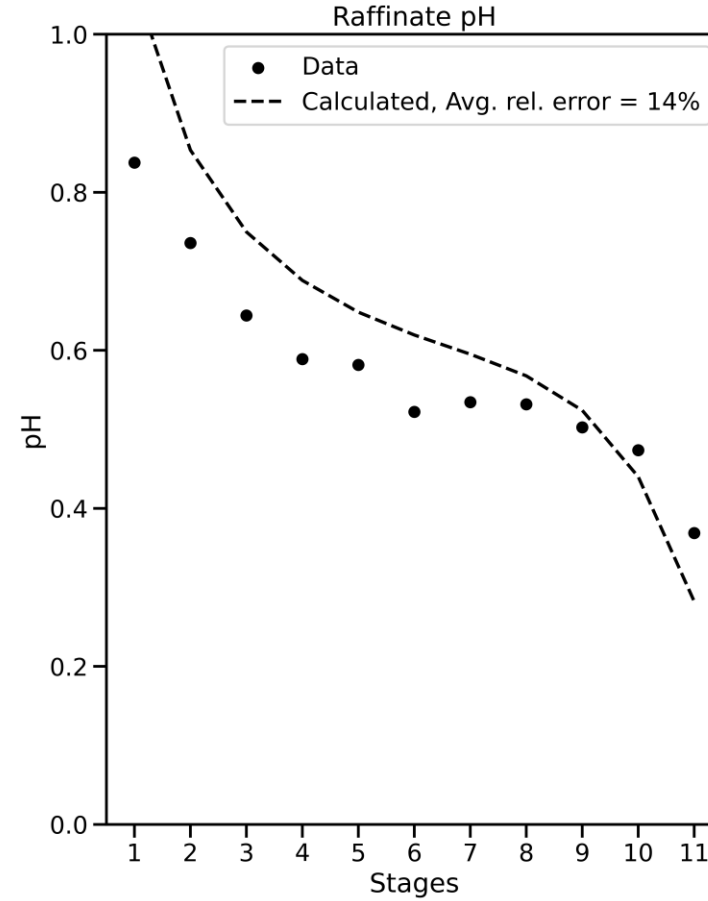
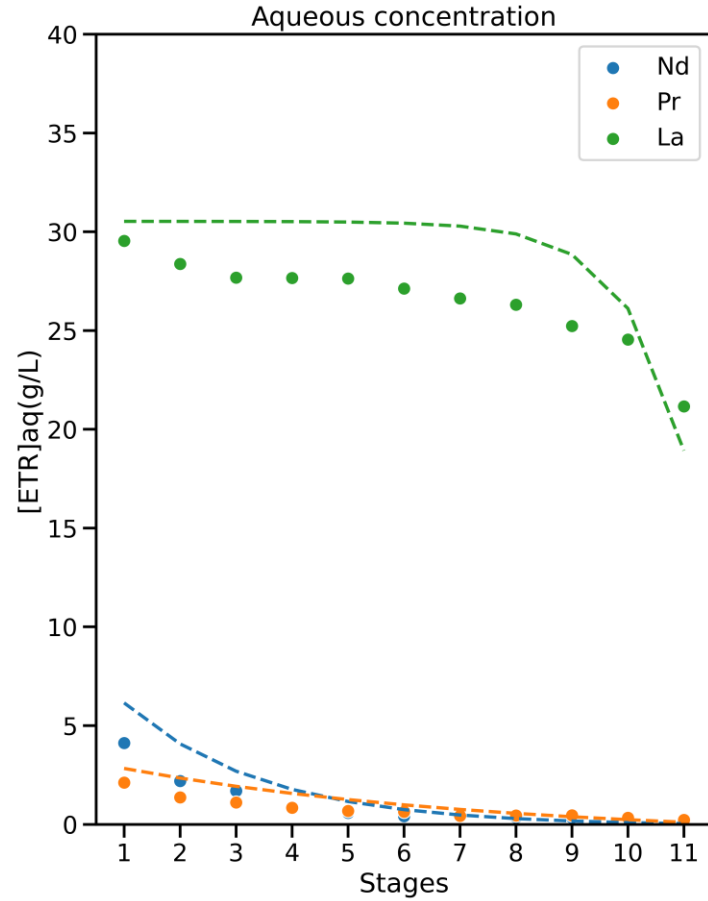
✓ Condições e parâmetros do ensaio de extração contínuo

- **Extração em contracorrente**
- **Células de extração**
 - 240 mL misturador
 - 360 mL decantador
- **Composição alimentação**
 - [La] = 30,5 g/L
 - [Pr] = 3,39 g/L
 - [Nd] = 9,29 g/L
 - pH = 2,0
- **Extratante:** D₂EHPA = 0,33 mol/L
- **Diluyente:** Isoparafina
- **N** = 11
- **A/O** = 0,50



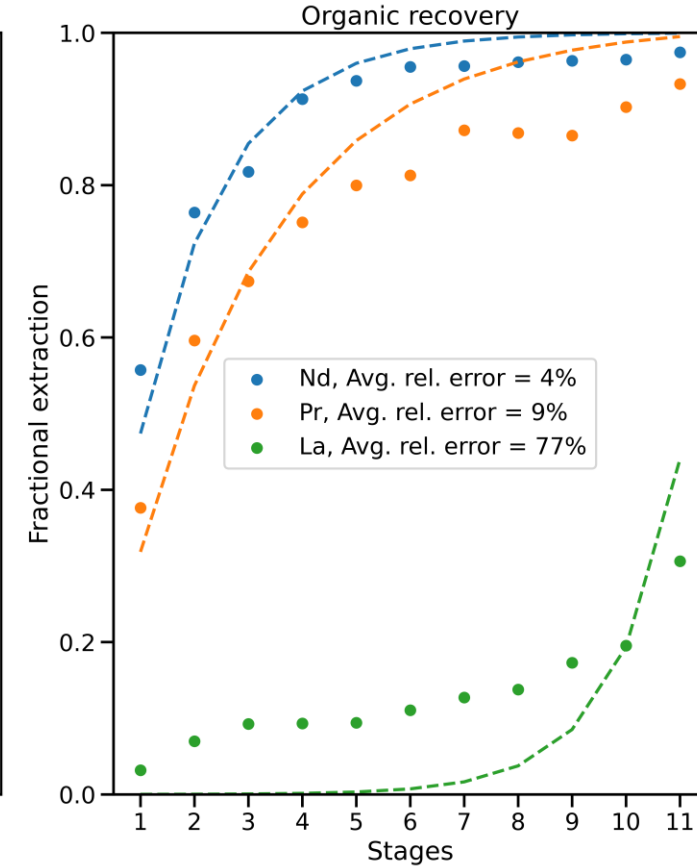
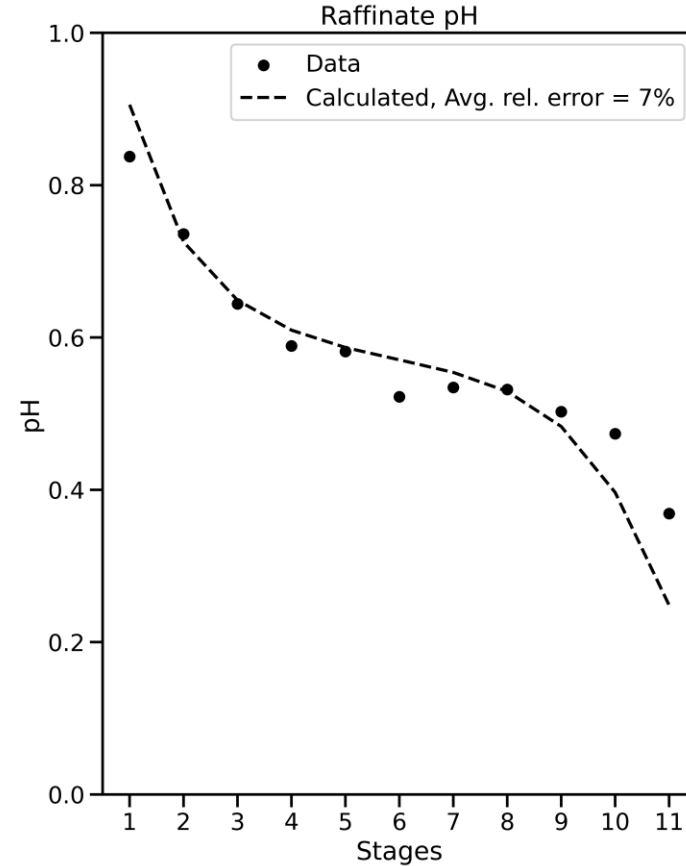
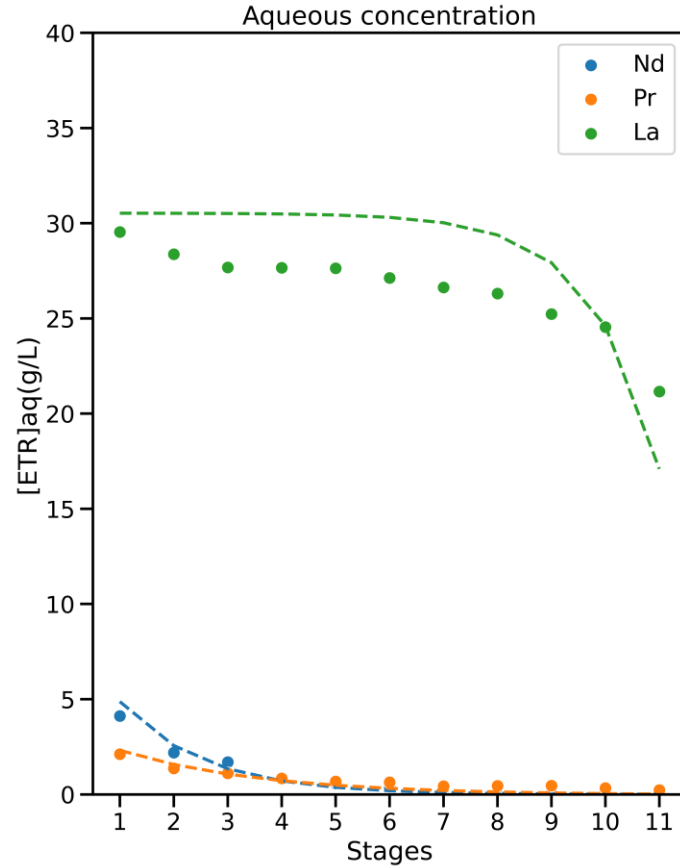
Comparação entre os dados de simulação e experimentais

- Modelo D constante



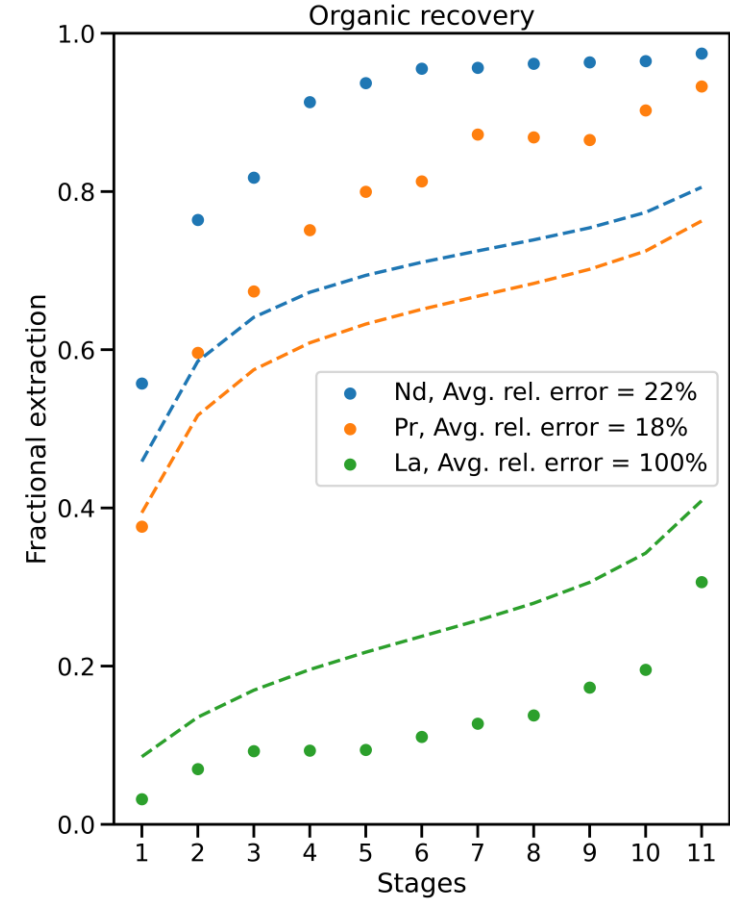
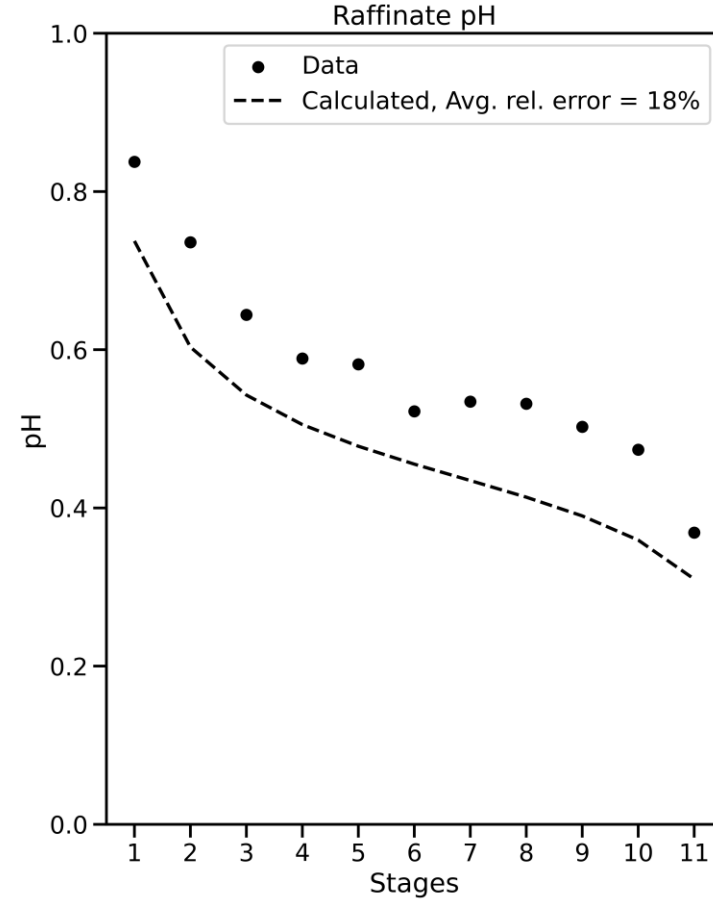
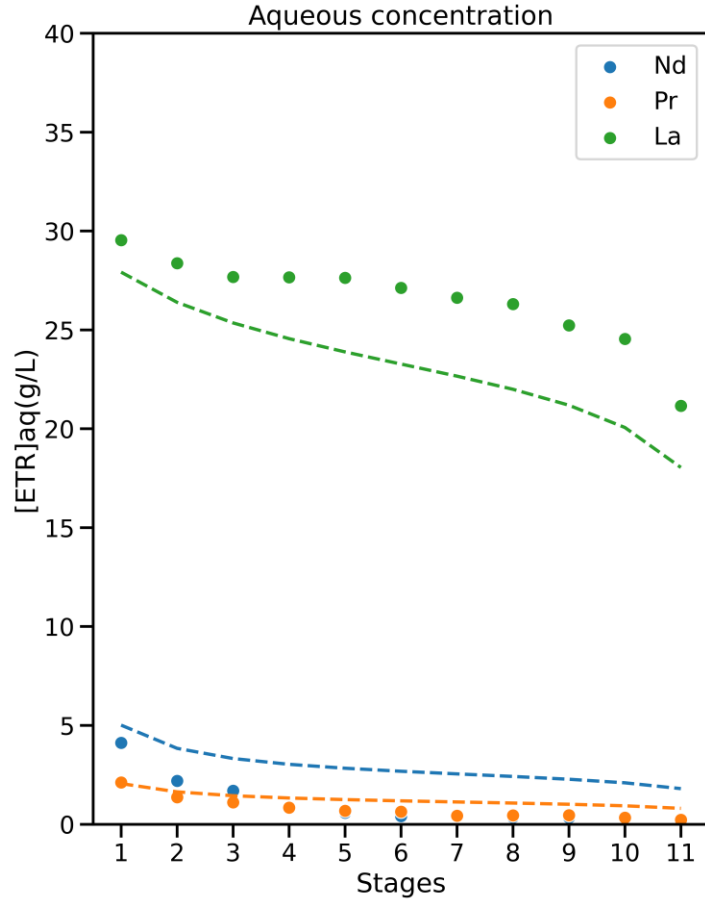
Comparação entre os dados de simulação e experimentais

- Modelo Isoterma Linear



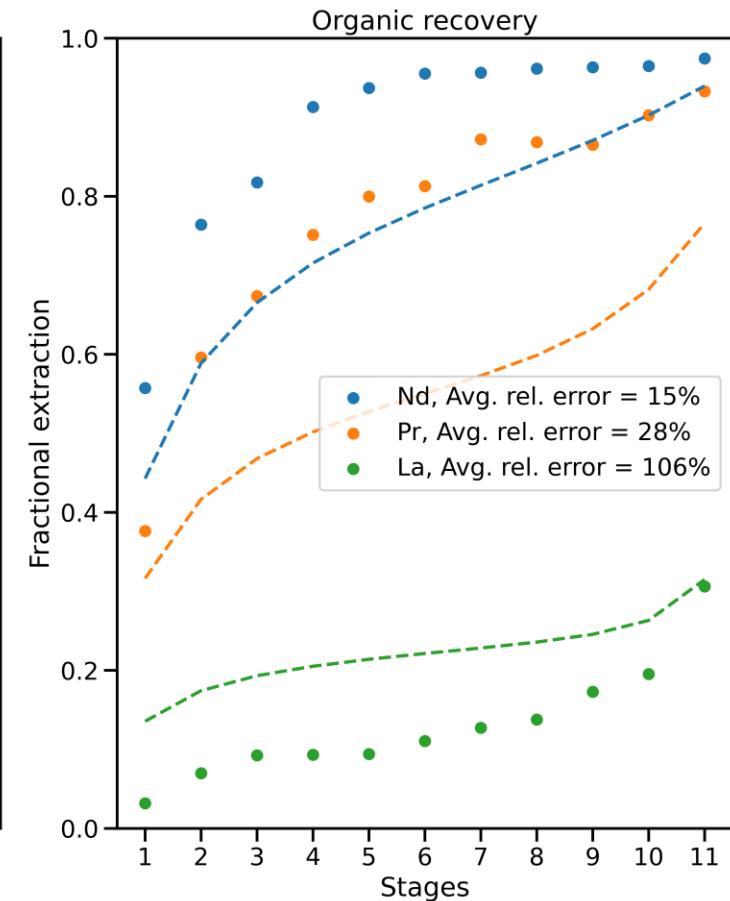
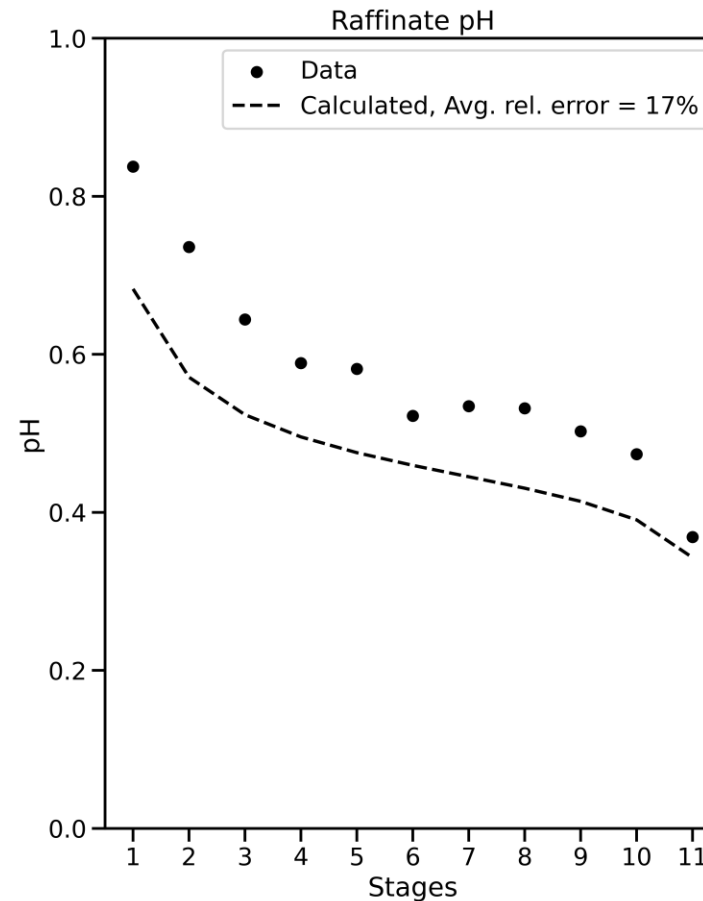
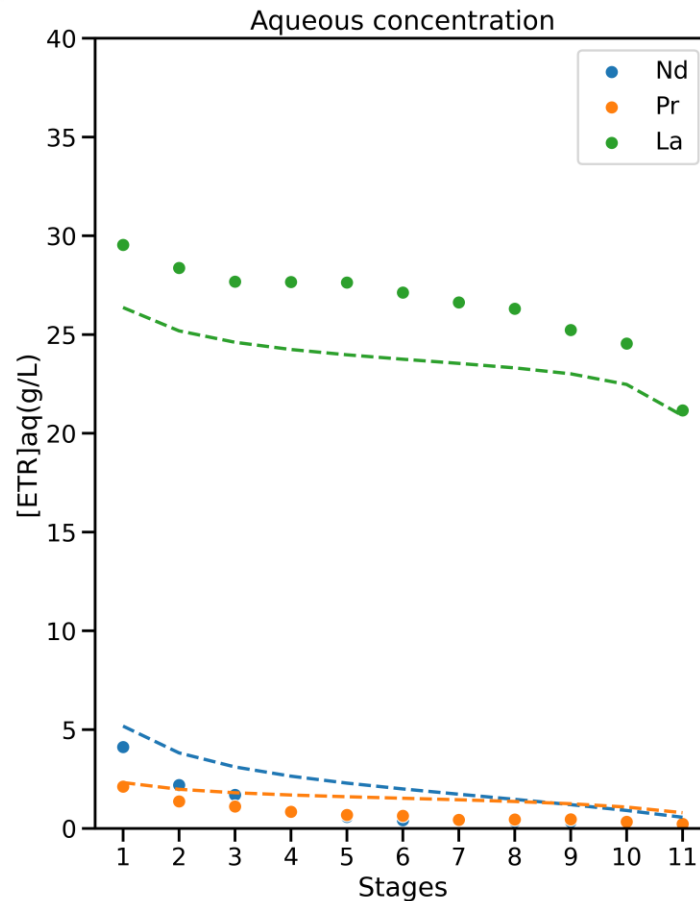
Comparação entre os dados de simulação e experimentais

- Modelo Lei de Potência



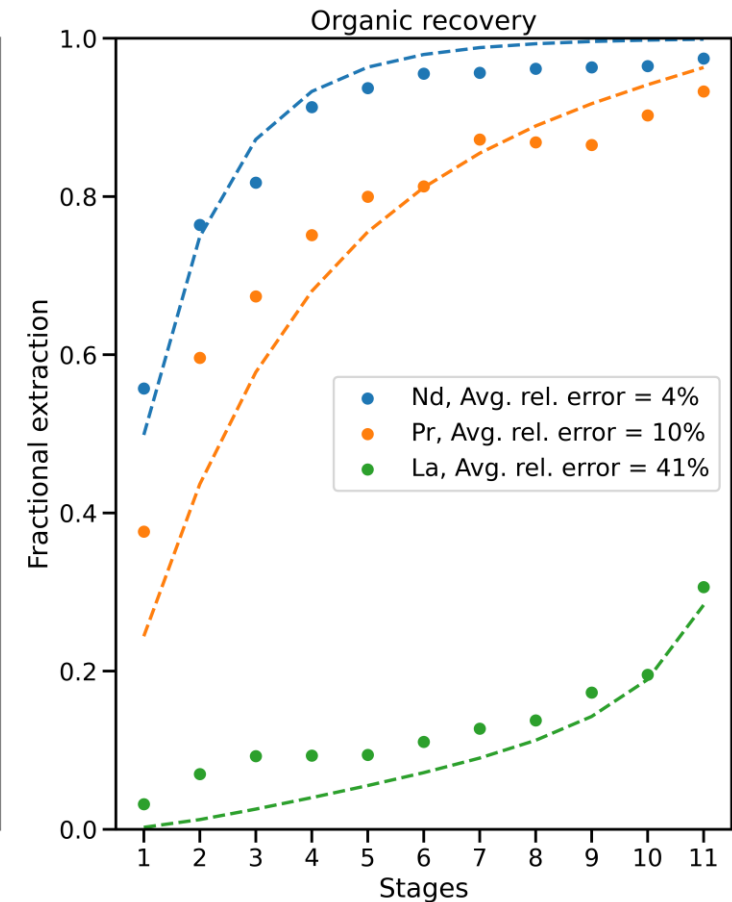
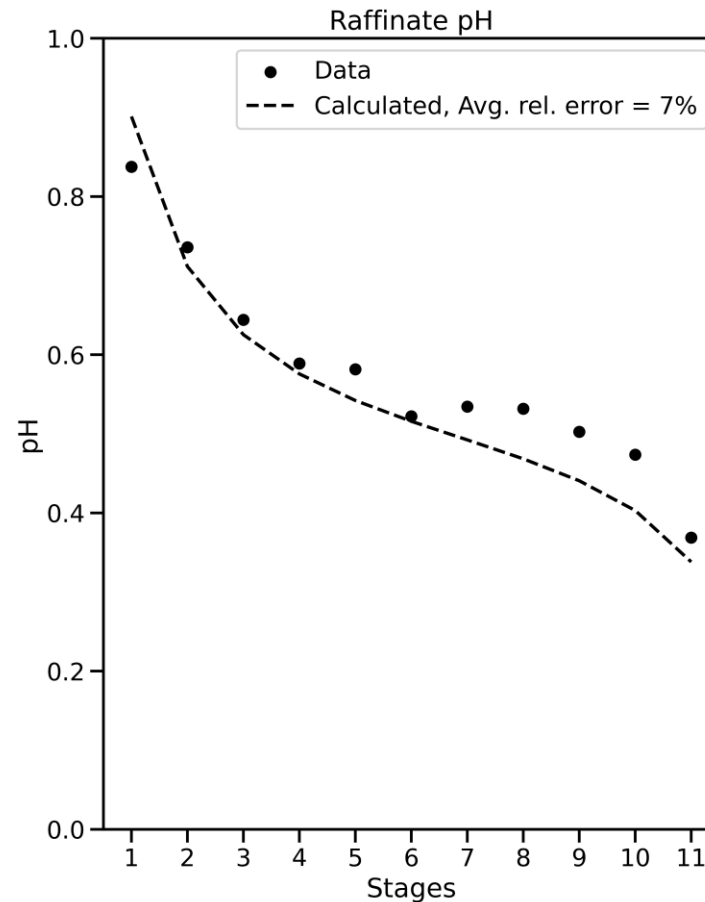
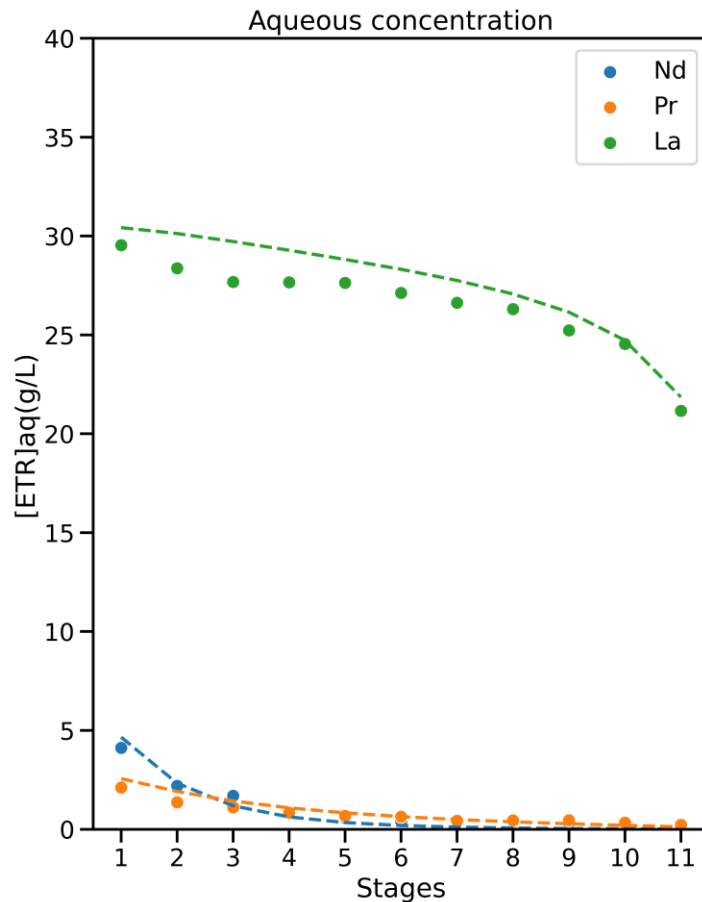
Comparação entre os dados de simulação e experimentais

- Modelo Log D vs pH



Comparação entre os dados de simulação e experimentais

- Modelo Termodinâmico



Comparação entre os dados de simulação e experimentais

- Resumo: Todos os modelo

| Modelo | Erro relativo Nd (%) | Erro relativo Pr (%) | Erro relativo La (%) | Erro relativo pH (%) |
|-----------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| D constante | 10% | 21% | 81% | 14% |
| Isoterma linear | 4% | 9% | 77% | 7% |
| Lei de potência | 22% | 18% | 99% | 18% |
| Log D vs. pH | 15% | 28% | 106% | 17% |
| Termodinâmico | 4% | 10% | 41% | 7% |

Gerando circuitos combinando: razão A/O; N° de células, pH alimentação.

Plantas de extração que atendem especificações técnicas.

Meta: Extração de Nd e Pr > 95%

- **Modelo escolhido:** termodinâmico
- **Condições experimentais que foram varridas.**

N° de células = 2 – 15

Razão A/O = 0,2 – 0,9

pH alimentação = 0,3 – 2,0

- Total de 1584 **configurações** de circuitos de SX
- **Resultado:** 349 configurações de plantas com extração de Pr e Nd acima de 95%.

| Plantas | N° de células | A/O | pH alimentação | Ext Nd | Ext Pr | Ext La |
|---------|---------------|-----|----------------|--------|--------|--------|
| 1 | 15 | 0,6 | 1,7 | 100% | 95% | 24% |
| 2 | 14 | 0,6 | 1,8 | 100% | 95% | 24% |
| 3 | 15 | 0,6 | 1,8 | 100% | 96% | 24% |
| 4 | 14 | 0,6 | 1,9 | 100% | 96% | 24% |
| 5 | 15 | 0,6 | 1,9 | 100% | 96% | 24% |
| 6 | 14 | 0,5 | 1,3 | 100% | 96% | 26% |
| 7 | 15 | 0,5 | 1,3 | 100% | 96% | 26% |
| 8 | 12 | 0,5 | 1,4 | 100% | 95% | 26% |
| 9 | 13 | 0,5 | 1,4 | 100% | 96% | 26% |
| 10 | 14 | 0,5 | 1,4 | 100% | 96% | 27% |

Definição de melhor rota a partir da recuperação de didímio (Otimização)

❖ Definição de melhor rota a partir da recuperação de didímio (Otimização)

➤ Variáveis

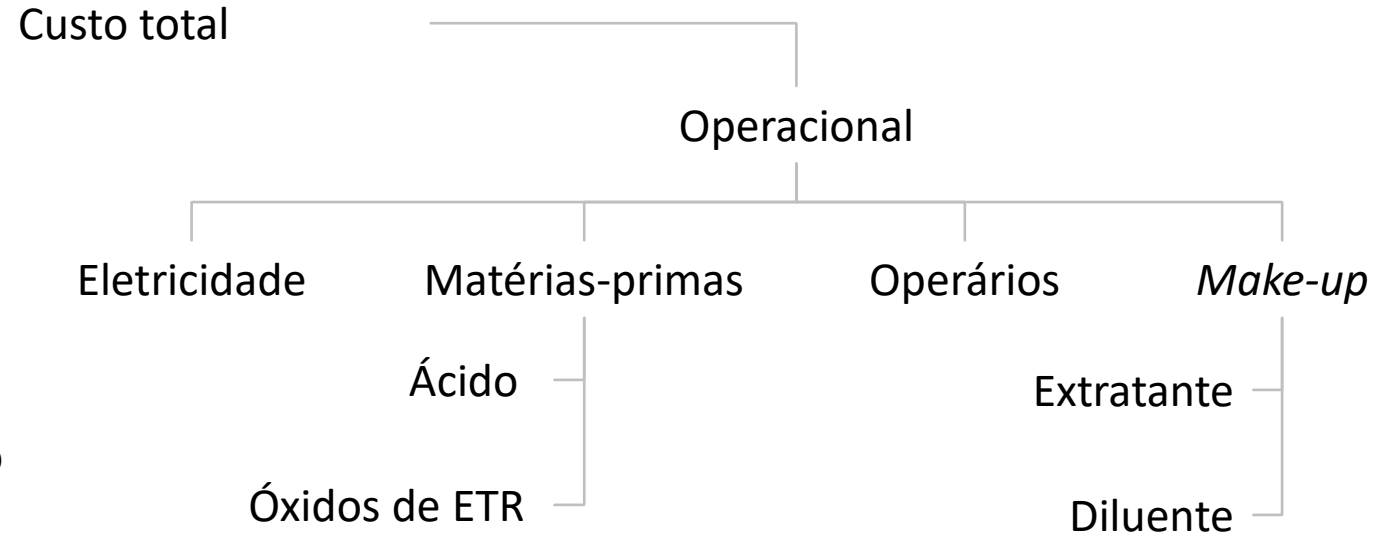
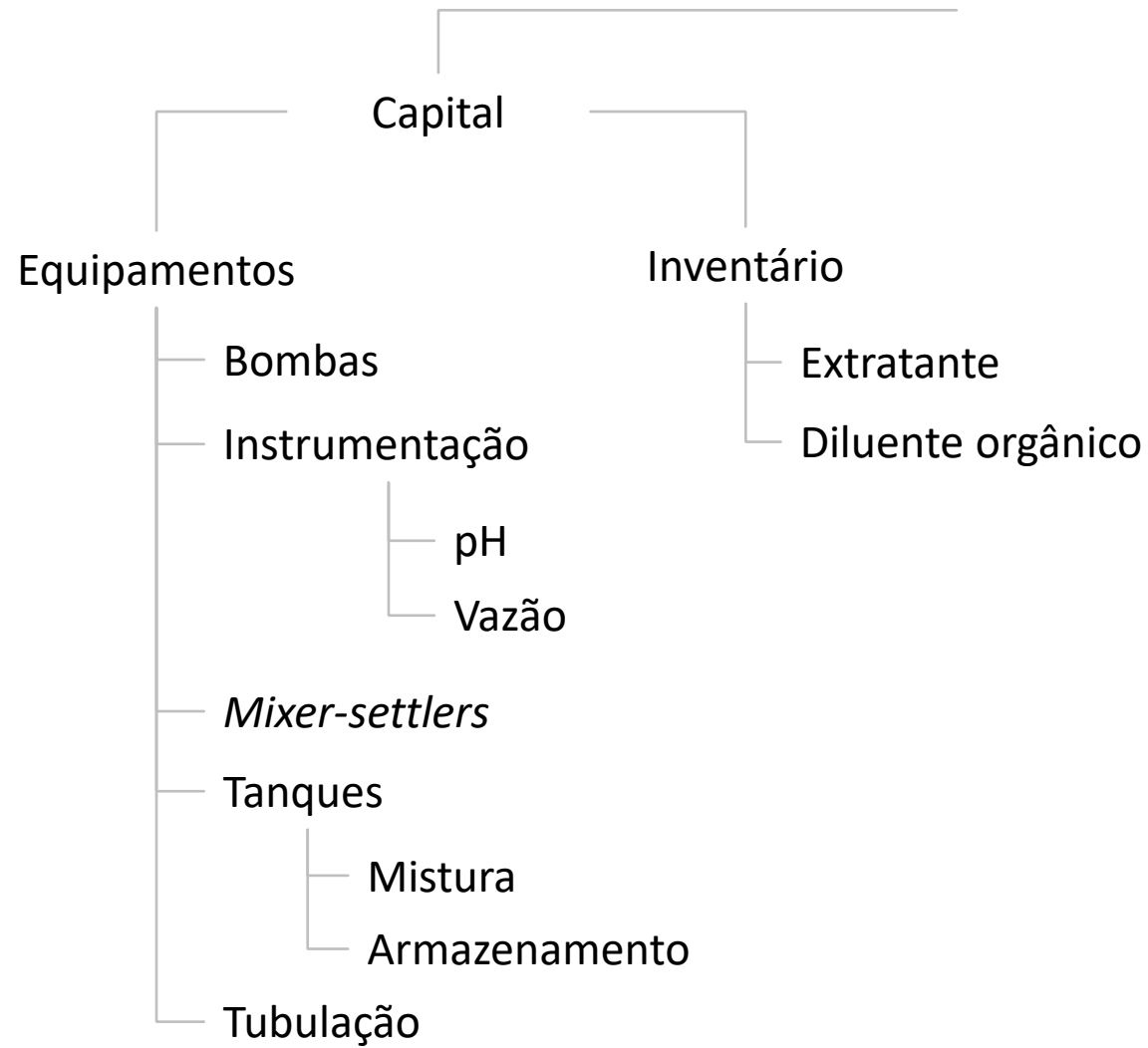
- Extratante: D₂EHPA, P507, Cyanex 572
- Concentração de extratante: 2%, 6% e 10%
- Número de células: 2 – 10
- Razão A/O: 0,5 – 2,5
- pH licor: 1,0 – 2,5

➤ Total de 16821 configurações de plantas

➤ **Resultado:** 2548 configurações de plantas com extração de 99,5% de Samário foram obtidas.

| Planta | Extratante (%) | Nº células | Razão A/O | pH | Recuperação Didímio (%) |
|--------|----------------|------------|-----------|-----|-------------------------|
| 1 | Cyanex 272 10% | 10 | 0,7 | 2,2 | 92,71% |
| 2 | Cyanex 272 10% | 10 | 0,8 | 2,4 | 92,67% |
| 3 | Cyanex 272 10% | 9 | 0,6 | 2,1 | 92,50% |
| 4 | Cyanex 272 10% | 9 | 0,8 | 2,5 | 92,49% |
| 5 | Cyanex 272 10% | 10 | 0,6 | 2,1 | 92,47% |
| 6 | Cyanex 272 10% | 10 | 0,8 | 2,5 | 92,47% |
| 7 | Cyanex 272 10% | 9 | 0,7 | 2,3 | 92,42% |
| 8 | Cyanex 272 10% | 10 | 0,7 | 2,3 | 92,40% |
| 9 | Cyanex 272 10% | 8 | 0,5 | 2 | 92,22% |
| 10 | Cyanex 272 10% | 8 | 0,7 | 2,4 | 92,20% |

- **Árvore de custos de uma planta de SX**



Definição de melhor rota a partir do custo da recuperação de didímio (Otimização)

❖ Definição de melhor rota a partir da comparação de custos (Otimização)

➤ Parâmetros considerados no cálculo de custo:

- Tempo de operação: 1 ano
- Produção: 1 tonelada por ano de didímio.
- Custo das células de extração.
- Custo dos reagentes: Extratante, solvente, HCl.

➤ Premissa: Extração de 99,5% de Samário.

➤ Resultado: Ranking de rotas com custo.

| Planta | Extratante (%) | Nº células | Razão A/O | pH | Recuperação Didímio (%) | Custo (usd/ton.) |
|--------|----------------|------------|-----------|-----|-------------------------|------------------|
| 1 | D2EHPA 6% | 5 | 2 | 2 | 86,12 | 46069 |
| 2 | D2EHPA 6% | 6 | 2 | 2 | 85,93 | 47158 |
| 3 | D2EHPA 6% | 5 | 1,9 | 2 | 85,62 | 47679 |
| 4 | D2EHPA 6% | 7 | 2 | 2 | 85,82 | 48212 |
| 5 | D2EHPA 6% | 4 | 1,8 | 2 | 85,44 | 48293 |
| 6 | D2EHPA 6% | 6 | 1,9 | 2 | 85,42 | 48778 |
| 7 | D2EHPA 6% | 8 | 2 | 2 | 85,75 | 49246 |
| 8 | D2EHPA 6% | 5 | 1,8 | 2 | 85,08 | 49484 |
| 9 | D2EHPA 6% | 5 | 2 | 1,9 | 86,72 | 49682 |
| 10 | D2EHPA 6% | 7 | 1,9 | 2 | 85,30 | 49838 |

Agradecimentos

MINISTÉRIO DA
CIÊNCIA, TECNOLOGIA
E INOVAÇÃO



Obrigado



DSc. Ysrael Marrero Vera
Serviço de Metalurgia Extrativa - SEMEX
Centro de Tecnologia Mineral
yvera@cetem.gov.br

Centro de Tecnologia Mineral CETEM/MCTI
Av. Pedro Calmon, 900
Cidade Universitária
Rio de Janeiro - RJ
CEP: 21941-908
Tel: + 55 (21) 3865-7240

CETEM 45
CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL

MINISTÉRIO DA
CIÊNCIA, TECNOLOGIA
E INOVAÇÃO

GOVERNO FEDERAL
BRASIL
UNIÃO E RECONSTRUÇÃO