

JIFI2018
JORNADAS DE INVESTIGACIÓN
ENCUENTRO ACADÉMICO INDUSTRIAL
FACULTAD DE INGENIERÍA UCV

TECNOLOGÍAS PARA LA EXTRACCIÓN DE METALES DE INTERÉS (FE, REE, SC Y TI) CONTENIDOS EN LOS LODOS ROJO.

Jesús Camejo¹, Jiraleiska Hernández¹, Samuel Villanueva¹, Magaly Henríquez¹

¹ Centro Nacional de Tecnología Química, Gerencia de Proyectos de I+D+i, Coordinación de Energía y Ambiente (CEA), Código Postal 1064, Caracas, Venezuela. Tel.: +58-212-238.53.21

² publicacionesgpidi.cntq@gmail.com

RESUMEN

La extracción de una tonelada de alúmina (Al_2O_3) de las rocas bauxíticas mediante el proceso Bayer genera entre 1-2,5 ton de lodos rojos. Hierro, Titanio, Aluminio y Tierras Raras son elementos de valor contenidos en los lodos rojos que pueden ser extraídos y aprovechados en otros procesos industriales. Mediante un análisis bibliométrico y patentométrico de artículos científicos y patentes obtenidas en las plataformas Web of Science y Patent Inspiration se determinaron alternativas tecnológicas para la recuperación de los metales mencionados. Por otro lado se identificaron países, organizaciones y autores que lideran este desarrollo tecnológico con miras a ser aplicadas en un proceso industrializado en nuestro país. La República Socialista de China destaca por ser la nación con mayor número de patentes y artículos científicos referentes al tema de estudio, así mismo, se identificaron las tendencias tecnológicas en cuanto al tipo de procesos que están siendo desarrollados, donde el código de patentamiento C22B7/00, dirigido a la extracción de materias primas de fuentes distintas a yacimientos minerales, posee la mayor cantidad de patentes y una clara tendencia de aumento a través del tiempo, seguido por el C22B59/00 con patentes dirigidas exclusivamente a la extracción de tierras raras, de esta forma se determinó que Fe, Ti, REE y Sc son los metales de principal interés debido a que la mayoría de los procesos tecnológicos están dirigidos a su recuperación. Aplicando procesos hidro y pirometalúrgicos los investigadores han logrado recuperar 94% de Fe, 90% de Ti, 95% del Sc y 75% de REE.

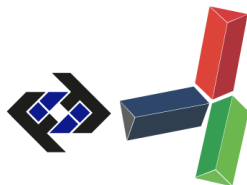
Palabras Clave: Lodos Rojos, Hierro, Escandio, Tierras Raras, Procesos de recuperación, revalorización.

ABSTRACT

The extraction of one ton of alumina (Al_2O_3) from bauxitic rocks through the Bayer process generates between 1-2.5 tons of red mud. Iron, Titanium, Aluminum and Rare Earth are valuable elements contained in red mud that can be extracted and used in other industrial processes. Through a bibliometric and patentedometric analysis of scientific articles and patents obtained in the Web of Science and Patent Inspiration platforms, technological alternatives for the recovery of the aforementioned metals were determined. On the other hand, countries, organizations and authors that lead this technological development were identified with a view to being applied in an industrialized process in our country. The Socialist Republic of China stands out for being the nation with the largest number of patents and scientific articles related to the subject of study, likewise, technological trends were identified in terms of the type of processes that are being developed, where the patent code C22B7 / 00, aimed at the extraction of raw materials from sources other than mineral deposits, has the highest number of patents and a clear tendency to increase over time, followed by C22B59 / 00 with patents exclusively directed to the extraction

SECRETARÍA DE LAS JORNADAS.

Coordinación de Investigación .Edif. Física Aplicada. Piso 2. Facultad de Ingeniería.
Universidad Central de Venezuela. Ciudad Universitaria de Caracas. 1053
Telf.: +58 212-605 1644 | <http://www.ing.ucv.ve>



of rare earths, In this way it was determined that Fe, Ti, REE and Sc are the metals of main interest because most of the technological processes are aimed at their recovery. By applying hydro and pyrometallurgical processes, researchers have managed to recover 94% of Fe, 90% of Ti, 95% of Sc and 75% of REE.

Keywords: Red Mud, Iron, Scandium, Rare Earths, Extraction, Recovery processes, revaluation.

INTRODUCCIÓN

Las bauxitas son rocas formadas por procesos de meteorización en ambientes tropicales y subtropicales, están compuestas principalmente por minerales ricos en oxi-hidróxidos de aluminio y en menor proporción por óxidos de hierro, silicio y titanio, así como, en cantidades trazas zinc, fósforo, níquel, vanadio, tierras raras y torio[1]. Las altas concentraciones de aluminio contenidas en estas rocas permiten la extracción del elemento a través del proceso Bayer. El proceso Bayer es la tecnología de extracción más utilizado a nivel mundial. Implica la digestión de la bauxita triturada en una solución concentrada de hidróxido de sodio (NaOH) a temperaturas de hasta 270°C[2]. La mayoría del aluminio presente se disuelve quedando en suspensión un residuo insoluble de color rojizo conocido como lodo rojo, el cual es una mezcla formada por los compuestos presentes en la bauxita y los compuestos neoformados o introducidos durante el proceso Bayer[3], La composición química de los lodos rojos muy variada y dependerá del origen la bauxita. Entre los elementos mayoritarios el Fe, Al, Si y Ti, en forma de óxidos, poseen rangos de concentraciones de 6,8%-54,8%, 2,1%-33,1%, 0,6-23,8% y 2,5%-22,6% respectivamente, mientras que en concentraciones traza se encuentran elementos como el Sc, Y, Ga, Th y REE con valores de 60-120ppm, 60-150ppm, 60-189ppm, 20-30ppm y 0,0035-0,2% respectivamente [4]-[6]

Generalmente el lodo producido es desechado y almacenado en piscinas al aire libre generando un pasivo ambiental que representa un constante riesgo por su alta alcalinidad ($\text{pH} \geq 12$) y la presencia de metales pesados que pueden causar contaminación al suelo y aguas en caso de derrame[7]. Desde el año 1.880 hasta nuestros días se estima que se han producido 4 billones de toneladas de lodos rojos a nivel mundial[8]. La gran cantidad de material almacenado han obligado a los investigadores y empresas a buscar aplicaciones y tecnologías que permitan hacer uso eficiente de los lodos rojos y de los elementos de valor que contiene [9]. Sin embargo, solo el 10% de la producción anual está siendo utilizada en estos momentos.

METODOLOGÍA

La investigación se fundamentó en el análisis bibliométrico y patentométrico de documentos científicos publicados en el periodo 2012-2017, con el objetivo de identificar tecnologías emergentes que apunten a la extracción de metales de los lodos rojos. Para ello, se construyó ecuación de búsqueda (**"Red Mud" OR "Bauxite Residue" OR "bauxite sludge" AND (Metals OR Components OR Titanium OR Scandium OR Vanadium OR Iron OR Gallium OR "Rare Earths") AND (Recover* OR Extract* OR Removing OR Leach*)**) y se utilizó en la base de datos de patentes / plataforma de patentes PatentInspiration® en el campo título, los registros obtenidos fueron almacenados, tratados y analizados. Se elaboraron indicadores de productividad según año, país, institución de investigación y los relacionados con los códigos de Clasificación Internacional de Patentes (CIP) en inglés IPC. Con respecto a las publicaciones

científicas, se empleó la misma ecuación para la base de datos de Web of Science® (WoS) y se restringió la búsqueda al campo título y a documentos tipo artículos, revisiones y artículos de procedimiento. Luego los registros recuperados fueron almacenados, tratados y analizados para determinar su relevancia. Se procedió a generar los indicadores de cantidad de publicaciones por año, país, institución e investigador de origen, área de conocimiento, etc. De la evaluación, se seleccionaron las publicaciones más relevantes para identificar y conocer en detalle las tecnologías que se están desarrollando a nivel mundial y que pudiesen ser aplicadas en Venezuela. Los resultados fueron obtenidos del 10 al 13 de abril del 2018.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

- Análisis Bibliométrico:**

Para el periodo 2012-2017, se obtuvieron 49 documentos científicos a nivel mundial, observando una tendencia en ascenso de los artículos publicados por año (Gráfico 1). Siendo los cinco primeros países líderes según la cantidad de publicaciones China (19), Bélgica (9), India (3), Australia (2) e Inglaterra (2) (Ver Gráfico 2).

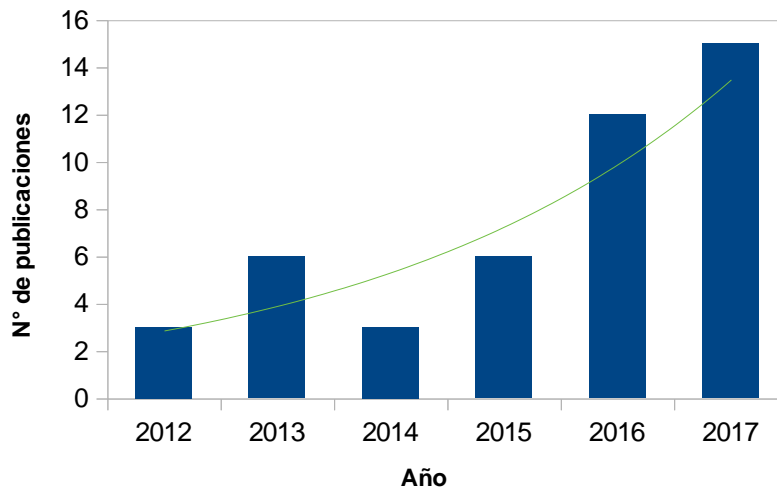


Gráfico 1. Tendencia en la publicación de artículos científicos (2012-2017). Fuente Web of Science.

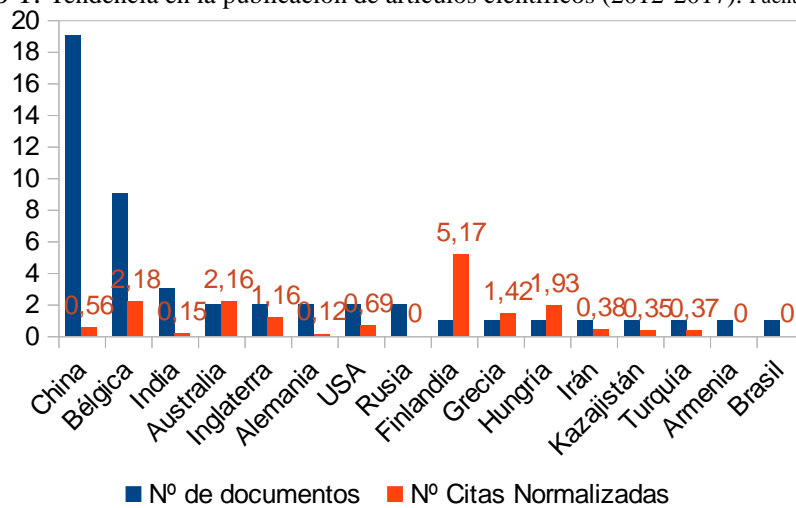


Gráfico 2. Comparación de las publicaciones por país vs el promedio normalizado de citas que generan.

Con respecto al impacto de las investigaciones medido en función de la cantidad de citas, resalta Finlandia con un valor de 5.17 y una sola publicación titulada “*Recuperación eficiente y selectiva de escandio mediante intercambiadores de iones de fosfato de titanio inorgánico a partir de lixiviados de residuo de bauxita residual*”. Le siguen Bélgica, Australia y Hungría con 2.18, 2.16 y 1.93 respectivamente. China a pesar de sobresalir por la cantidad de publicaciones, su impacto parece no ser significativo (0.56), sin embargo entre sus publicaciones destacan los documentos de Chun et. al. (2,90), Liu et. al. (2,19) y Chen et. al.(2,14), señalando que el valor general para esta nación asiática se debe a la presencia de artículos de bajo impacto que afectan el promedio general de esta categoría. Entre los países que publican destaca Bélgica por el número de publicaciones y la relevancia que representan, a pesar de no ser un país productor de alúmina posee un centro de investigación en la Universidad Católica de Lovaina enfocado a reducir los niveles de lodos rojo almacenados en el mundo, este instituto predomina como el centro de investigación con la mayor cantidad de artículos publicados (09).

- **Análisis Patentométrico:**

En el caso de las patentes el período en estudio (2012-2017) esta liderado por cuatro (4) países, China con veintinueve (29), Rusia con tres (3), Corea del Sur con dos (2) y Estados Unidos con una (1) para un total de 35 patentes publicadas, de las cuales 21 se encuentran en estatus concedido(Gráfico 3). Vemos como la nación asiática existe un enorme interés en proteger las tecnologías que son desarrolladas dentro y fuera de su territorio debido a la importancia y el potencial que representa la cantidad de lodos rojos que posee almacenada (~ 400 millones de ton), cabe destacar que las invenciones patentadas están dirigidas principalmente a la extracción de hierro (42,86%) escandio (28,57%) y titanio (20,00%). Por su parte, las tecnologías desarrolladas en Rusia están enfocadas a la extracción de escandio principalmente, siendo tan avanzado el desarrollo que a principio del año 2018 anunciaron el escalamiento a nivel industrial[10]. Ambas naciones orientan sus esfuerzos e inversiones en investigar las alternativas de valorización de los lodos rojo, por ser los principales países con mayor producción anual de alúmina en el mundo.

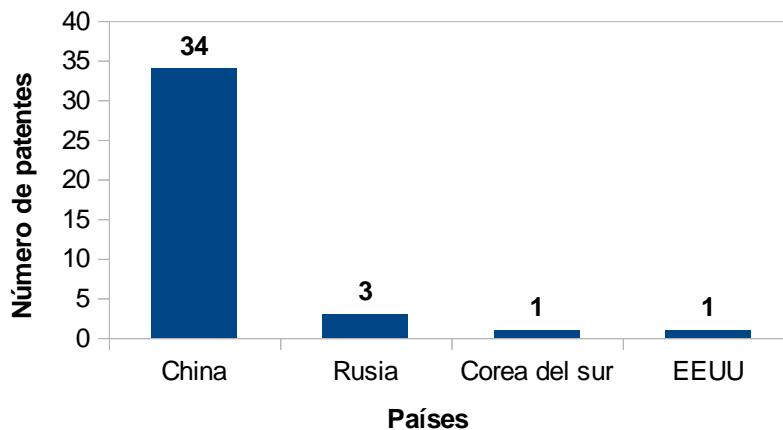


Gráfico 3. Número de patentes por país (2012-2017). Fuente Patentinspiration.

Las patentes obtenidas se encuentran distribuidas en cinco (05) códigos principales de Clasificación Internacional de Patentes (CIP) en inglés IPC, en el gráfico 3 se aprecia su evolución durante el período en estudio, mientras que la tabla 1 nos muestra la cantidad de patentes que poseen cada uno. Podemos apreciar que los códigos C22B7/00 y C22B59/00 relacionados con la obtención de materias primas de fuentes distintas a yacimientos minerales y la extracción de tierras raras son los que poseen la mayor cantidad de documentos protegidos, el primero abarca cualquier tipo tecnologías dirigidas a la extracción de metales, mientras que el segundo agrupa las invenciones relacionadas con las concentraciones de tierras raras en los lodos rojos y nos refleja el interés que existe en la comunidad científica por recuperarlas. China como país aplicante posee tecnologías patentadas en los cinco (05) códigos CPI, sin embargo la mayor cantidad de sus invenciones están protegidas bajo el código C22B7/00 (30%), por el contrario Rusia posee un 100% de innovaciones bajo el C22B59/00, mientras que la República de Corea y los Estados Unidos de Norte América han patentado todas sus invenciones bajo el C22B7/00.

Tabla 1. N.º Patentes por código CPI

CPI	Nº Patentes
C22B7/00	22
C22B59/00	14
C22B34/00	9
C22B1/00	7
C22B21/00	7

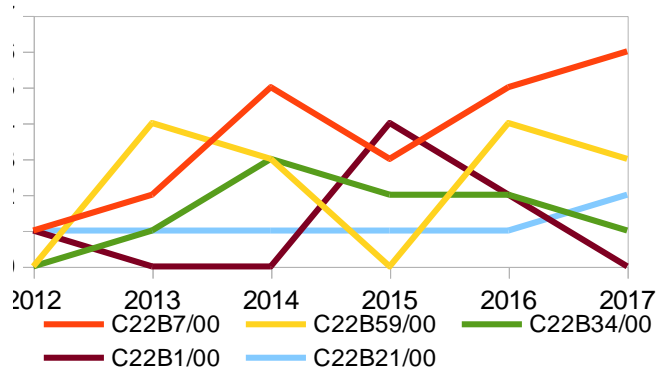


Gráfico 4. Comportamiento de los códigos CPI principales (2012-2017) Fuente Patentinspiration.

Los resultados obtenidos en los análisis bibliométricos y patentométricos permitieron identificar las tecnologías emergentes para la recuperación eficiente de los metales presentes en los lodos rojos durante el periodo de estudio.

En el caso de la **extracción de hierro** los investigadores han aprovechado sus propiedades paramagnéticas y de sus minerales para lograr una extracción eficiente. El método consiste en calcinar a altas temperaturas ($\sim 1050^{\circ}\text{C}$) una mezcla del lodo rojo con un agente reductor para lograr la reducción del metal a Fe° o la formación de minerales magnéticos como la magnetita que es separado posteriormente con ayuda de un campo magnético [11]; el proceso es aplicado a nivel de plantas pilotos logrando recuperar el 90,87% de Fe presente en los lodos rojos [12]. Investigaciones similares fueron realizadas en otros países variando las proporciones de la mezcla, el agente reductor y la temperatura de calcinación permitiéndoles alcanzar hasta un 95% de recuperación. Incluso después de la separación magnética, se logra lixiviar otros elementos como Al, Ti, Si, Sc y Na utilizando ácidos inorgánicos y orgánicos [13]. Una optimización de la tecnología fue patentada por J. Wang [14] bajo la identificación (CN107083467A), utilizó como agente reductor carbón, lignito, coque o grafito, mezclado con óxidos de hierro y carbonatos de sodio y calcio. En el mismo año M. Gu [15] (CN205907327U) patentó un equipo que permite

realizar la recuperación del hierro mediante el método antes mencionado. Otros investigadores han logrado recuperar hasta el 94% de Fe con una pureza del 99,3% utilizando lixiviación ácida con ácido oxálico, las características del ácido permite realizar una extracción selectiva del metal y con ayuda de un proceso de sulfatación se logra recuperar este elemento en forma de sulfato de hierro [16].

La recuperación del **titanio** se ha realizado mediante métodos combinados de lixiviación, sulfatación y posterior tostación para recuperar el dióxido de titanio[17]. Otros investigadores utilizan procesos secuenciales de lixiviación hasta obtener el metal con la mayor pureza posible, un ejemplo de ello se evidencia en la patente registrada bajo la identificación CN104894384A en la que emplean ácido nítrico, seguido de hidróxido de sodio, agua, ácido sulfúrico y fluoruro de calcio[18]. Otras investigaciones utilizan mezclas de ácido sulfúrico, oxálico y tartárico para formar un agente lixivante que les permitió recuperar más del 90% del Ti en forma de óxido, con una pureza del 99,6%[19].

En el caso de los **tierras raras**, se extrae con la ayuda de ácido clorhídrico a temperatura ambiente logrando recuperar entre el 70% y 80% de estos[20]. Por otro lado, como señala Rychkov en su patente RU2603418C1[21], sorbentes orgánicos pueden realizar una adsorción eficiente de dichos elementos y con la ayuda de fluoruro de calcio se puede desorber el escandio, mientras que el resto de las REE son desorbidas utilizando sulfato de amonio. Investigaciones señalan que el hierro presente en el lodo es lixiviado junto a los elementos de tierras raras complicando su posterior recuperación, para solucionar este problema, algunos autores han realizado mezclas del lodo con fundente seguido de un proceso de fundición total, que permite hacer una separación del Fe en formar de Fe° durante el enfriamiento del fundido, gracias a las diferentes temperaturas de fusión de los materiales presentes, con una posterior lixiviación ácida se puede recuperar más del 95% del Sc y el 70% de REE [22].

En el caso particular del **escandio**, se puede realizar una extracción selectiva y eficiente si se utilizan un disolvente y un intercambiador iónico que permita la recuperación de este elemento en forma de Sc^{3+} una vez lixiviado[23]. Algunos investigadores han utilizado materiales de fosfato de titanio (TiP) debido a la estabilidad ácida que poseen y además porque los oxígenos del tetraedro PO_4^{3-} se pueden compartir de diferentes maneras con el titanio en una configuración octaédrica, entre las que destacan la TiP-amorfa y las tipo laminar α -TiP y γ -TiP, favorecidas por el potencial iónico y la constante hidrolítica de los iones metálicos[24]. Durante la aplicación de este método el ion férrico (Fe^{3+}) compite con el Sc^{3+} por los espacios reticulares del intercambiador iónico disminuyendo la eficiencia de extracción del escandio, sin embargo al añadir un agente reductor que permita la reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} se puede solucionar este inconveniente y se puede recuperar hasta el 91,1 % del Sc presente[25]. Este metal también ha sido recuperado utilizando ácidos órgano-fosfóricos como agentes lixivantes con tasas de recuperación del 75% como señala la patente CN106480322A [26].

CONCLUSIONES

Con los resultados obtenidos para el periodo en estudio se pudo observar una tendencia en aumento para las publicaciones científicas y patentes, lo que demuestra el interés que existe por lograr una recuperación exitosa del hierro, titanio, escandio y tierra raras de los lodos rojo.

SECRETARÍA DE LAS JORNADAS.

Coordinación de Investigación .Edif. Física Aplicada. Piso 2. Facultad de Ingeniería.
Universidad Central de Venezuela. Ciudad Universitaria de Caracas. 1053
Telf.: +58 212-605 1644 | <http://www.ing.ucv.ve>

China (19), Bélgica (9) e India (3) son las principales países en investigar procesos relacionados con la extracción de metales de los lodos rojos, el primero y el último han desarrollado tecnologías que permiten recuperar Fe, Sc, REE y Ti, mientras que el segundo ha mostrado mas interés en la recuperación de Fe y REE.

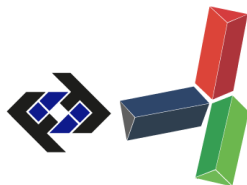
Los metodos y tecnologías que han sido desarrollados están dirigidos principalmente a la recuperación hierro, seguido del escandio y las tierras raras, en menor proporción titanio.

El hierro ha sido extraído principalmente a través de procesos que combina tostación, reducción y campos magnéticos y en menor proporción, mediante lixiviación ácida con ácidos orgánicos e inorgánicos.

Las tierras raras, escandio y titanio han sido recuperados a través de procesos de lixiviación combinados con sorbentes que permiten una sorción selectiva de los mismos .

REFERENCIAS

- [1] R. K. Paramguru, P. C. Rath, and V. N. Misra, *Trends in red mud utilization - A review*, vol. 26, no. 1. 2005.
- [2] A. R. Hind, S. K. Bhargava, and S. C. Grocott, "The surface chemistry of Bayer process solids: A review," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 146, no. 1–3, pp. 359–374, 1999.
- [3] H. Nath and A. Sahoo, "A study on the characterization of red mud," no. 1, pp. 1–4, 2014.
- [4] S. REN, J. LIU, Y. ZHANG, S. HU, and S. KUANG, "One kind of a Bayer process red mud powder recycling process of aluminum, iron, scandium," 03-Dec-2015.
- [5] E. Y. Scianna Sánchez, "Determinación y posible extracción de torio y galio en los lodos rojos del cerro los Pijiguaos," 2005.
- [6] R. Lessman, "Caracterización radioquímica y mineralógica de los desechos de la industria BAUXILUM (Estado Bolívar)," Universidad Central de Venezuela, 2018.
- [7] J. Szépvölgyi, "A Chemical Engineer's View of the Red Mud Disaster," *Nachrichten aus der Chemie*, vol. 59, no. 5, pp. V–VII, 2011.
- [8] G. Power, M. Gräfe, and C. Klauber, "Hydrometallurgy Bauxite residue issues : I . Current management , disposal and storage practices," *Hydrometallurgy*, vol. 108, no. 1–2, pp. 33–45, 2011.
- [9] C. R. Borra, B. Blanpain, Y. Pontikes, K. Binnemans, and T. Van Gerven, "Recovery of Rare Earths and Other Valuable Metals From Bauxite Residue (Red Mud): A Review," *J. Sustain. Metall.*, vol. 2, no. 4, pp. 365–386, 2016.
- [10] redmud.org, "Industrial uses – Red Mud Project." [Online]. Available: <http://redmud.org/utilisation/industrial-uses/>. [Accessed: 19-Jul-2018].



- [11] R. K. Paramguru, P. C. Rath, and V. N. Misra, “Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review : An International Journal TRENDS IN RED MUD UTILIZATION – A REVIEW,” no. November 2012, pp. 37–41.
- [12] D. qing Zhu, T. jun Chun, J. Pan, and Z. He, “Recovery of Iron From High-Iron Red Mud by Reduction Roasting With Adding Sodium Salt,” *J. Iron Steel Res. Int.*, vol. 19, no. 8, pp. 1–5, 2012.[13] G. Li, M. Liu, M. Rao, T. Jiang, J. Zhuang, and Y. Zhang, “Stepwise extraction of valuable components from red mud based on reductive roasting with sodium salts,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 280, pp. 774–780, 2014.
- [14] J. WANG, M. GU, F. WANG, P. WU, and M. WANG, “Method and system for extracting iron and aluminum oxide from red mud,” CN107, 27-May-2017.
- [15] M. GU and et al., “CN205907327U - System for recovering iron in follow red mud - Google Patents,” CN205907327U, 2017.
- [16] Y. Yang, X. Wang, M. Wang, H. Wang, and P. Xian, “Hydrometallurgy Recovery of iron from red mud by selective leach with oxalic acid,” *Hydrometallurgy*, vol. 157, pp. 239–245, 2015.
- [17] B. LIU, L. GAN, Z. ZHANG, J. XU, and Y. LIANG, “Method for recovering titanium from red mud slag,” CN103589872B, 2016.[18] X. ZHU, L. WANG, G. XUEMAO, Z. QIAN, and Z. YUDE, “Process using red mud to extract titanium,” 2017.
- [19] W. LI, H. ZHAO, X. ZHU, L. HOU, and B. REN, “Method for extracting titanium from red mud in selective leaching mode,” 2017.
- [20] C. R. Borra, Y. Pontikes, K. Binnemans, and T. Van Gerven, “Leaching of rare earths from bauxite residue (red mud),” *Miner. Eng.*, vol. 76, pp. 20–27, 2015.
- [21] V. N. RYCHKOV, S. V. KIRILLOV, E. V. [RU] KIRILLOV, G. M. BUNKOV, and M. BOTALOV, “Method of extracting scandium and rare-earth elements from red mud,” RU2603418C1, 2016.
- [22] C. R. Borra, “Smelting of Bauxite Residue (Red Mud) in View of Iron and Selective Rare Earths Recovery,” *J. Sustain. Metall.*, 2015.
- [23] W. Wang and C. Y. Cheng, “Separation and purification of scandium by solvent extraction and related technologies : a review,” vol. 2011, no. May, pp. 1237–1246, 2011.
- [24] P. Taylor *et al.*, “Solvent Extraction and Ion Exchange SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ION EXCHANGE PROPERTIES OF SPHERICALLY GRANULATED TITANIUM PHOSPHATE,” no. February 2015, pp. 37–41, 2007.
- [25] W. Zhang *et al.*, “Efficient and Selective Recovery of Trace Scandium by Inorganic Titanium Phosphate Ion-Exchangers from Leachates of Waste Bauxite Residue,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 5, no. 4, pp. 3103–3114, 2017.
- [26] G. LI, T. JIANG, Z. PENG, B. DENG, and Y. ZHANG, “Method of extracting scandium from scandium-rich slag obtained from red mud pretreatment,” CN106480322A, 2017.