

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 898 071**

51 Int. Cl.:

C22B 59/00 (2006.01)
C22B 3/12 (2006.01)
C22B 3/20 (2006.01)
C01F 17/00 (2010.01)
C22B 3/42 (2006.01)
C22B 7/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.04.2017** **PCT/RU2017/000202**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.02.2018** **WO18026308**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.04.2017** **E 17837316 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.10.2021** **EP 3495518**

54 Título: **Producción de un concentrado que contiene escandio y subsiguiente extracción de óxido de escandio de alta pureza a partir del mismo**

30 Prioridad:

04.08.2016 RU 2016132359

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.03.2022

73 Titular/es:

**OBSHESTVO S OGRANICHENNOY
OTVETSTVENNOST'YU "OB'EDINENNAYA
KOMPANIA INZHENERNOTEKHNOLÓGICHESKIY
TSENTR" (100.0%)
Ul. Pogranichnikov 37 Str. 1
Krasnoyarsk 660111, RU**

72 Inventor/es:

**SUSS, ALEKSANDR GENNADIEVICH;
KOZYREV, ALEKSANDR BORISOVICH y
PANOV, ANDREJ VLADIMIROVICH**

74 Agente/Representante:

VIDAL GONZÁLEZ, María Ester

ES 2 898 071 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Producción de un concentrado que contiene escandio y subsiguiente extracción de óxido de escandio de alta pureza a partir del mismo

Campo técnico

La invención se refiere a la metalurgia no ferrosa, particularmente a un procedimiento para producir un concentrado que contiene escandio a partir de los residuos de la producción de alúmina y extraer un óxido de escandio de muy alta pureza a partir del mismo. El procedimiento comprende la extracción de escandio a partir de residuos de producción de aluminio de gran tonelaje, conocido como lodo rojo, que pertenece a la clase de peligro 5 de acuerdo con la clasificación existente. Debido a la alta alcalinidad de estos residuos, las áreas cercanas a su sitio de almacenamiento no son aptas tanto para la construcción como para la agricultura. Al mismo tiempo, está en aumento la demanda de metales traza y de tierras raras. En primer lugar, el escandio es de interés como material de construcción para las industrias de construcción de cohetes y aviones y la astronáutica porque, al tener una temperatura de fusión significativamente más alta que la del aluminio, tiene la misma densidad que el aluminio. Añadido en cantidades de décimas de porcentaje al aluminio y sus aleaciones, el escandio metálico proporciona una mejora en la resistencia y, en determinados casos, las propiedades plásticas, un crecimiento en la resistencia a la corrosión, agrietamiento, torsión, permite las características de soldadura de los semiproductos deformados.

Se sabe que el escandio es un elemento traza clásico que no se encuentra naturalmente en estado libre, no forma minerales y solo está disponible industrialmente como Sc_2O_3 en forma de polvo blanco. El escandio pertenece a los metales más caros del mundo que se usan activamente en la innovación y las altas tecnologías, así como un componente de aleaciones ligeras de alta resistencia y alta resistencia a la corrosión. El óxido de escandio se produce a partir del lodo rojo, un residuo del procesamiento de la bauxita a partir del cual se produce un producto intermedio en forma de óxido de aluminio o alúmina metalúrgica como materia prima para producir aluminio y, en última instancia, aluminio primario. El reciclaje de residuos ecológicamente nocivos es un problema grave para la producción de aluminio. Sin embargo, el barro rojo tiene un alto contenido de valiosos óxidos metálicos. Los procesos de extracción de estos compuestos permiten mejorar las propiedades del lodo que incluyen, pero no se limitan a disminuir el contenido de álcali y la humedad para que el costoso entierro del lodo rojo se vuelva innecesario y cree una fuente de beneficio adicional para su uso en la industria de la construcción.

Antecedentes de la invención

Se conoce un procedimiento para extraer escandio mientras se procesan bauxitas en alúmina, dicho proceso comprende lixiviar un producto crudo, luego separar una solución a partir de un precipitado, precipitar el escandio mediante la adición de una solución que contiene un hidróxido de metal colector anfótero a un filtrado seguido de filtrar y el lavar el precipitado (patente de RU n.° 2201988, 10.04.2003). Entre las desventajas de este procedimiento se encuentran un bajo grado de extracción de escandio a partir de un producto crudo, es decir, el lodo rojo, de menos del 10 % del contenido de Sc_2O_3 en el lodo rojo crudo en cada etapa y la obtención de un concentrado escaso de escandio (2 -5 % en términos de Sc_2O_3) enriquecido con una serie de impurezas perjudiciales (titanio, circonio, aluminio, óxidos de hierro, etc.).

También se conoce un procedimiento para producir óxido de escandio, dicho procedimiento comprende la lixiviación sucesiva repetida del lodo rojo con una mezcla de soluciones de carbonato de sodio e hidrogenocarbonato, mediante el lavado y separación de un precipitado, la adición de óxido de zinc disuelto en hidróxido de sodio a la solución resultante, el mantenimiento de la solución a temperatura elevada mientras se agita, se separa y se trata la misma con una solución de hidróxido de sodio a temperatura de ebullición, se separa, se lava y seca el producto resultante seguido de la extracción de óxido de escandio por los procedimientos conocidos (patente de RU n.° 2247788, 10.03.2005). Este procedimiento permite obtener 58 gramos de un concentrado de escandio más rico que contiene en promedio 30,0 % en peso de Sc_2O_3 con la tasa de extracción de óxido de escandio a partir del mismo de 13,9 % por tonelada de lodo rojo. Para lograr dicho contenido de Sc_2O_3 en el concentrado (~30,0 %), se requiere el reciclaje repetido, al menos 10 veces, de una solución primaria que contiene SC para lixiviar un nuevo lote del lodo rojo, lo que reduce la productividad del proceso en general.

La patente RU n.° 2536714, 27.12.2014 describe un procedimiento mejorado para producir un concentrado de escandio a partir del lodo rojo, dicho procedimiento permite un aumento en la tasa de extracción de escandio a partir del lodo rojo a una solución primaria que contiene SC mediante lixiviación por carbonización y la obtención de una solución productiva libre a partir de impurezas concomitantes y más concentrado en términos de escandio antes de precipitar el concentrado de escandio. Este procedimiento conocido para producir un concentrado de escandio tomado para el prototipo comprende la lixiviación por carbonización sucesiva del lodo rojo con soluciones de carbonato mientras simultáneamente se gasifica la pulpa de lodo con una mezcla de aire y gas CO_2 , mediante el filtrado de la pulpa de lodo carbonizado para obtener una solución que contiene escandio, al separar sucesivamente el escandio a partir de los componentes de impureza concomitantes mientras se concentra apropiadamente, se precipitan compuestos de escandio ligeramente solubles a partir de la solución purificada, al filtrar, lavar y secar el precipitado para obtener un concentrado de escandio. Al mismo tiempo, la lixiviación por carbonización del lodo rojo

mediante el tratamiento vibrocavitacional inicial de la pulpa del lodo, que separa el escandio a partir de los componentes de impureza mediante la concentración adecuada del mismo a partir de la solución resultante que contiene escandio, se lleva a cabo mediante sorción con intercambiadores de iones fosfato, desorción de escandio a partir de la fase orgánica de los intercambiadores de iones, en donde la desorción pulsante se lleva a cabo mediante el uso de soluciones mixtas de carbonato-cloruro para obtener un eluato que contiene escandio a partir del cual se precipitan gradualmente compuestos de escandio ligeramente solubles, primero se precipitan compuestos ligeramente solubles de componentes de impureza para separar un precipitado que es concentrado de titanio-circonio y luego se precipita un concentrado de escandio. Los aspectos del procedimiento permiten un aumento en la extracción de óxido de escandio en un producto final (concentrado) de hasta un 23,5 % en promedio.

Se sabe que la materia prima para la producción de óxido de escandio es el lodo rojo resultante a partir del procesamiento de antiguas bauxitas monohidratadas en el norte de Rusia, dichas bauxitas provenientes a partir de:

- La mina de bauxita de los Urales del Norte (NUBM) - contenido de $\text{Sc}_2\text{O}_3 \sim 80\text{-}120$ ppm;
- La mina de bauxita de Middle Timan (MTBM) - contenido de $\text{Sc}_2\text{O}_3 \sim 80$ ppm;
- La mina de bauxita North Onega (NOBM) - contenido de $\text{Sc}_2\text{O}_3 \sim 150\text{-}250$ ppm.

Cuando se produce alúmina a partir de estas bauxitas, se requieren modos de procesamiento estrictos, es decir, modos que destruyen los minerales de bauxita y transfieren el escandio a una forma soluble en una solución de sosa. El contenido de escandio en el lodo rojo es dos veces más alto que en la bauxita original y se vuelve un 50-80 % más disponible para lixiviación con soluciones de bicarbonato de sodio.

Las bauxitas de otras áreas principales del mundo que contienen bauxita (incluidas Australia, Brasil, Jamaica, Guinea, etc.) contienen 2-3 veces menos escandio, generalmente alrededor de 30 ppm y Sc queda en la estructura de los minerales, por lo que no puede extraerse por lixiviación de bicarbonato de sodio.

La patente de RU 2562183 (C1) describe un procedimiento que incluye la lixiviación consecutiva repetida de limo rojo mediante una solución de carbonato al pasar a través de la pulpa de mezcla de aire y gas que contiene CO_2 . Luego se realiza la separación y lavado del limo, y la extracción de escandio a partir de la solución obtenida. La lixiviación se realiza al pasar a través de la pulpa de la mezcla de aire y gas que contiene CO_2 a la presión 3,0-6,0 bar en el modo vibrocavitacional con el acondicionamiento bifásico subsiguiente de la solución productiva a temperaturas elevadas. En la primera etapa, a una temperatura no inferior a 90 °C y un valor de pH de 9,0 a 9,5 dentro de las 3 horas, con una filtración adicional de los compuestos de impureza poco solubles formados, en la segunda etapa, a la temperatura de 100-110 °C dentro 3 horas con adición de solución de hidróxido de sodio hasta $\text{pH} \geq 12,5$ y se sedimenta el concentrado de escandio.

Es un primer objeto de la invención proporcionar un procedimiento para producir un concentrado que contiene escandio, dicho procedimiento comprende varias de las siguientes etapas del proceso para producir un concentrado que contiene escandio mientras se procesa el lodo rojo por lixiviación de bicarbonato de sodio (de acuerdo con el diagrama de proceso que se muestra en la figura adjunta):

- filtrar el lodo rojo a partir de una fase líquida;
- repulpar una torta de barro rojo con una solución recirculada de bicarbonato de sodio;
- gasear la solución con dióxido de carbono hasta que se logre un $\text{pH} \leq 9$;
- lixiviación del lodo rojo con una solución de bicarbonato de sodio con un contenido de $\text{Na}_2\text{O}_{\text{total}}$ de al menos 65 g/dm³ a una temperatura de 80-85 °C durante al menos 3 horas y en una relación de líquido a sólido de al menos 3,5:1 (en peso);
- filtrar y lavar la torta de lodo rojo en el filtro con agua;
- sorber escandio a partir de un filtrado en un intercambiador de iones fosfato, después de lo cual la solución recirculada se recicla para repulpar la torta de lodo rojo;
- desorber el escandio a partir del intercambiador de iones fosfato con una solución de sosa fuerte a alta temperatura para obtener un decapante rico en escandio;
- una o dos etapas de hidrólisis de decapante para obtener un concentrado que contiene escandio (escandio) en la segunda etapa.

Un segundo objeto de la invención propuesta es proporcionar un procedimiento para extraer óxido de escandio a partir de un concentrado que contiene escandio.

Se conoce un procedimiento para producir óxido de escandio (patente de RU n.º 2069181, 20.11.1996), que comprende disolver un concentrado que contiene escandio en un ácido mineral (generalmente ácido sulfúrico) al llevar la concentración de ácido en la solución a 260-400 g/dm³, separar un precipitado de sulfato de escandio a partir de la solución, lavar y disolver el mismo en agua, precipitar los compuestos de escandio ligeramente solubles a partir de la solución mediante el tratamiento, por ejemplo, con ácido oxálico, lavar, secar y calcinar para obtener óxido de escandio ($\text{Sc}_2\text{O}_3 \geq 99\%$). Una desventaja del procedimiento conocido es un porcentaje significativo de la pérdida total de escandio (hasta 11%), en particular porque, cuando se lava el precipitado de sulfato de escandio

con ácido sulfúrico a una concentración usada para precipitar un concentrado que contiene escandio, la solubilidad del escandio en el ácido sulfúrico es bastante alta, lo que resulta en su lavado.

También se conoce un procedimiento para producir óxido de escandio (patente de RU n.º 2257348, 27.07.2005), que comprende disolver un concentrado que contiene escandio en un ácido mineral (por regla general ácido clorhídrico, sulfúrico, nítrico); purificar una solución de escandio a partir de impurezas mediante el tratamiento con un compuesto inorgánico que contiene sulfato y luego con cloruro de bario; tratar la solución de escandio purificada con agentes alcalinos, en particular NH_4OH para obtener compuestos de escandio ligeramente solubles: oxihidrato o hidroxocarbonato de escandio; filtrar la pulpa para separar un precipitado de escandio a partir de la solución; tratar el precipitado con ácido fórmico; separar un precipitado de formiato de escandio a partir de una solución madre; lavar el precipitado con ácido fórmico, secar y calcinar el precipitado para obtener óxido de escandio comercial con una pureza del 99,99 %. Entre las desventajas del procedimiento conocido se encuentran la presencia de múltiples etapas, por ejemplo, se añaden compuestos inorgánicos que contienen sulfato y cloruro de bario a la solución de escandio en la primera etapa para eliminar las impurezas y luego el precipitado de oxihidrato de escandio se trata adicionalmente con ácido fórmico.

La patente RU n.º 2478725, 10.04.2013 describe un procedimiento para extraer óxido de escandio a partir de un concentrado que contiene escandio, tomado para el prototipo. De acuerdo con el procedimiento conocido para producir óxido de escandio, se disuelve un concentrado que contiene escandio en ácido sulfúrico, se elimina un precipitado insoluble en ácido y se precipita el escandio en presencia de un compuesto de amonio. Luego, el precipitado se filtra, se lava, se seca y se calcina para producir un precipitado de óxido de escandio. Una vez eliminado el precipitado insoluble en ácido, la concentración de ácido sulfúrico en el filtrado se lleva a 540-600 g/dm³, y como compuesto de amonio, se usa cloruro de amonio añadido a la solución en una cantidad de 26,7-53,5 g/dm³ a 50-70 °C seguido de mantener lo mismo durante 1-2 horas mientras se agita.

El precipitado resultante se lava con etanol en una relación de volumen de 1 - 10÷11. El efecto técnico consiste en un proceso más simple para producir óxido de escandio comercial con una alta pureza y un rendimiento de hasta 97-98 % a partir de un concentrado escaso de escandio, por ejemplo, residuos de producción resultantes a partir del procesamiento de bauxita en alúmina.

El documento WO2014/089614 A1 describe un proceso para refinar un concentrado de escandio a una alta pureza de aproximadamente el 99 %.

Resumen de la invención

Más arriba uno de los objetos de la invención se logra al proporcionar un procedimiento para producir un concentrado que contiene escandio a partir de un lodo rojo, dicho procedimiento comprende filtrar el lodo rojo a partir de una fase líquida, repulpar una torta de lodo rojo con una solución recirculada de bicarbonato de sodio, gasear la solución con dióxido de carbono hasta lograr un $\text{pH} \leq 9$, lixiviar el lodo rojo con una solución de bicarbonato de sodio, filtrar y lavar la torta de lodo rojo con agua en un filtro, sorber el escandio a partir del filtrado en un intercambiador de iones de fosfato y luego la solución recirculada se recicla para repulpar la torta de lodo rojo, desorber el escandio a partir del intercambiador de iones fosfato con una solución de sosa fuerte a alta temperatura para obtener un decapante rico en escandio, y al menos una etapa de hidrólisis de decapante para obtener un concentrado que contiene escandio en la segunda etapa, en donde la lixiviación por carbonización del lodo rojo se lleva a cabo al menos en una sola etapa mediante el uso de una solución con una mezcla de carbonato y bicarbonato de sodio, el escandio se sorbe a partir de la solución que contiene escandio obtenida en un intercambiador de iones que contiene fósforo, el escandio se desorbe a partir de una fase orgánica del intercambiador de iones mediante el uso de una solución de carbonato de sodio para obtener escandio regenerado comercial a partir del cual se precipita un concentrado de escandio, en donde el contenido de Sc_2O_3 en el mismo es de al menos 15 % en peso (en términos de materia seca), el contenido de TiO_2 no más del 3 % en peso (en términos de materia seca), el contenido de ZrO_2 no más del 15 % en peso (en términos de materia seca), y en donde el escandio en el concentrado está en forma de una mezcla de hidróxido $\text{Sc}(\text{OH})_3$ con la sal básica $\text{ScOHCO}_3 \times 4\text{H}_2\text{O}$.

Ventajosamente, la lixiviación por carbonización del lodo rojo se lleva a cabo al menos en una sola etapa a 60-100 °C, preferentemente 80-85 °C mediante el uso de una solución mixta de carbonato y bicarbonato de sodio con una concentración de $\text{Na}_2\text{O}_{\text{total}} \geq 60 \text{ g/dm}^3$, preferentemente 65-75 g/dm³, en donde el bicarbonato de Na_2O equivale al 50-100 % del $\text{Na}_2\text{O}_{\text{total}}$, el escandio se sorbe a partir de la solución que contiene escandio obtenida en un intercambiador de iones que contiene fósforo a 40-100 °C, el escandio se desorbe a partir de una fase orgánica del intercambiador de iones mediante el uso de una solución de carbonato de sodio con una concentración de Na_2CO_3 de 160 a 450 g/dm³ a 20-80 °C, la precipitación del concentrado que contiene escandio ventajosamente se lleva a cabo en dos etapas, en donde los componentes de impurezas se precipitan en la primera etapa a un $\text{pH} = 10,5\div 12,0$ y una temperatura de 60-80 °C y se separan en forma de un precipitado a partir de escandio regenerado comercial, y el concentrado de escandio en sí es precipitado en la segunda etapa a un $\text{pH} = 12,5\div 13,5$ y una temperatura de 70-80 °C. También preferentemente, la solución resultante a partir de la lixiviación por carbonización del lodo rojo una vez que el escandio ha sido sorbido a partir del mismo, se gasifica con una mezcla de aire y gas que contiene CO_2 a 30-40 °C y se recicla para la lixiviación por carbonización de un nuevo lote del lodo rojo. También es

ventajoso ajustar además la relación de peso entre Sc_2O_3 y TiO_2 en el concentrado a al menos 5:1 (en peso) y la relación de peso entre Sc_2O_3 y ZrO_2 en el concentrado a al menos 1,5 (en peso).

Por lo tanto, un decapante que contiene Sc se hidroliza en al menos una única etapa. Esto es posible debido a una alta selectividad del sorbente usado que prácticamente no sorbe titanio a partir del filtrado. Cuando se desorbe a partir de una resina, se obtiene un decapante con bajo contenido de titanio. La hidrólisis de dicho decapante en una sola etapa permite obtener un concentrado con una relación entre Sc_2O_3 y TiO_2 de al menos 5:1 (en peso). También son posibles otras técnicas para la separación de titanio a partir del decapante, por ejemplo, al calentar, se produce una hidrólisis térmica de modo que el titanio precipita y el precipitado se filtra. Por lo tanto, el decapante puede hidrolizarse tanto en una sola etapa como en dos etapas.

Al ajustar la relación de peso entre los componentes principales del concentrado (a saber, Sc_2O_3 , ZrO_2 y TiO_2), se entiende un análisis químico de estos elementos, realizado por el procedimiento de plasma acoplado inductivamente (ICP AS). A partir de los valores resultantes del contenido de estos elementos en forma de óxido, se calcula su relación de peso.

El principal equipo usado en el diagrama de flujo: reactores, mezcladores, bombas, columnas de sorción-desorción, filtros nutsche, filtros de prensa, espesadores, etc., es el equipo ampliamente usado en la alta tecnología química e hidrometalurgia. Como ya se señaló, las soluciones técnicas propuestas están dirigidas a simplificar el proceso y reducir el costo de producción y, en consecuencia, reducir el número de etapas del proceso y simplificar el diagrama de flujo. Las principales innovaciones consisten en optimizar los modos de lixiviación, mediante el uso de un sorbente eficiente, optimizar los modos de desorción, mediante el uso de la reacción de reprecipitación de escandio mediante sales dobles de sodio y sulfato de escandio, etc.

Mediante el procedimiento más arriba, se produce un concentrado que contiene escandio que comprende una mezcla de escandio, titanio, circonio, hierro, óxidos, hidróxidos y carbonatos de sodio mediante un proceso de hidrólisis-sorción de carbonato. El contenido de Sc_2O_3 en el mismo es de al menos 15 % en peso (en términos de materia seca), el contenido de TiO_2 no es superior al 3 % en peso, el contenido de ZrO_2 no es superior al 15 % en peso, en donde el escandio en el concentrado está en forma de una mezcla de hidróxido $\text{Sc}(\text{OH})_3$ con sal básica $\text{ScOHCO}_3 \times 4\text{H}_2\text{O}$.

Ventajosamente, la relación de peso entre Sc_2O_3 y TiO_2 en el concentrado no es inferior a 5:1 (en peso) y la relación de peso entre Sc_2O_3 y ZrO_2 en el concentrado es de al menos 1,5 (en peso).

Otro objeto de la invención se logra al proporcionar un procedimiento para producir óxido de escandio de alta pureza, dicho procedimiento comprende disolver un concentrado que contiene escandio en ácido sulfúrico, eliminar un precipitado insoluble en ácido, precipitar el escandio, filtrar, lavar, secar y calcinar a obtener un precipitado de óxido de escandio, en donde el contenido de Sc_2O_3 en el concentrado que contiene escandio es de al menos 15 % en peso (en términos de materia seca), el contenido de TiO_2 no más del 3 % en peso (en términos de materia seca), el contenido de ZrO_2 no más del 15 % en peso (en términos de materia seca), y el escandio en el concentrado está en forma de una mezcla de hidróxido $\text{Sc}(\text{OH})_3$ con sal básica $\text{ScOHCO}_3 \times 4\text{H}_2\text{O}$, en donde, una vez que se elimina el precipitado insoluble en ácido, el escandio a partir del filtrado se precipita con sulfato de sodio en forma de una sal doble de sulfato de sodio y escandio, se filtra, el precipitado resultante se lava con una solución de sulfato de sodio, la sal doble se disuelve en agua y el hidróxido de escandio se precipita con sosa cáustica, luego la torta se filtra, se lava y se añade a una solución de ácido oxálico para obtener oxalato de escandio mediante el uso de ácido oxálico, el oxalato de escandio se filtra, se lava con agua, se calcina para producir óxido de escandio con una pureza de aproximadamente 99 % en peso. Preferentemente, la pureza es ≥ 99 % en peso. El oxalato de escandio se calcina preferentemente a una temperatura no inferior a 650 °C.

En la etapa de repurificación del concentrado que contiene Sc de acuerdo con el procedimiento propuesto, se usan dos ácidos: ácido sulfúrico para disolver el concentrado y ácido oxálico para precipitar el escandio en forma de oxalato. En el caso que nos ocupa, el concentrado se disuelve en ácido sulfúrico. La sosa cáustica es el nombre obsoleto del compuesto químico NaOH o álcali cáustico usado industrialmente como una solución con una concentración de 42-45 % o como gránulos 100 % que consisten en NaOH.

Figura

La figura adjunta muestra un diagrama de flujo general que ilustra todas las etapas del proceso para producir un concentrado que contiene escandio y óxido de escandio, incluida la extracción de escandio a partir del lodo rojo mediante carbonización y sorción para obtener un decapante que contiene escandio; producir un concentrado rico que contiene escandio a partir de un decapante que contiene escandio; procesar el concentrado de escandio en el óxido de escandio con un contenido de Sc_2O_3 de ≥ 99 % en peso.

El proceso propuesto para producir óxido de escandio que se muestra en el diagrama de flujo comprende las siguientes etapas:

- 1 - filtrar una pulpa a partir de un lodo rojo resultante a partir de la producción principal de alúmina con una relación de líquido a sólido de $\geq 2,5:1$ (en peso). Una solución alcalina se separa por filtración y se recicla de nuevo a la producción de alúmina, mientras que se suministra una torta de lodo rojo con una humedad de $\geq 25\%$ para repulpar mediante el uso de una solución madre de sorción;
- 5 2 - repulpar la torta de lodo rojo mediante el uso de la solución madre de sorción y agua de lavado con una solución de NaOH añadida a la misma para obtener una concentración predeterminada de $\text{Na}_2\text{O}_{\text{total}}$ en una fase líquida y una relación predeterminada de líquido a sólido;
- 3 - carbonizar la pulpa de lodo al burbujear a través de la misma una mezcla de aire y gas que contiene dióxido de carbono para convertir una parte de la sosa de Na_2CO_3 en bicarbonato de NaHCO_3 con un $\text{pH} \leq 9$;
- 10 4 - lixiviar el escandio con bicarbonato de sodio a partir del lodo rojo para convertir el escandio en fase líquida;
- 5 - filtrar y lavar con agua la pulpa lixiviada para eliminar la torta de lodo rojo lixiviado para su almacenamiento y para suministrar el filtrado a la etapa de sorción;
- 6 - sorber el escandio a partir del filtrado en una resina y reciclar la solución madre de sorción de nuevo a la etapa 2 de repulpación;
- 15 7 - desorber el escandio a partir de la resina con una solución de sosa para suministrar un decapante que contiene escandio a la etapa de hidrólisis;
- 8 - hidrólisis de primera etapa de una solución que contiene escandio a un $\text{pH} = 10,5 \div 12$;
- 9 - filtrar y lavar el filtro de un concentrado que contiene Ti para suministrar el mismo para el almacenamiento y para bombear el filtrado a la segunda etapa de hidrólisis;
- 20 10 - hidrólisis de primera etapa de una solución que contiene escandio a un $\text{pH} \geq 12,5$;
- 11 - filtrar y lavar el filtro de un concentrado que contiene escandio para suministrar el mismo para la purificación y para suministrar el filtrado a la etapa de carbonización 12;
- 12 - carbonizar el filtrado con una mezcla de aire y gas que contiene dióxido de carbono para reducir su pH de 12,5 a 9-10 para bombear adicionalmente la solución resultante a la etapa 4 de lixiviación de lodo rojo;
- 25 13 - disolver el concentrado que contiene escandio en ácido sulfúrico para convertir el escandio en solución;
- 14 - filtrar y lavar el filtro de un precipitado insoluble en ácido que comprende un concentrado que contiene Zr para suministrar el mismo para el almacenamiento y bombear la solución que contiene escandio a la etapa 15;
- 15 - precipitar el escandio con sulfato de sodio para obtener sulfato de escandio y sodio doble;
- 16 - filtración y lavado de filtros de una torta de sal doble de sodio y escandio;
- 30 17 - disolver el sulfato doble de sodio y escandio con agua;
- 18 - precipitar el escandio con álcali cáustico para obtener un hidróxido;
- 19 - filtrar y filtrar y lavar la pulpa para obtener una torta de hidróxido de escandio;
- 20 - convertir el hidróxido de escandio en oxalato de escandio;
- 21 - filtración y lavado de filtros de oxalato de escandio;
- 35 22 - calcinación de oxalato de escandio a una temperatura no inferior a 650°C para obtener óxido de escandio comercial con una pureza de $\geq 99\%$ en peso.

Divulgación detallada

- 40 Uno de los objetos del procedimiento propuesto para producir un concentrado que contiene escandio es lograr un contenido de escandio máximo en el concentrado mientras se procesa el lodo rojo.

El objeto más arriba se logra al proporcionar las siguientes innovaciones principales en el proceso conocido:

- 45 1) mediante el aumento de la temperatura de lixiviación de $60-65^\circ\text{C}$ a $80-85^\circ\text{C}$, es decir, el proceso se realiza donde el agente de lixiviación, bicarbonato de sodio NaHCO_3 , es térmicamente inestable y se disocia en Na_2CO_3 y CO_2 . La presencia de un radical de carbonato libre facilita la mayor extracción de escandio a partir del lodo rojo;
- 2) mediante el aumento de la concentración de $\text{Na}_2\text{O}_{\text{total}}$ a $\geq 65\text{ g/dm}^3$, es decir, el proceso se realiza mediante el uso de soluciones sobresaturadas en términos de bicarbonato;
- 50 3) seleccionar un intercambiador de iones fosfato eficaz que tenga una alta selectividad con respecto al escandio y una baja selectividad con respecto al circonio.

Técnicas fundamentalmente nuevas de desorción de escandio a partir de un intercambiador de iones fosfato mediante el uso de soluciones de sosa fuertes a alta temperatura permiten lograr un valor de desorción de hasta el 95 % sin usar soluciones de cloruro, que es una de las principales ventajas de la invención. Al mismo tiempo, se obtiene un rico eluato de escandio a partir del cual se produce un concentrado que contiene escandio que comprende una mezcla de escandio, titanio, circonio, hierro, óxidos, hidróxidos y carbonatos de sodio mediante el proceso de sorción-hidrólisis de carbonato con el contenido de escandio en los términos de óxido son de 15 a 75 % en peso en forma de hidróxido $\text{Sc}(\text{OH})_3$ o en mezcla con sal básica ScOHCO_3 .

Se seleccionó además una relación óptima entre Sc_2O_3 y TiO_2 en el concentrado de al menos 5:1 (en peso), lo que permitió usar un proceso simple y de bajo costo para obtener óxido de escandio puro a partir del mismo con un contenido de Sc_2O_3 de $\geq 99\%$ en peso (en el producto calcinado). La relación entre Sc_2O_3 y ZrO_2 en el concentrado debe ser preferentemente de al menos 1,5:1 (en peso), lo que permite también usar un proceso simple y de bajo costo para obtener óxido de escandio puro a partir del mismo con un contenido de Sc_2O_3 de $\geq 99\%$ en peso (en el producto calcinado).

El concentrado que contiene escandio obtenido, sujeto a su composición química y de fase y relación de componentes, permite además usar un proceso simple y de bajo costo para obtener óxido de escandio puro a partir del mismo con un contenido de Sc_2O_3 de ≥ 99 % en peso (en el producto calcinado) que prácticamente no contiene metales de tierras raras, incluidos radionucleidos (uranio y torio).

La composición de concentrado que contiene escandio obtenida por el procedimiento propuesto permite producir óxido de escandio puro a partir del mismo de acuerdo con un diagrama de flujo simple sin usar ácidos fuertes y equipos costosos resistentes a los ácidos y sin usar la extracción con extractores orgánicos venenosos.

En general, la composición final del concentrado que contiene escandio depende de la selección y optimización de varios de los siguientes modos de procesamiento de lodo rojo:

- temperatura de lixiviación de carbonatos, sorción-desorción, hidrólisis;
- concentración y composición de soluciones usadas para lixiviación, sorción-desorción, hidrólisis;
- tiempo de lixiviación, sorción-desorción, hidrólisis;
- producción de pulpas y sorbentes que incluyen una relación de líquido a sólido, gasificación con dióxido de carbono, velocidad de alimentación lineal de la solución de sorción y desorción, etc.;
- seleccionar un valor de pH para lixiviación, sorción-desorción, hidrólisis.

La selección y optimización de dichos modos permite obtener un concentrado que contiene escandio que comprende una mezcla de escandio, titanio, circonio, hierro, óxidos, hidróxidos y carbonatos de sodio mediante el proceso de absorción-hidrólisis de carbonato.

Es esencial para la composición del concentrado que el contenido de Sc_2O_3 sea de al menos 15 % en peso (en términos de materia seca), el contenido de TiO_2 no más del 3 % en peso y el contenido de ZrO_2 no más del 15 % en peso. El escandio está presente en el concentrado en forma de una mezcla de hidróxido $\text{Sc}(\text{OH})_3$ y sal básica $\text{ScOHCO}_3 \times 4\text{H}_2\text{O}$. La relación de peso entre Sc_2O_3 y TiO_2 en el concentrado está más arriba de 5:1 (en peso), lo que permite usar un proceso simple y de bajo costo para obtener óxido de escandio puro a partir del mismo con un contenido de Sc_2O_3 de ≥ 99 % en peso (en el producto calcinado). Dicho contenido de TiO_2 de ≤ 3 % en peso permite usar un proceso simple y de bajo costo en el proceso de repurificación adicional para obtener óxido de escandio puro a partir del mismo con un contenido de Sc_2O_3 de ≥ 99 % en peso (en el producto calcinado).

El procedimiento propuesto para la repurificación de un concentrado que contiene escandio es único porque el escandio se precipita a partir de una solución sulfúrica mediante el uso de sulfato de sodio en forma de sal doble de sulfato de sodio y escandio en lugar de usar un ácido fuerte en forma de sulfato de escandio.

Con un contenido de Sc_2O_3 en el concentrado de menos de 15 % en peso (en términos de materia seca), el proceso para purificar el concentrado a un producto comercial de SO 99 (es decir, con un contenido de óxido de escandio de ≥ 99 % en peso) se vuelve significativamente más complicado, las pérdidas secundarias de escandio mientras se purifica junto con los relaves de repurificación ascienden al 30 % y más, y los costos operativos para la repurificación exceden los 300 USD/kg de SO 99 como se muestra más abajo en la Tabla 1.

Tabla 1

Ejemplo n.º	Contenido de Sc_2O_3 en el concentrado, % en peso (en términos de materia seca)	Costo de repurificación, USD/kg de SO 99	Pérdidas de Sc_2O_3 , % (del contenido inicial en el concentrado)	Número de etapas de repurificación
1	10	450	40	5
2	50	180	10	3

Cuando se usa un concentrado escaso ($\text{Sc}_2\text{O}_3 < 15\%$ en peso), será necesario aumentar el número de etapas para disolver el concentrado en ácido sulfúrico y precipitar nuevamente el escandio con ácido sulfúrico fuerte para lograr la pureza requerida de óxido de escandio. Cada etapa adicional del proceso es una fuente de pérdidas secundarias de escandio con relaves y encarece considerablemente el proceso.

Con un contenido de $\text{TiO}_2 > 3$ % en peso, no puede obtenerse ningún concentrado con la pureza requerida por lo que será necesario disolver nuevamente la sal doble en ácido sulfúrico y precipitar nuevamente sulfato de sodio. Esto resulta en aumento de las pérdidas y un proceso más caro, como se muestra más abajo en la Tabla 2.

Tabla 2

Ejemplo n.º	Contenido de Sc_2O_3 en el concentrado, % en peso (en términos de materia seca)	Sc_2O_3 : TiO_2	Costo de repurificación, USD/kg de SO 99	Pérdidas de Sc_2O_3 , % (del contenido inicial en el concentrado)	Número de etapas de repurificación	TiO_2 en OC 99, % en peso.
3	30	5	400	30	4	> 0,1
4	30	10	250	10	3	≤ 0,05
5	15	5	350	20	3	≤ 0,1
6	10	2	500	40	5	> 0,15

Con un contenido de ZrO_2 en el concentrado que no exceda el 15 % en peso, puede usarse un proceso simple y de bajo costo para producir óxido de escandio puro a partir del mismo con un contenido de Sc_2O_3 de ≥ 99 % en peso (en el producto calcinado) durante una repurificación adicional. Con un contenido de ZrO_2 > 15 % en peso, no puede obtenerse ningún concentrado con la pureza requerida por lo que será necesario disolver nuevamente la sal doble en ácido sulfúrico y precipitar nuevamente sulfato de sodio. Esto resulta en aumento de las pérdidas y un proceso más caro, como se muestra más abajo en la Tabla 3.

Tabla 3

Ejemplo n.º	Contenido de Sc_2O_3 en el concentrado, % en peso (en términos de materia seca)	Sc_2O_3 : ZrO_2	Costo de repurificación, USD/kg de SO 99	Pérdidas de Sc_2O_3 , % (del contenido inicial en el concentrado)	Número de etapas de repurificación	ZrO_2 en OC 99, % en peso
7	20	0,5	280	30	3	≥ 0,5
8	20	1,5	550	10	5	< 0,2
9	15	1	350	20	3	0,3
10	10	1,5	650	50	5	≥ 0,5

El procedimiento para producir un concentrado de escandio a partir de lodo rojo se ilustra con los siguientes ejemplos.

La lixiviación por carbonización del escandio se lleva a cabo mediante el uso de una pulpa industrial del lodo rojo de origen con la siguiente composición química promedio:

fase sólida, % en peso: 41,0 $\text{Fe}_2\text{O}_{3\text{total}}$; 13,0 Al_2O_3 ; 7,5 CaO; 13,0 SiO_2 ; 4,50 TiO_2 ; 5,5 Na_2O ; 0,0140 Sc_2O_3 ; 0,14 ZrO_2 ;
 fase líquida, g/dm³: 5,5 $\text{Na}_2\text{O}_{\text{total}}$; 3,0 Al_2O_3 ; pH 12,5; la relación de líquido a sólido en la pulpa es en promedio de 3,0 (en peso).

Ejemplo 1

En un aparato de carbonización ($V_{\text{efectivo}} = 30,0 \text{ m}^3$) que tiene un burbujeador de gas, un registro de vapor y un mezclador, se lixivió escandio a partir del lodo rojo en una relación de líquido a sólido de al menos 4 mediante el uso de una solución de bicarbonato de sodio, con un contenido de NaHCO_3 en la pulpa = $80 \pm 110 \text{ g/dm}^3$, un contenido de $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 45 \pm 60 \text{ g/dm}^3$ y a una temperatura = $80 \pm 85^\circ\text{C}$. La duración total del proceso de lixiviación fue de 3 horas, en donde antes de la lixiviación, la pulpa de lodo se gaseó con una mezcla de aire y gas que contenía 97-99 % (en volumen) de CO_2 a una temperatura de pulpa de $35\text{-}45^\circ\text{C}$.

Una vez que se completó el proceso de lixiviación general del escandio, la pulpa de lodo carbonizado se filtró y la solución primaria resultante que contenía SC con la siguiente composición química, g/dm³: 65,0 $\text{Na}_2\text{O}_{\text{total}}$; 97,0 NaHCO_3 ; 50,0 Na_2CO_3 ; 0,007 Al_2O_3 ; 0,012 Sc_2O_3 ; 0,140 TiO_2 ; 0,180 ZrO_2 ; 0,020 Fe_2O_3 ; se suministró pH 8,8-9,2 a la etapa de extracción y concentración por sorción de escandio (véase el Ejemplo 2).

La Tabla 4 muestra los resultados experimentales de la lixiviación por carbonización del lodo rojo y la extracción de escandio en una solución de acuerdo con los parámetros de la invención reivindicada y también se va más allá de los parámetros óptimos.

Las condiciones óptimas para la lixiviación por carbonización del óxido de escandio a partir del lodo rojo (1-4) son las siguientes: relación de líquido a sólido de al menos 4, concentración de hidrogenocarbonato de sodio de NaHCO_3 y concentración de sodio de Na_2CO_3 en la fase líquida de la pulpa del lodo, respectivamente, de $80 \pm 110 \text{ g/dm}^3$ y $45 \pm 60 \text{ g/dm}^3$, duración de 3 horas, temperatura de proceso de $80\text{-}85^\circ\text{C}$.

Bajo estas condiciones, se logró un aumento considerable de $\sim 4,0 \div 9,0$ % en la extracción de Sc_2O_3 a partir del lodo rojo en comparación con el prototipo (a partir del contenido inicial de Sc_2O_3).

5 Más abajo de los parámetros óptimos (5-10), no se presenta ningún efecto positivo consistente en la extracción de Sc_2O_3 a partir del lodo rojo, es decir, es menor que el del prototipo (5, 6, 8, 9 y 10) o comparable al prototipo (7).

Cuando se exceden los parámetros óptimos (11-12), a pesar de un determinado aumento en la extracción de Sc_2O_3 a $30,1 \div 30,5$ %, el proceso no es conveniente porque la concentración de $\text{Na}_2\text{O}_{\text{total}}$ debe aumentarse considerablemente a 70 g/dm^3 , lo que resultará en características de sorción deterioradas.

10

Tabla 4

Resultados experimentales de la extracción de escandio bajo condiciones óptimas de lixiviación por carbonización de lodo rojo, en igualdad de condiciones (véase el texto)					
Experimento n.º	Parámetros de lixiviación				Extracción de Sc_2O_3 , %
	$\frac{\text{NaHCO}_3}{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ concentración, g/dm^3	Relación de líquido a sólido en la pulpa	Temperatura de lixiviación	Tiempo de lixiviación, horas	
De acuerdo con el prototipo					21,0
Límites óptimos de parámetros					
1	$\frac{80}{60}$	4,0	80	3,0	25,0
2	$\frac{95}{50}$	4,5	85	3,0	28,0
3	$\frac{110}{45}$	4,5	80	3,0	28,0
4	$\frac{100}{50}$	5,0	85	3,0	30,0
Más allá de los límites óptimos de los parámetros					
5	$\frac{105}{35}$	4,0	80	3,0	19,0
6	$\frac{110}{45}$	3,5	85	3,0	20,0
7	$\frac{100}{50}$	4,5	80	2,0	22,0
8	$\frac{100}{50}$	4,0	80	1,0	18,0
Experimento n.º	Parámetros de lixiviación				Extracción de Sc_2O_3 , %
	$\frac{\text{NaHCO}_3}{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ concentración, g/dm^3	Relación de líquido a sólido en la pulpa	Temperatura de lixiviación	Tiempo de lixiviación, horas	
9	$\frac{110}{45}$	4,5	70	3,0	10,0
10	$\frac{110}{45}$	4,5	60	3,0	5,5
11	$\frac{100}{50}$	4,5	80	6,0	30,1
12	$\frac{135}{50}$	4,0	85	3,0	30,5

Ejemplo 2

Se produjo una solución que contenía Sc en la primera etapa bajo las condiciones óptimas descritas en el Ejemplo 1.

- 5 En la segunda etapa, se sorbió escandio a partir de una solución que contenía g/dm³: 65,0 de Na₂O_{total}; 97,0 de NaHCO₃; 50,0 de Na₂CO₃; 0,007 de Al₂O₃; 0,012 de Sc₂O₃; 0,140 de TiO₂; 0,180 de ZrO₂; 0,020 de Fe₂O₃; pH 8,8-9 en un intercambiador de iones que contiene fósforo Lewatit TP-260.

Otras condiciones de igualdad son:

- 10 - modo óptimo de lixiviación por carbonización con óxido de escandio del lodo rojo;
 - condiciones de desorción de escandio: solución de elución - 320-350 g/dm³ de Na₂CO₃, velocidad de alimentación lineal de la solución a través de una capa de resina - 0,25-0,3 m/hora, temperatura - 40-45 °C; (véase Tabla 3);
 15 - las condiciones de precipitación del concentrado de Ti-Zr son las siguientes: t = 70-80 °C, pH-10,0÷10,5, τ = 1,0÷1,5 horas (véase Tabla 4);
 - condiciones de precipitación del concentrado Sc: pH = 12,0÷12,5, t = 70-80 °C, τ = 0,5÷1,0 hora.

20 La Tabla 5 muestra los resultados experimentales de la extracción por sorción, en donde la velocidad de alimentación lineal de una solución madre a través de una capa de resina y su temperatura, el contenido de Sc₂O₃ en el concentrado y el rendimiento de este último están de acuerdo con los parámetros de la invención reivindicada y también más allá de los límites óptimos de los parámetros.

De acuerdo con la Tabla 5, las condiciones óptimas de sorción de escandio a partir de una solución madre son las siguientes:

- 25 - velocidad de alimentación lineal de una solución madre que contiene Sc: 1,0÷2,0 m/hora;
 - temperatura de proceso: 70-80 °C.

30 Al mismo tiempo, el contenido de Sc₂O₃ en un concentrado primario es ~25,0-60,0 % con extracción de Sc₂O₃ que es de -29,5 g contra ~20,7 g de Sc₂O₃/t de lodo rojo (seco) de acuerdo con el prototipo, es decir, 1,4 menos de media que en la invención reivindicada.

35 Más abajo de los parámetros óptimos de sorción en relación con la temperatura del proceso (5 y 6), la extracción de óxido de escandio de principio a fin en un producto final (concentrado) es 17,1÷18,5 %, que es menor que de acuerdo con el prototipo en una tasa de alimentación lineal más baja de la solución a través de una capa de resina (7 y 8), la extracción de óxido de escandio de principio a fin en un producto final (concentrado) es 29,7÷29,9 %, que es mayor que de acuerdo con el prototipo, pero estas velocidades de sorción no son convenientes para llevar a cabo el proceso debido a una ampliación significativa del equipo de sorción.

40 Cuando se exceden los parámetros óptimos de sorción relacionados con la velocidad de alimentación lineal de la solución a través de una capa de resina o la temperatura del proceso (9 y 10), la extracción de principio a fin de óxido de escandio en un concentrado es significativamente menor (9) o superior (10) que, de acuerdo con el prototipo, es el contenido de óxido de escandio en un producto final (concentrado) del 59,9 % frente al 27,0 % de acuerdo con el prototipo.

Tabla 5

Resultados experimentales de la sorción de escandio a partir de una solución de carbonato mediante el uso de Lewatit TP-260 bajo condiciones óptimas, al ser todas las demás condiciones iguales (véase el texto)					
Experimento n.º	Parámetros del proceso		Característica del concentrado de escandio		Extracción de Sc_2O_3 , %
	Velocidad lineal de la solución, m/h	Temperatura, °C	Contenido de Sc_2O_3 , %	Rendimiento del concentrado, g/t de lodo rojo	
De acuerdo con el prototipo			27,0	108,9	20,7
Límites óptimos de parámetros					
1	1,0	70	55,0	73,8	29,0
2	1,5	80	45,5	88,6	28,8
3	2,0	75	25,7	155,3	28,0
4	1,0	80	59,8	69,1	29,5
Más allá de los límites óptimos de los parámetros					
5	1,5	40	23,5	101,9	17,1
6	1,5	50	26,0	99,6	18,5
7	0,25	70	60,5	69,2	29,9
8	0,50	80	60,2	69,1	29,7
9	4,5	80	20,5	86,7	12,7
Experimento n.º	Parámetros del proceso		Característica del concentrado de escandio		Extracción de Sc_2O_3 , %
	Velocidad lineal de la solución, m/h	Temperatura, °C	Contenido de Sc_2O_3 , %	Rendimiento del concentrado, g/t de lodo rojo	
10	1,5	90	59,9	69,6	29,8

Ejemplo 3

Se produjo una solución que contenía SC, bajo las condiciones óptimas descritas en el Ejemplo 1 y se sorbió escandio a partir de dicha solución en un intercambiador de iones Lewatit TP-260 bajo las condiciones óptimas descritas en el Ejemplo 2.

La Tabla 6 muestra los resultados experimentales de la desorción de escandio a partir de la fase del intercambiador de iones Lewatit TP-260 mediante el uso de una solución de elución que contiene Na_2CO_3 bajo condiciones de contraflujo y con los siguientes parámetros de proceso: de alimentación lineal de la solución de desorción a través de una capa intercambiadora de iones y su temperatura está bajo condiciones concentración de Na_2CO_3 en la solución de desorción, velocidad óptimas de acuerdo con los parámetros de la invención reivindicada y también más allá de los límites de los parámetros óptimos.

Tabla 6

Resultados experimentales de la desorción de escandio mediante el uso de una solución de carbonato bajo condiciones óptimas, al ser todas las demás condiciones iguales (véase el texto)					
Experimento n.º	Parámetros del proceso			Concentración de Sc ₂ O ₃ en eluato, g/dm ³	Extracción de Sc ₂ O ₃ en el eluato, %
	Velocidad lineal de la solución, m/h	Concentración Na ₂ CO ₃ en solución, g/dm ³	Temperatura, °C		
Límites óptimos de parámetros					
1	0,3	320	40	0,53	98,5
2	0,25	350	40	0,79	99,5
3	0,25	340	40	0,73	99,0
4	0,3	340	45	0,75	99,2
5	0,3	350	45	0,80	99,8
Experimento n.º	Parámetros del proceso			Concentración de Sc ₂ O ₃ en eluato, g/dm ³	Extracción de Sc ₂ O ₃ en el eluato, %
	Velocidad lineal de la solución, m/h	Concentración Na ₂ CO ₃ en solución, g/dm ³	Temperatura, °C		
Más allá de los límites óptimos de los parámetros					
6	0,25	300	45	0,50	97,0
7	0,25	250	45	0,27	90,0
8	0,25	200	45	0,07	46,0
9	0,25	150	45	0,01	25,0
10	1,0	350	45	0,23	86,0
11	0,3	350	60	0,81	99,9
12	0,3	340	30	0,79	99,5

Condiciones óptimas de desorción de escandio:

- la velocidad lineal de la solución de elución ($320\text{--}350 \text{ g/dm}^3$ de Na_2CO_3) es $0,25\text{--}0,30$ m/hora;
- la concentración de Na_2CO_3 en la solución es $320\text{--}350 \text{ g/dm}^3$;
- la temperatura del eluato es de $40\text{--}45$ °C, en donde a temperaturas más altas, la solución se concentra por evaporación, su concentración aumenta y, como consecuencia, la solución cristaliza, y a temperaturas más bajas, la solución saturada es inestable, lo que también resulta en su cristalización de modo que el proceso se vuelve impracticable.

Más abajo de los límites de los parámetros óptimos (6, 7, 8 y 9), la concentración de escandio en el eluato resultante se vuelve significativamente menor y su extracción en eluato desciende a $\leq 90,0$ % (7, 8 y 9), una tasa de extracción mínimamente aceptable de un componente valioso por desorción. A una temperatura más baja del eluato (12), el proceso de desorción se vuelve impracticable debido al riesgo de cristalización de la solución de desorción.

Cuando se exceden los límites óptimos en relación con la tasa lineal de la solución de elución (10), tanto la concentración de Sc_2O_3 en el eluato como la tasa de extracción en el eluato de < 90 % también son insuficientes, lo que ahora se asocia con una carga específica excesivamente alta en términos de la solución de elución, que conduce en primer lugar a una menor concentración de Sc_2O_3 en el eluato debido a un mayor volumen de la solución de elución y también a una primera línea difusa del proceso de desorción. A una temperatura de eluato más alta (11), el proceso de desorción se vuelve impracticable debido al riesgo de cristalización de la solución de desorción debido a la evaporación.

Ejemplo 4

Se produjo una solución que contenía SC como se describe en el Ejemplo 1, se sorbió escandio con un intercambiador de iones Lewatit TP-260 bajo las condiciones óptimas descritas en el Ejemplo 2, y se desorbió el escandio a partir de la fase del intercambiador de iones con una solución de carbonato bajo las condiciones óptimas descritas en el Ejemplo 3.

Después de la desorción, el eluato resultante que contenía, g/dm^3 : $0,35$ de TiO_2 , $0,17$ de ZrO_2 y $0,78$ de Sc_2O_3 se purificó en bruto purificado de elementos de impureza (Ti, Zr) concomitantes con escandio para obtener además un concentrado de escandio con un alto contenido de Sc_2O_3 como producto final.

La Tabla 7 muestra los resultados experimentales de la purificación de un eluato que contiene Sc bajo condiciones óptimas de acuerdo con la presente invención, así como más allá de los límites de parámetros óptimos.

Las condiciones óptimas de precipitación de un concentrado de Ti-Zr (1-5) son:

- temperatura = 70÷80 °C;
- pH = 10,0÷10,5;
- duración de 1÷1,5 horas.

Como resultado, se logra un factor de purificación máximo, es decir, una relación de una concentración de escandio en el eluato que se purifica a una concentración total de componentes de impureza (Ti+Zr) de 14÷19,5 frente a 1,5 en el eluato de reserva.

Tabla 7

Resultados experimentales de la purificación de un eluato que contiene Sc de componentes de impureza (titanio y circonio) bajo condiciones óptimas, al ser todas las demás condiciones iguales (véase el texto)									
Experimento n.º	Parámetros del proceso			Concentración de componentes, g/dm ³			Relación MeO ₂ : Sc ₂ O ₃		Factor*) de purificación
	t, °C	pH	t, hora	TiO ₂	ZrO ₂	Sc ₂ O ₃	Sc ₂ O ₃ : TiO ₂	Sc ₂ O ₃ : ZrO ₂	
Eluato de reserva				0,35	0,17	0,78	2,23	4,59	1,5
1	80	10,0	1,0	0,015	0,04	0,778	51,9	19,45	14,15
2	75	10,5	1,0	0,005	0,035	0,775	155,0	22,14	19,38
Experimento n.º	Parámetros del proceso			Concentración de componentes, g/dm ³			Relación MeO ₂ : Sc ₂ O ₃		Factor*) de purificación
	t, °C	pH	t, hora	TiO ₂	ZrO ₂	Sc ₂ O ₃	Sc ₂ O ₃ : TiO ₂	Sc ₂ O ₃ : ZrO ₂	
3	70	10,0	1,5	0,018	0,043	0,779	43,28	18,12	12,73
4	70	10,3	1,5	0,014	0,039	0,774	55,29	19,85	14,60
5	75	10,2	1,0	0,014	0,037	0,776	55,43	20,97	15,22
Más allá de los límites óptimos de los parámetros									
6	60	10,5	1,0	0,09	0,14	0,779	8,66	5,56	3,39
7	80	8,5	1,5	0,32	0,17	0,78	2,44	4,59	1,59
8	80	9,0	1,5	0,28	0,17	0,78	2,79	4,59	1,73
9	80	9,5	1,5	0,30	0,17	0,78	2,60	4,59	1,66
10	75	10,5	3,0	0,013	0,031	0,773	59,46	25,94	17,57
11	80	10,0	0,5	0,014	0,13	0,772	55,14	5,94	5,36
12	95	10,5	1,5	0,013	0,032	0,70	53,85	21,88	15,56
*) Factor de purificación - una relación de la concentración de escandio en el eluato a una concentración total de componentes de impurezas (Ti+Zr)									

Más abajo de los límites de los parámetros óptimos (6, 7, 8, 9 y 11), la purificación del eluato que contiene Sc de componentes de impurezas (Ti, Zr) es ineficaz con el factor de purificación de ~ 1,6÷5,4 para que se produzca adicionalmente un producto final (concentrado) con un bajo contenido de Sc₂O₃.

Cuando el proceso de purificación del eluato que contiene Sc excede un límite óptimo en términos de duración (10), aunque se logra un factor de purificación más alto de 17,57, no da como resultado una eficiencia de purificación significativa y está dentro del intervalo de 14÷19,5 óptimo para el proceso para que solo se produzca un consumo excesivo de energía. Cuando se purifica a valores de parámetro más altos: t = 95 °C, pH = 10,5 y duración de 1,5 horas, se logra un factor de purificación de 15,56, sin embargo, con pérdidas significativas de escandio: la concentración de Sc₂O₃ en el eluato desciende de c 0,78 a 0,70 g/dm³ o en un 10,3 %.

Ejemplo 5

Se obtuvo una solución que contenía SC a partir de lodo rojo bajo las condiciones óptimas descritas en el Ejemplo 1, la sorción y desorción del escandio se realizó bajo las condiciones óptimas descritas en los Ejemplos 2 y 3, respectivamente, y el eluato resultante que contenía Sc se purificó de los componentes de impureza bajo las condiciones óptimas descritas en el Ejemplo 4.

El eluato que contiene Sc purificado resultante que contiene, g/dm³: 0,014 de TiO₂, 0,036 de ZrO₂ y 0,773 de Sc₂O₃, pH de 10,5 se usó adicionalmente para precipitar un concentrado de escandio primario.

La Tabla 8 muestra los resultados experimentales de la precipitación de escandio (producción de concentrado como producto final) a valores óptimos de pH, temperatura y duración, así como más allá de los límites óptimos de los parámetros.

Tabla 8

Resultados experimentales de la precipitación de escandio a partir del eluato purificado, al ser todas las demás condiciones iguales (véase el texto)						
Experimento n.º	Parámetros del proceso			Característica del concentrado de escandio		Extracción de Sc_2O_3 en el concentrado, %
	pH	t, °C	Duración, horas	Contenido de Sc_2O_3 , % en peso	Rendimiento del concentrado, g/t de lodo rojo	
De acuerdo con el prototipo				27,0	108,9	20,7
Límites óptimos de parámetros						
1	12,5	75	0,5	35,0	115,6	28,9
2	12,0	80	1,0	60,3	65,0	28,0
3	12,5	80	0,5	25,8	157,4	29,0
4	12,5	75	1,0	45,0	91,8	29,1
Más allá de los límites óptimos de los parámetros						
5	12,0	60	1,0	34,3	79,2	19,4
6	11,0	80	1,0	23,6	57,5	9,7
7	11,5	80	1,0	32,3	77,2	17,8
8	12,5	90	0,5	25,0	164,1	29,3
Experimento n.º	Parámetros del proceso			Característica del concentrado de escandio		Extracción de Sc_2O_3 en el concentrado, %
	pH	t, °C	Duración, horas	Contenido de Sc_2O_3 , % en peso	Rendimiento del concentrado, g/t de lodo rojo	
9	12,5	95	1,0	23,5	175,7	29,5
10	12,0	75	3,5	47,0	85,2	28,6

Las condiciones óptimas de producción de un concentrado de escandio primario son:

- temperatura 70÷80 °C;
- pH 12,0÷12,5;
- duración del proceso de 0,5÷1,0 hora.

Como resultado, se logran las siguientes cifras de producción: el contenido de Sc_2O_3 en el concentrado resultante es en promedio 25,0÷60,0 % con la tasa de extracción de 28,0÷29,1 % contra 27,0 % y 20,7 % de acuerdo con el prototipo.

Aunque un alto contenido de Sc_2O_3 de 23,6,0÷34,3 % en el concentrado que excede en promedio de acuerdo con el prototipo (27,0 %) se logra más abajo de los límites óptimos de los parámetros de pH y la temperatura de proceso (5, 6 y 7), la extracción de principio a fin a partir del lodo rojo de 15,6 % es menor que la tasa de extracción del 20,7 % de acuerdo con el prototipo.

Cuando el proceso se realiza bajo condiciones óptimas pero su duración es de 3,5 horas (10), el contenido de Sc_2O_3 en el concentrado resultante es del 47,0 % con la tasa de extracción del 28,6 %, es decir, dentro de los límites de las condiciones óptimas del proceso (contenido de Sc_2O_3 de 25,0-60,0 % con una tasa de extracción de 28,0-29,1 %) para que solo se produzca un consumo excesivo de energía.

Cuando el proceso se realiza a un pH óptimo, pero a una temperatura elevada de 90-95 °C y durante 0,5-1,0 horas (8 y 9), el contenido de Sc_2O_3 en el concentrado desciende al 23,5 % (9).

Por lo tanto, el procedimiento propuesto para producir un concentrado que contiene escandio permite lograr una concentración máxima de escandio en el concentrado mientras se procesa el lodo rojo.

Otro objeto de la invención propuesta es proporcionar óxido de escandio con una pureza máximamente alta y costos mínimos.

Para lograr este objetivo, se propone un procedimiento para producir óxido de escandio, que comprende disolver un concentrado que contiene escandio en ácido sulfúrico, eliminar un precipitado insoluble en ácido, llevar la concentración de ácido sulfúrico en el filtrado a 540-600 g/dm³, precipitar el escandio en presencia de un compuesto de cloruro de amonio a 50-70 °C mientras se mantiene durante 1-2 horas con agitación, filtrar, lavar con etanol en una relación de volumen de 1 - 10÷11, secar y calcinado para producir un escandio precipitado de óxido.

Una vez eliminado el precipitado insoluble en ácido, el escandio a partir del filtrado se precipita con sulfato de sodio en forma de una sal doble de sodio y sulfato de escandio, se filtra, el precipitado resultante se lava con una solución de sulfato de sodio, la sal doble se disuelve en agua y se precipita hidróxido de escandio con sosa cáustica, luego la

torta se filtra, se lava y se añade a una solución de ácido oxálico para obtener oxalato de escandio mediante el uso de ácido oxálico, se filtra y se lava con agua. Para producir óxido de escandio con una pureza de ≥ 99 % en peso, el oxalato de escandio se calcina a una temperatura no inferior a $650\text{ }^{\circ}\text{C}$.

La principal diferencia con el prototipo es la precipitación de escandio en forma de sulfato de sodio y escandio de doble sal y la reprecipitación de escandio en forma de hidróxido mediante el uso de álcali cáustico. Mediante el procedimiento propuesto para producir un concentrado que contiene escandio, es posible optimizar el procedimiento para extraer óxido de escandio a partir del concentrado resultante de una determinada composición. El prototipo usa un concentrado escaso de escandio con un contenido de Sc_2O_3 de aproximadamente 2 % en peso y por esta razón se usan varios patrones de repurificación de múltiples etapas muy complicados. En particular, se proporciona un procedimiento operativo mediante el uso de un ácido sulfúrico fuerte, lo que hace que los requisitos sean más estrictos. A diferencia del prototipo, se propone el uso de sulfato de sodio poco agresivo como precipitante (es decir, el equipo no es resistente a los ácidos, las condiciones de trabajo son mejores y puede reciclarse) y la sal doble resultante de sulfato de sodio y escandio es altamente selectiva con respecto a las impurezas restantes. Se proporcionan más abajo los ejemplos de la operación y los modos de repurificación:

Precipitar con sal doble de sulfato de sodio

Se añadió sulfato de sodio seco (Na_2SO_4) a un filtrado que contenía $30 \pm 5\text{ g/dm}^3$ de Sc_2O_3 para lograr una concentración de $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 250 \pm 30\text{ g/dm}^3$. La sal doble se sintetizó a $70\text{--}80\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante al menos 1 hora y luego se enfrió a temperatura ambiente en la que la solubilidad de la sal doble se vuelve menor.

Filtrado y lavado

El precipitado resultante se filtró a temperatura ambiente y luego el precipitado se lavó con una solución de sulfato de sodio a una concentración de Na_2SO_4 de $\sim 250 \pm 30\text{ g/dm}^3$. El consumo de solución de lavado fue de 50 cm^3 por 100 gramos del precipitado cristalino (es decir, en una relación de 1:2 en peso), la temperatura de lavado fue de $22 \pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Disolver la sal doble

La sal doble se disolvió con agua destilada a $80 \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ para obtener la concentración de Sc_2O_3 en la solución de $\sim 20\text{--}25\text{ g/dm}^3$.

Precipitación de hidróxido de escandio

Se precipitó hidróxido de escandio mediante el uso de una solución concentrada (45 %) de NaOH a temperatura ambiente. El precipitado resultante se lavó con agua destilada a temperatura ambiente. El consumo de agua fue de 50 cm^3 de la solución por 100 gramos de Sc_2O_3 (es decir, en una relación de 1:2 en peso).

Que produjo oxalato de escandio

El hidróxido de escandio se convirtió en oxalato de escandio al tratar el precipitado con una solución de ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) a una concentración de 100 g/dm^3 a $70\text{--}80\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Filtrado y lavado de oxalato de escandio

El oxalato de escandio resultante se filtró a temperatura ambiente. El precipitado se lavó con agua destilada en una relación de 1:1 (en peso) a temperatura ambiente.

El procedimiento para producir un Sc_2O_3 se ilustra mediante el siguiente ejemplo.

50 g de un concentrado que contiene escandio con la siguiente composición, % en peso: Sc_2O_3 - 52,1; TiO_2 - 0,95; Fe_2O_3 - 1,7; ZrO_2 - 2,6; Na_2O - 3,2; CaO - 2,1; se proporcionó Si - 0,4; pulpificada en 840 dm^3 de agua, se añadieron 27 cm^3 de ácido sulfúrico al 94 % y se disolvieron a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Se eliminó un precipitado insoluble en ácido a partir de la solución y la concentración de sulfato de sodio en el filtrado se ajustó a $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 250 \pm 30\text{ g/dm}^3$. La pulpa resultante que comprende una sal doble de escandio y una fase líquida se mantuvo mientras se agitaba a $70\text{--}80\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 1 hora. Luego se filtraron 108,5 g de cristales de sal doble de escandio, se lavaron por filtración 200 dm^3 de una solución de sulfato de sodio con una concentración de Na_2SO_4 de 250 g/dm^3 a temperatura ambiente ($22 \pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$). Los cristales de sal doble de escandio resultantes, lavados de humedad intersticial que contenían impurezas concomitantes, se disolvieron en 1032 dm^3 de agua a $80 \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Se añadió una solución al 45 % de NaOH a la solución resultante que contenía escandio y se precipitó hidróxido de escandio a temperatura ambiente y el pH de la solución de $6,5\text{--}7,0$. El hidróxido de escandio precipitado se separó a partir de la solución madre precipitante por filtración, el hidróxido cuyo peso es 203 g se lavó por filtración con 100 dm^3 de agua y luego se añadió a 550 dm^3 de una solución de ácido oxálico con una concentración de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ de 100 g/dm^3 . La pulpa resultante que comprende una fase líquida y oxalato de escandio se mantuvo a $70\text{--}80\text{ }^{\circ}\text{C}$, luego se filtró, el oxalato de escandio se lavó con

agua, se secó a 120 °C durante 2 horas hasta obtener un peso constante y se calcinó a 850 °C durante 1 hora. Se obtuvo óxido de escandio con una pureza del 99,5 % y un rendimiento del 98,3 %. Las pérdidas de escandio ascendieron al 1,7 %.

- 5 Por lo tanto, el procedimiento propuesto para producir óxido de escandio permite lograr un grado máximo de pureza a un costo mínimo.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir un concentrado que contiene escandio a partir de un lodo rojo, dicho procedimiento comprende filtrar el lodo rojo a partir de una fase líquida, repulpar una torta de lodo rojo con una solución recirculada de bicarbonato de sodio, gasificar la solución con dióxido de carbono hasta alcanzar un pH de ≤ 9 , lixiviar el lodo rojo con una solución de bicarbonato de sodio, filtrar y lavar la torta de lodo rojo con agua en un filtro, sorber del escandio a partir del filtrado en un intercambiador de iones fosfato, luego de lo cual la solución recirculada se recicla para repulpar la torta de lodo rojo, desorber el escandio a partir del intercambiador de iones fosfato con una solución de sosa fuerte a alta temperatura para obtener un decapante rico en escandio, y al menos una etapa de hidrólisis de decapante para obtener un concentrado que contiene escandio en la segunda etapa, **caracterizada porque** la lixiviación por carbonización del lodo rojo se lleva a cabo al menos en una sola etapa mediante el uso de una solución con una mezcla de carbonato y bicarbonato de sodio, el escandio se sorbe de la solución que contiene escandio obtenida en un intercambiador de iones que contiene fósforo, el escandio se desorbe de una fase orgánica del intercambiador de iones mediante el uso de una solución de carbonato de sodio para obtener escandio regenerado comercial a partir del cual se precipita un concentrado de escandio, en donde el contenido de Sc_2O_3 en el mismo es de al menos 15 % en peso (en términos de materia seca), el contenido de TiO_2 es no más del 3 % en peso (en términos de materia seca), el contenido de ZrO_2 es no más del 15 % en peso (en términos de materia seca), y en donde el escandio en el concentrado está en forma de una mezcla de hidróxido $\text{Sc}(\text{OH})_3$ con sal básica $\text{ScOHCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.
2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el lodo rojo se lixivia por carbonización a una temperatura de 60-100 °C, preferentemente 80-85 °C.
3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la concentración de $\text{Na}_2\text{O}_{\text{total}}$ en una solución con una mezcla de carbonato y bicarbonato de sodio es $\geq 60 \text{ g/dm}^3$, preferentemente 65-75 g/dm^3 , en donde el bicarbonato de Na_2O equivale al 50-100 % del $\text{Na}_2\text{O}_{\text{total}}$.
4. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el escandio se sorbe a partir de la solución que contiene escandio obtenida en un intercambiador de iones que contiene fósforo a una temperatura de 40-100 °C.
5. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el escandio se desorbe a partir de una fase orgánica del intercambiador de iones mediante el uso de una solución de carbonato de sodio con una concentración de Na_2CO_3 de 160 a 450 g/dm^3 a una temperatura de 20-80 °C.
6. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el concentrado que contiene escandio se precipita en dos etapas, en donde en la primera etapa, los componentes de impurezas se precipitan a un pH de 10,5-12,0 y una temperatura de 60-80 °C y se separan en la forma de un precipitado a partir de escandio regenerado comercial, y en la segunda etapa, el concentrado de escandio como tal se precipita a un pH de 12,5 a 13,5 y una temperatura de 70 a 80 °C.
7. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la solución resultante a partir de la lixiviación por carbonización del lodo rojo, una vez sorbido el escandio del mismo, se gasifica con una mezcla aire-gas que contiene CO_2 a 30-40 °C y se recicla para la lixiviación por carbonización de un nuevo lote del lodo rojo.
8. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la relación de peso entre Sc_2O_3 y TiO_2 en el concentrado se ajusta adicionalmente a al menos 5:1 (en peso).
9. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la relación de peso entre Sc_2O_3 y ZrO_2 en el concentrado se ajusta a al menos 1,5 (en peso).
10. Un procedimiento para producir un óxido de escandio de alta pureza, dicho procedimiento comprende disolver un concentrado que contiene escandio en ácido sulfúrico, eliminar un precipitado insoluble en ácido, precipitar el escandio, filtrar, lavar, secar y calcinar para obtener un precipitado de óxido de escandio, **caracterizado porque** el contenido de Sc_2O_3 en el concentrado que contiene escandio es de al menos 15 % en peso (en términos de materia seca), el contenido de TiO_2 es no más del 3 % en peso (en términos de materia seca), el contenido de ZrO_2 es no más del 15 % en peso (en términos de materia seca), y el escandio en el concentrado está en forma de una mezcla de hidróxido $\text{Sc}(\text{OH})_3$ con sal básica $\text{ScOHCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, en donde, una vez que se elimina el precipitado insoluble en ácido, el escandio a partir del filtrado se precipita con sulfato de sodio en forma de una sal doble de sulfato de sodio y escandio, se filtra, el precipitado obtenido se lava con una solución de sulfato de sodio, la sal doble se disuelve en agua y el hidróxido de escandio se precipita con sosa cáustica, luego la torta se filtra, se lava y se añade a una solución de ácido oxálico para convertir el escandio en oxalato de escandio mediante el uso de ácido oxálico, el oxalato de

escandio se filtra, se lava con agua y se calcina para producir óxido de escandio con una pureza de aproximadamente 99 % en peso.

- 5 11. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizado porque el** oxalato de escandio se calcina a una temperatura no inferior a 650 °C.

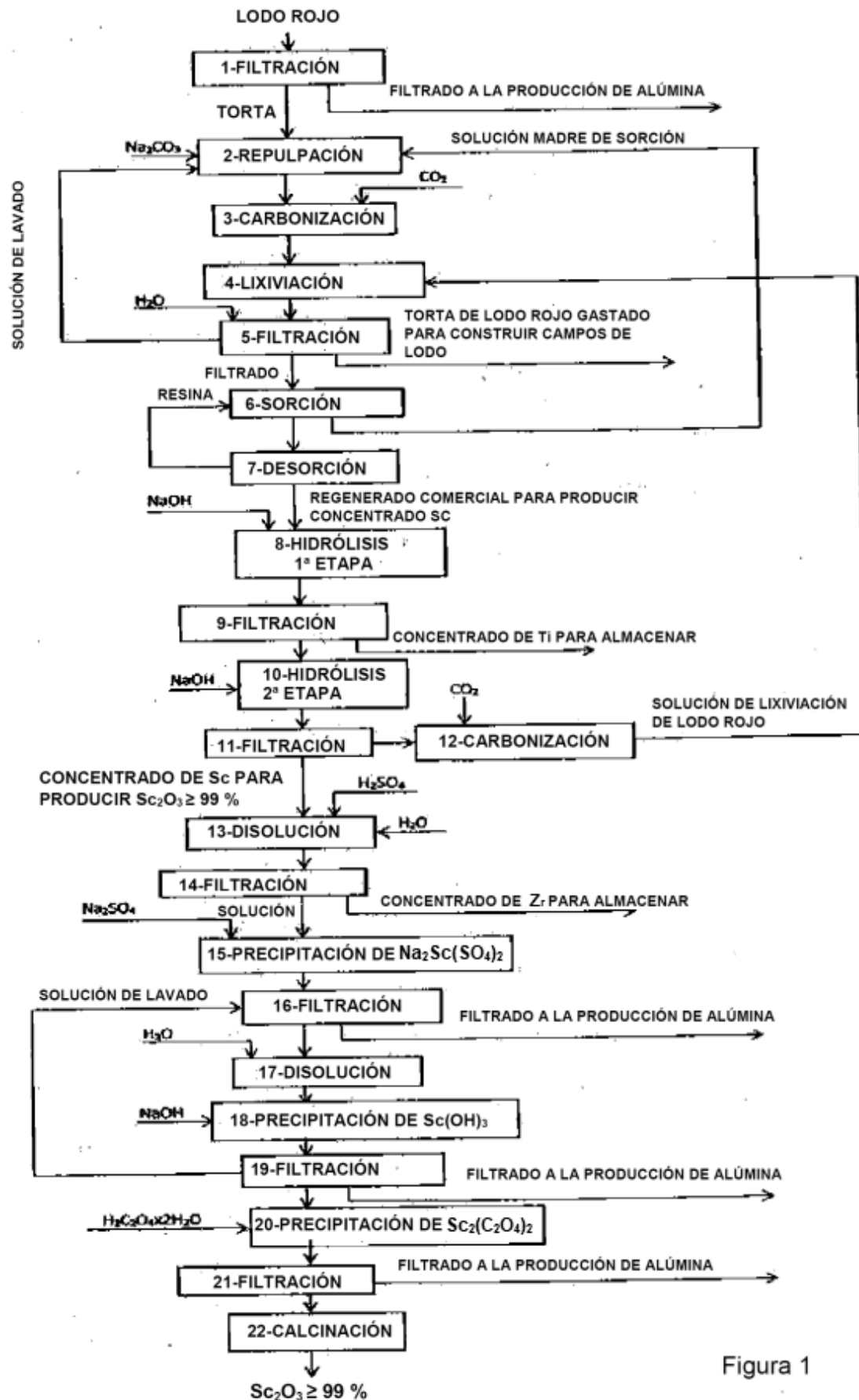


Figura 1