

2 Ej. No. 2



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA



TESIS MANCOMUNADA

EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUIMICA

LIXIVIACION A PRESION DE UN CAOLIN  
CON 4% DE ALUNITA UTILIZANDO  
ACIDO SULFURICO.

JESUS SALVADOR GONZALEZ FAJARDO  
NETZAHUALCOYOTL BRIFFAULT REYNA

INGENIERO QUIMICO METALURGICO

1984



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

# I N D I C E

	<u>PAGINA</u>
<u>INTRODUCCION</u> . . . . .	1
I. <u>FUNDAMENTOS</u> . . . . .	2
I. 1 Caracterización de caolines . . . . .	3
I. 2 Análisis térmico diferencial . . . . .	6
I. 3 Análisis termogravimétrico . . . . .	10
I. 4 Caracterización y composición de la alunita . . . . .	10
I. 4.1 Trabajos previos sobre la disociación térmica . . . . .	11
I. 5 Lixiviación . . . . .	12
I. 5.1 Reacciones sólido-líquido . . . . .	13
I. 5.2 Lixiviación con agitación . . . . .	14
I. 5.3 Lixiviación a presión . . . . .	14
II. <u>EXPERIMENTAL</u> . . . . .	16
II. 1 Caracterización de la arcilla caoli- nítica usada para lixiviar . . . . .	17
II. 2 Preparación del mineral (Molienda, calcinación) . . . . .	20
II. 2.1 Análisis químico de la arcilla calcinada . . . . .	22

III. <u>RESULTADOS Y CONCLUSIONES</u> . . . . .	23
III. 1 Lixiviación . . . . .	24
III. 1.1 Cantidad de ácido sulfú- rico requerido para la - lixiviación . . . . .	24
III. 1.2 Influencia de la cantidad- de ácido sulfúrico reque - rido para la lixiviación. .	29
III. 1.3 Influencia de la concen- tración de ácido sulfú - rico en la lixiviación . .	29
III. 1.4 Influencia del tiempo en la lixiviación . . . . .	29
III. 1.5 Influencia de la tempe- ratura de lixiviación . . .	30
III. 2 Obtención de cloruro de aluminio . .	47
III. 2.1 Calcinación del cloruro de aluminio . . . . .	47
III. 3 Conclusiones . . . . .	48
<u>RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS FUTURCS</u> . . . . .	49
<u>BIBLIOGRAFIA</u> . . . . .	51

## RESUMEN.

El objetivo de este trabajo fue estudiar la extracción de óxido de aluminio a partir de una mezcla de caolines procedentes de los estados de Veracruz, Hidalgo y Puebla mediante lixiviación con soluciones de ácido sulfúrico. La lixiviación fue llevada a cabo en un reactor provisto de agitación variable, manómetro, control de temperatura y una válvula de muestreo; este método de extracción de óxido de aluminio se propone para extraer alumina a partir de arcillas caoliniticas, mediante la obtención de óxido de aluminio burbujeando cloruro de hidrógeno en las soluciones obtenidas de sulfato de aluminio para precipitar tricloruro de aluminio hexahidratado que posteriormente es calcinado para descomponer el cloruro y regenerar el ácido clorhídrico.

Se determinaron los porcentajes de extracción de óxido de aluminio y óxido ferrico en el caolín a diferentes tiempos de residencia en el reactor (15, 30, 45, 60 y 120 minutos) y varias temperaturas (100, 120, 130 °C) variando la cantidad estequiométrica de ácido (100 y 125%) y concentración de las soluciones (15 y 25% en peso).

La etapa de lixiviación fue estudiada de una forma cuantitativa y la obtención del tricloruro de aluminio hexahidratado así como la obtención de alumina fueron estudiadas de una forma cualitativa.

Se lograron porcentajes de extracción de óxido de aluminio de hasta 98.03% contenida en el caolín, por otra parte se observó durante el trabajo que la solubilidad del óxido férrico es alta lográndose en algunos casos disolver prácticamente el total del óxido férrico contenido en el caolín.

Los porcentajes de extracción de óxido de aluminio durante -  
la lixiviación dieron resultados alentadores para la aplicación  
industrial del mismo.

## INTRODUCCION.

Entre los materiales naturales sustitutos de las bauxitas - para la obtención de alúmina, se pueden mencionar los siguientes: nefelinas, caolines con alto contenido de alúmina, alunita y ciertos esquistos carboníferos. De los materiales anteriores se sabe que en el país se encuentran yacimientos importantes de caolines, alunitas y nefelinas.

De lo anterior se concluye que para nuestro país es prioritario crear la tecnología adecuada para procesar los materiales mencionados o al menos si la tecnología existe, hacer las modificaciones necesarias a los procesos para adaptarlos a las condiciones locales.

El interés fundamental de este trabajo radica en estudiar - una técnica para la obtención de alúmina a partir de materias - primas nacionales.

CAPITULO I FUNDAMENTOS.

### I. 1 Caracterización de caolines.

El caolín es una arcilla en la que su principal componente es la caolinita, siendo plástico como todas las arcillas.

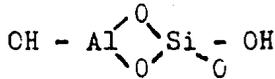
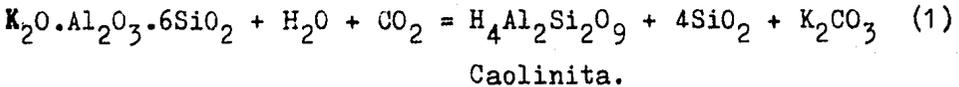
Mineralógicamente es un silicato hidratado de aluminio, siendo sus depósitos de dos tipos generales, residuales y sedimentarios, pero en ambos casos es un material de origen secundario, formado por la alteración de rocas preexistentes. Puede encontrarse en forma de estratos blandos, no consolidados, cubriendo totalmente el terreno: en forma de cuerpos sólidos bien compactos, o capas laminadas del tipo de pizarras. Los caolines comerciales se derivan principalmente de rocas riolíticas, la descomposición es debida al intemperismo seguido de la alteración-hidrotermal.

Los datos obtenidos por espectroscopias indican que hay tres minerales diferentes que tienen la composición  $H_4Al_2Si_2O_9$  y son caolinita, dickita y nacrita. Sus características físicas se parecen entre sí; la caolinita es la más común.

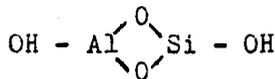
La caolinita, dickita y nacrita son siempre minerales secundarios, resultando de la acción de los procesos postvolcánicos, eólicos e hidrotermales sobre rocas que contienen feldespatos, nefelina, topacio, berilo, augita, escapolita y otros minerales que contienen aluminio. La caolinita puede ser también el resultado de la meteorización ordinaria; aparece en depósitos irregulares en pegmatitas caolinizadas, pórfidos granitos y gneises; se encuentra también en depósitos secundarios, como resultado del depósito y decantación bajo el agua; cuando se encuentra en estas circunstancias por lo general es muy puro. La caolinita es componente importante de arcillas y suelos. Los asociados

normales son feldespato, cuarzo, corindón y diásporo.

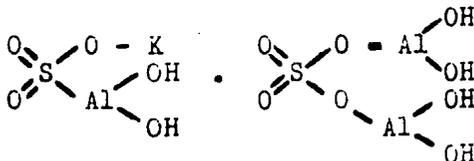
La riolita, roca ultra-básica (silico-aluminato de sodio y/o potasio hidratado) con fórmula general  $K_2Al_2(OH)_4 \cdot 6SiO_2$ , al alterarse por causas de origen hidrotermal o meteórico produce caolín. Si las corrientes hidrotermales se hallan acompañadas de dióxido de carbono y si contienen anhídrido sulfúrico, dan origen a las alunitas. La ecuación (1) muestra la alteración de la riolita por una corriente hidrotermal saturada de dióxido de carbono:



Caolinita.



Cuando las corrientes hidrotermales se hallan saturadas de anhídrido sulfúrico dan lugar a la formación de alunita con la siguiente fórmula general:



Frecuentemente este tipo de alteraciones son simultáneas ó sucesivas, en ambos casos la consecuencia es la alteración de -

la riolita, resultando una mezcla de especies constituida por - caolín, alunita, cuarzo, feldespatos y otras impurezas.

#### Clasificación.

Las arcillas se clasifican en residuales y sedimentarias - (primarias y secundarias) los demás detalles de clasificación - son omitidos.

Arcillas primarias.- Son arcillas primarias o residuales las que se encuentran en el mismo lugar en que se formaron. Pueden- hacerse subdivisiones tomando como base, el tipo de roca, agen- tes desintegrantes, etc. Sin embargo los términos primario y - residual son los términos de uso común. Las arcillas caolinitic- cas son usualmente formadas de descomposiciones de rocas feldes- páticas.

El intemperismo y los procesos químicos e hidrotermales, son en general, los agentes desintegrantes que actúan sobre la roca dando lugar a la formación de los minerales arcillosos.

Arcillas secundarias.- Las arcillas sedimentarias o transpor- tadas se encuentran muy distantes de la roca que las originó y- pueden ser incluidas también en subdivisiones tomando como base la roca original, métodos de transportación y depositación fi- nal, etc. La transportación puede ser por agua, glacial o por - aire. La depositación final puede ser en lagos, ríos de movi - miento lento, bahías, charcas, etc.

#### Clasificación mineralógica.

Los estudios modernos han organizado los minerales arcillo - sos en cuatro grupos cristalinos y un grupo no cristalino;

- a) El grupo de el caolín.
- b) El grupo de la montmorillonita.

c) El grupo diversamente llamado de la illita, la vaisita o hidromica.

d) El grupo de la atapulgita.

e) El grupo de la alofana, que no es cristalina.

Si bien, las arcillas de los diferentes grupos en su aspecto superficial son semejantes, muestran propiedades mineralógicas, físicas, térmicas y usos muy diferentes, debe hacerse resaltar que el análisis químico de una arcilla tiene por sí solo un valor muy limitado para revelar su identidad o su utilidad.

Caolines.

Los minerales de este grupo son la caolinita, la dickita y la nacrita (todas ellas  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), la anauxita (cuya fórmula aproximada es  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), y la haloisita-endelita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , respectivamente). Las fórmulas estructurales para la caolinita y la endelita son, respectivamente,  $(\text{OH})_8\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}$  y  $(\text{OH})_8\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

### 1. 2 Análisis térmico diferencial.

El análisis térmico diferencial determina, la temperatura en la cual tienen lugar las reacciones térmicas en un material, cuando éste es calentado continuamente a una temperatura elevada, así como también la intensidad y el carácter general de tales reacciones. En el caso de los minerales arcillosos, el análisis térmico diferencial muestra las características de las reacciones endotérmicas debidas a la deshidratación y la pérdida de estructura cristalina; y las reacciones exotérmicas debidas a la formación de nuevas fases. El método es, por lo tanto, útil para la investigación de minerales arcillosos como un me -

dio de estudio de las reacciones a altas temperaturas, en adición a su valor en la investigación del fenómeno de hidratación

Los resultados del análisis térmico se presentan en forma de curva continua, se trazan temperaturas del horno, contra la pérdida de peso a una velocidad de calentamiento fija, en donde las reacciones endotérmicas muestran desviaciones hacia abajo y las reacciones exotérmicas muestran desviaciones hacia arriba, la diferencia que presenta el cambio de peso o la temperatura y la línea basal es por tanto, una medida de la intensidad de la reacción térmica. La técnica de análisis térmico diferencial usada hoy en día es la siguiente: La muestra a estudiar se coloca en un portamuestras, y un material inerte, usualmente óxido de aluminio calcinado que no presente reacciones térmicas cuando se calienta hasta la temperatura del experimento, se coloca en otro portamuestras. Una junta del termopar diferencial es colocada en el centro de la muestra y la otra junta en el centro del material inerte. Los portamuestras y el termopar se introducen en un horno controlado, tal que produzca un incremento de temperatura a una velocidad uniforme. La temperatura del material inerte aumenta regularmente a medida que aumenta la temperatura del horno. Cuando una reacción térmica tiene lugar en la muestra, la temperatura de la muestra es mayor o menor que la del material inerte, dependiendo si la reacción es exotérmica o endotérmica durante un intervalo de tiempo hasta que la reacción ha finalizado y la temperatura de la muestra otra vez se iguala a la temperatura del horno. Consecuentemente, para un intervalo de tiempo, la temperatura de una junta del termopar diferencial es diferente de la temperatura de la otra junta, -

una fuerza electromotriz (fem) se establece en el circuito del termopar diferencial la cual es registrada como una función del tiempo o de la temperatura del horno. El registro puede ser hecho manualmente con un potenciómetro o galvanómetro, o automáticamente con algún dispositivo electrónico. Cuando no ocurre ningún efecto térmico en el espécimen, las temperaturas en ambas juntas del termopar diferencial son las mismas, y no se establece ninguna fuerza electromotriz. La dirección de la fem en el circuito depende si la temperatura de la muestra esta por arriba o por abajo de la del material inerte, y consecuentemente el mecanismo registrador se mueve en direcciones opuestas por las reacciones endotérmicas y exotérmicas.

La caolinita es la arcilla con la estructura cristalina más simple de todos los minerales arcillosos, sus reacciones térmicas han recibido considerable atención. Una típica curva DTA para un caolín purificado y con una alta cristalinidad se muestra en la siguiente figura.

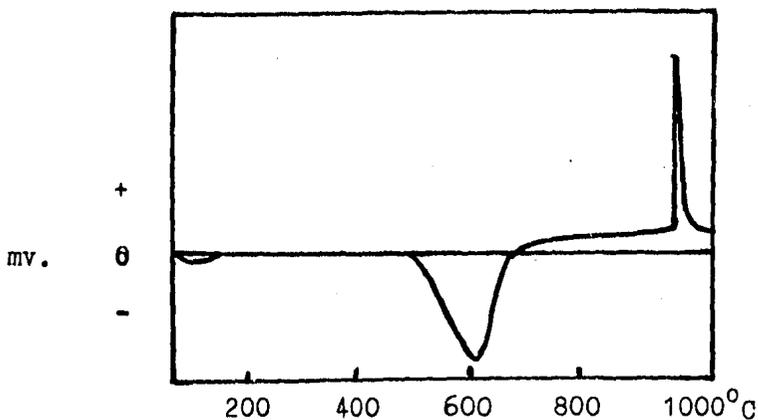


Fig. 1. Típica curva DTA para un caolín purificado y con una alta cristalinidad.

La temperatura del horno es graficada contra los milivoltios -  
 producidos por el termopar diferencial.

Los efectos térmicos significativos para el caolín hasta -  
 1000°C son: Una reacción endotérmica cerca de los 600°C y un -  
 agudo pico exotérmico alrededor de 1000°C. Un caolín durante -  
 el calentamiento no presenta cambios hasta aproximadamente 470-  
 °C que es donde los iones  $\text{OH}^-$  de la estructura cristalina son -  
 expelidos en forma de vapor de agua. Las temperaturas de esta -  
 descomposición y la velocidad de evolución de humedad dependen-  
 de la presión de vapor de agua en la atmósfera que circunda la-  
 muestra. Cuando es expelida el agua de la estructura cristali-  
 na del caolín, la cristalinidad desaparece pero permanece un or-  
 den considerable.

La fase amorfa recibe el nombre de metacaolín, fase metaesta-  
 ble del caolín despues de la deshidroxilación, y tiene diversas  
 características interesantes. La superficie se incrementa, se -  
 eleva la energía libre superficial de adsorción y la actividad-  
 catalítica; es altamente reactivo con otros óxidos en esta for-  
 ma.

Durante la continuación del calentamiento, los iones coordi-  
 nados  $\text{Al}^{3+}$  y  $\text{Si}^{4+}$  incrementan su movilidad hasta que a 855°C un  
 simple movimiento rotacional produce el comienzo del desarrollo  
 de una fase cúbica cristalina (espinela). A estas bajas tempera-  
 turas, los cristalitos son visibles solamente por difracción -  
 electrónica, pero la fase cúbica esta completamente desarrolla-  
 da a 925°C o una temperatura ligeramente mayor. La espinela -  
 alumino-silica, mal llamada alúmina gama, tiene una composición  
 aproximada de  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$  y el resto de la sílice no incluida-

en el arreglo permanece amorfa. Este es el estado estructural - formado en el pico de la reacción exotérmica a aproximadamente- 970°C (fig. 1).

Las reacciones exotérmicas y endotérmicas permiten la semi - cuantificación e identificación (apoyadas también en el análi - sis térmico gravimétrico) de la caolinita presente.

### I. 3 Análisis termogravimétrico.

La termogravimetría es una técnica de análisis térmico en el cual, por medio de un aparato conocido como termobalanza, se - puede detectar y registrar los cambios de masa de una sustancia que esta siendo calentada, en función de la temperatura o del - tiempo, o también, en caso de que la sustancia se mantenga iso - térmicamente, como una función del tiempo.

### I. 4 Caracterización y composición de la alunita.

El mineral natural alunita es un sulfato básico de potasio y aluminio de origen hidrotermal y se le ha considerado como tipo de algunos minerales que se comprenden en el "grupo de la aluni - ta", entre los que se encuentran además de la alunita: la natro - alunita, jarosita, amoniojarosita, natrojarosita, carfosiderita , beverita y plumbojarosita.

Químicamente, la alunita se define como un sulfato doble de - potasio y sulfato básico de aluminio. La alunita se encuentra - frecuentemente asociada a la jarosita, la que está constituída - por sulfato de potasio y sulfato básico de hierro. El contenido de potasio en ambos minerales puede ser, parcial o totalmente - sustituido por sodio dando lugar a la natroalunita o a la natro

jarosita.

Alunita.	$K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 4Al(OH)_3$
Natroalunita.	$Na_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 4Al(OH)_3$
Jarosita.	$K_2SO_4 \cdot Fe_2(SO_4)_3 \cdot 4Fe(OH)_3$
Natrojarosita.	$Na_2SO_4 \cdot Fe_2(SO_4)_3 \cdot 4Fe(OH)_3$

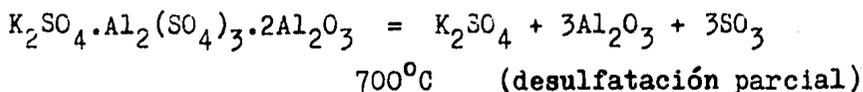
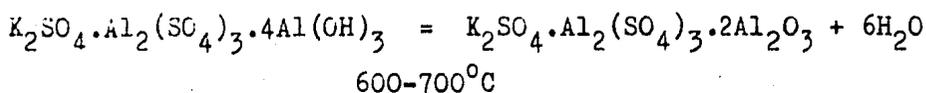
Los contenidos de sulfato de potasio, alúmina y anhídrido sulfúrico en la alunita pura son las sustancias de interés económico, en este mineral si los contenidos de sodio y hierro que sustituyen al potasio y al aluminio son menores de 1% se consideran como impurezas y si son mayores modifican fundamentalmente la composición, pudiendo afectar decisivamente la utilización industrial de estos minerales.

#### I. 4.1 Trabajos previos sobre la disociación térmica.

La disociación térmica de las alunitas ha sido investigada por algunos autores, que han hecho minuciosos trabajos sobre este tema (3, bibliografía); Su investigación comprende estudios de análisis térmico, difracción de rayos X, obtenidos a partir de muestras calcinadas a diversas temperaturas, y probando solubilidad en ácido sulfúrico. Los siguientes datos resumen sus conclusiones:

Las temperaturas de calcinación comprendidas entre 250°C y 500°C originan espectros en los que se observan las líneas características de la rejilla romboedra de la alunita no calcinada. Entre 500 y 525°C la alunita principia su deshidratación, formando pequeños cristales de alumbre deshidratado que son rá-

pidamente solubles en ácido sulfúrico. Entre 500 y 600°C se obtuvo el espectro difuso de una nueva fase en formación más alunita residual que continúa deshidratándose hasta 700°C, temperatura a la que se define esa fase, que corresponde a la fórmula  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ . Los cristales de alumbre deshidratado a esta temperatura se disuelven con menor rapidez. Entre 700 y 800°C se inicia la descomposición de la fase antes mencionada y ocurre posteriormente una segunda descomposición con formación de óxido de aluminio y cristales de sulfato de potasio, reveladas por las líneas del difractograma obtenido. Entre 1000 y 1200°C se obtienen los espectros definidos del óxido de aluminio y del sulfato de potasio. A temperaturas superiores a 1400°C la alunita ha sido transformada totalmente en óxido de potasio y en óxido de aluminio, los que se encuentran en la relación estequiométrica 1:10, es decir,  $\text{K}_2\text{O} \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3$ .



### I. 5 Lixiviación.

Los procesos de lixiviación en hidrometalurgia involucran la disolución de las materias primas que son tratadas con un agente químico para formar una solución que contenga los metales que se deseen recuperar. La lixiviación es un método selectivo de separación de valores. Sin embargo en la práctica, esto no

es posible, obteniéndose al final del proceso un residuo insoluble.

Existen varios requisitos que un reactivo de lixiviación debe satisfacer, siendo el costo del reactivo uno de los más importantes. Otros requisitos son la capacidad o la habilidad para disolver selectivamente el metal deseado, la facilidad de conseguirlo, la capacidad para ser reciclado y los problemas de corrosión en el equipo.

### I. 5.1 Reacciones sólido-líquido.

La lixiviación de minerales ya sea con o sin agitación es muy similar a las reacciones sólido-gas. Las partículas de mineral que contienen el mineral valioso embebidas en la ganga y el mecanismo de lixiviación que se lleva a cabo por disolución y difusión dependen de la permeabilidad de la ganga. Los iones del disolvente difundirán hacia adentro de la partícula sólida y los iones disueltos difundirán hacia el licor en una trayectoria estrecha mediante la reacción de disolución. Los iones disueltos pueden escapar fácilmente a la solución por difusión.

Como resultado de lo anterior la concentración del ion metálico en la partícula necesita ser alta durante la mayor parte del proceso, para que el reactivo alcance el sitio de la reacción por difusión.

En el proceso es casi seguro que la velocidad sea controlada por difusión de uno u otro de los iones involucrados. Para determinar cual es el proceso más lento se tiene que considerar la energía de activación, ya que la difusión es un proceso que requiere relativamente poca energía (1 a 5 Kcal). Obviamente el

proceso de lixiviación es más rápido cuando las partículas de mineral son pequeñas y el licor afuera puede ser mantenido diluido con respecto a los iones metálicos, pero mayor con respecto al reactivo. La adopción de una operación de flujo a contracorriente puede ayudar a alcanzar estos requerimientos. La acumulación de altas concentraciones de sales disueltas en la capa que se hace inactiva por la saturación de estas sales en la periferia de la partícula del mineral puede ser minimizada por agitación para reducir el espesor de esta capa las cuales son mucho más importantes en sus efectos en los líquidos que en los gases.

#### 1. 5.2 Lixiviación con agitación.

Es usada en minerales de alto grado, el mineral se encuentra en forma de granos finos donde el mineral esta diseminado, liberado para la exposición al disolvente de lixiviación.

El burbujeo de aire o la agitación mecánica son dos métodos usados para conservar la pulpa en agitación hasta una disolución que sea completa donde se utilizan bajos tiempos de contacto entre líquido y sólido. Los materiales utilizados para los tanques de lixiviación son adecuados para soportar las condiciones a las que expuestos. Existen diferentes procesos de lixiviación con agitación, pueden ser intermitentes, por flujo continuo, a contracorriente, utilizando varios tanques donde posteriormente el residuo es lavado, filtrado y desechado.

#### 1. 5.3 Lixiviación a presión.

La lixiviación a presión es hecha con el proposito; de aumen

tar la velocidad de disolución de todos los valores en el agente químico lixivante. Los autoclaves para lixiviación a presión también permiten obtener más altas temperaturas que en los tanques abiertos, y esto aumenta la velocidad de disolución, no permite pérdidas por evaporación del disolvente por aumento del punto de ebullición, disminuye el problema de difusión, manteniendo así las condiciones óptimas de lixiviación.

CAPITULO II. EXPERIMENTAL.

II. 1 Caracterización de la arcilla caolinítica usada para -  
lixiviar.

Tanto el análisis químico, así como el análisis térmico diferencial y el análisis termogravimétrico diferencial se presentan a continuación.

Cuadro I.

Análisis químico de la arcilla utilizada en este trabajo.

Componente	%
SiO <sub>2</sub>	55.02
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	31.87
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.42
MgO	0.31
P.C	12.14
Total	98.92

(P.C. = Perdidas por calcinación)

Por el análisis químico podemos darnos cuenta que la arcilla caolinítica empleada es de bajo contenido de hierro, por lo que la eliminación de hierro no es un problema muy serio.

Análisis mineralógico:

Por medio de los análisis térmico diferencial, termogravimétrico y difracción de rayos X podemos darnos cuenta que la alúmina presente en la arcilla se encuentra principalmente como:

- Constituyente de la caolinita.
- Constituyente de la alunita.

Calorimetría de DTA de muestra  
 (Calentamiento a 10°C/min)  
 dm = aire  
 Brillo 20 S. ms. July

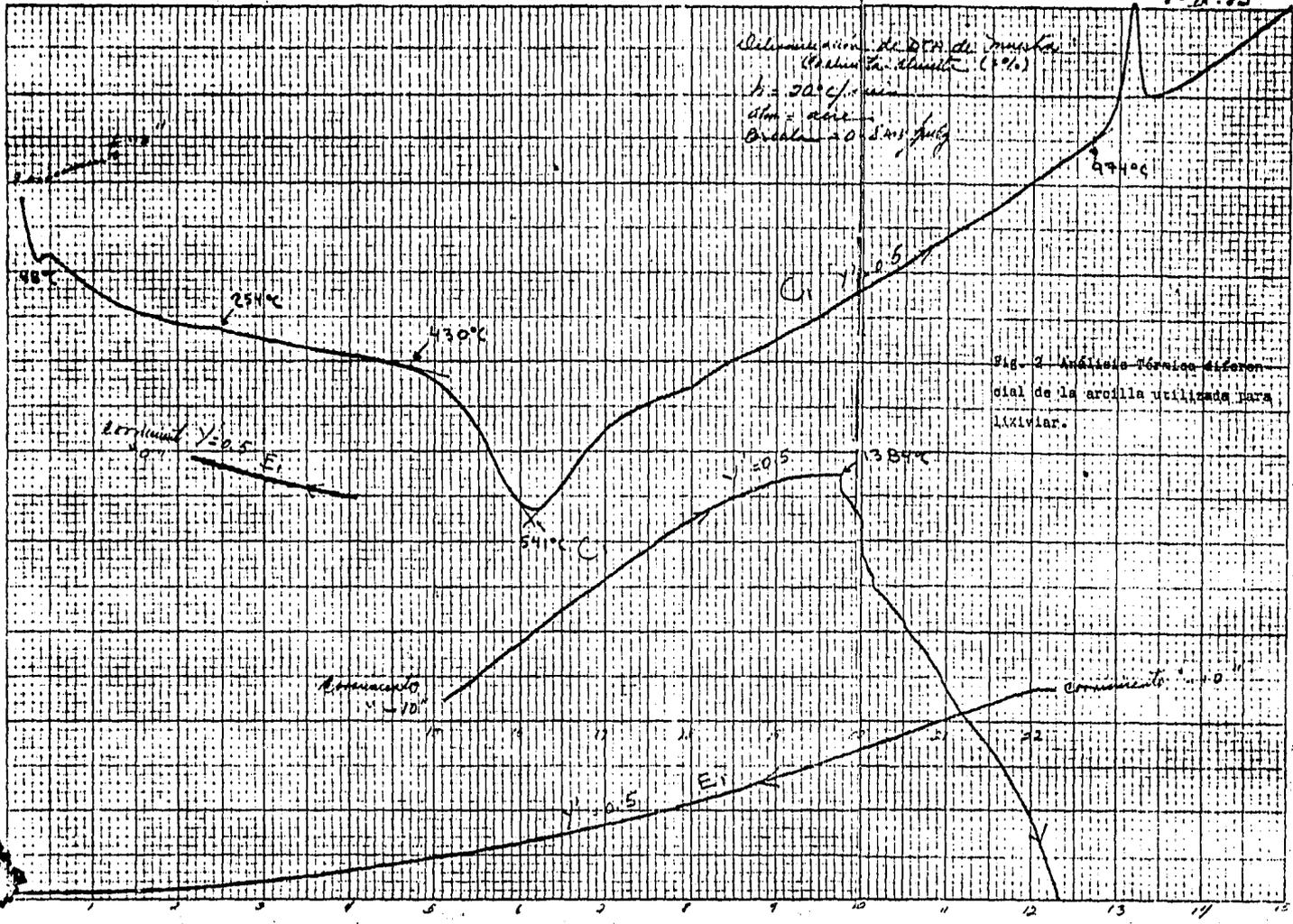
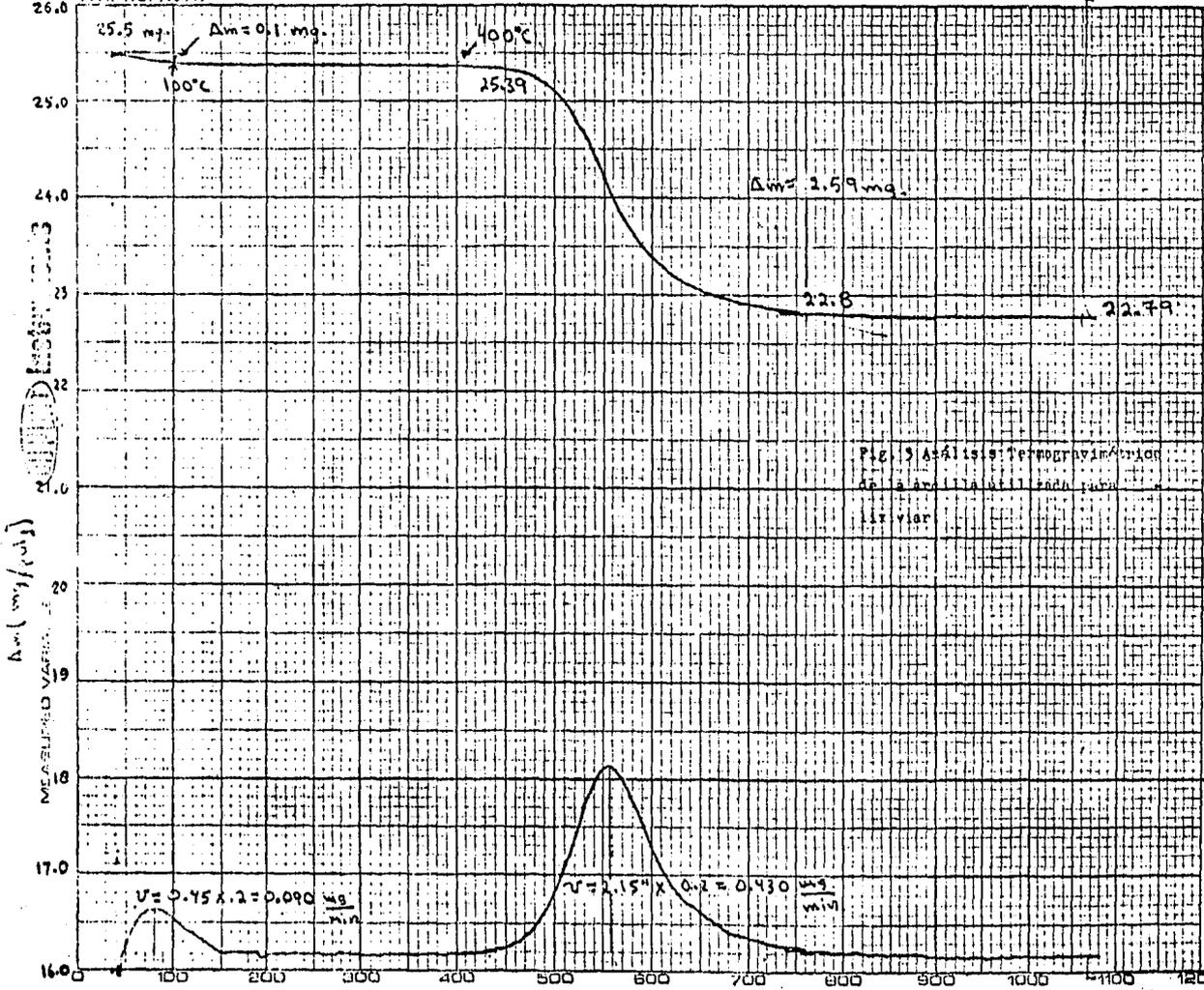


Fig. 2 Análisis térmico diferencial de la arcilla utilizada para lixiviar.



MEASURED VARIATION

Δm (mg/pt)

RUN NO. 884 DATE: B 12  
 OPERATOR \_\_\_\_\_  
 SAMPLE: carbonyl alumina

ATM. He  
 FLOW RATE: 65 cc/min

T-AXIS /  
 SCALE, °C/in 100  
 PROG. RATE, °C/min 20  
 HEAT / COOL ISO  
 SHIFT, in 0

DTA-DSC  
 SCALE, °C/in \_\_\_\_\_  
 (mcal/sec)/in \_\_\_\_\_  
 WEIGHT, mg \_\_\_\_\_  
 REFERENCE \_\_\_\_\_

TGA  
 SCALE, mg/in 6.0  
 SUPPRESSION, mg 16.0  
 WEIGHT, mg \_\_\_\_\_  
 TIME CONST., sec / \_\_\_\_\_  
 dY, (mg/min)/in 0.2

TMA  
 SCALE, mils/in C.P. \_\_\_\_\_  
 MODE \_\_\_\_\_  
 SAMPLE SIZE \_\_\_\_\_  
 LOAD, g \_\_\_\_\_  
 dY, (10 X), (mils/min)/in \_\_\_\_\_

Fig. 3 Analysis: Thermogravimetry  
 of alumina with 500 mg  
 in vial

$V = 0.15 \times 2 = 0.090 \frac{mg}{min}$

$V = 2.15 \times 0.2 = 0.430 \frac{mg}{min}$

- Alúmina de fuente no caolinítica o alunitica.

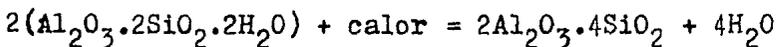
Cantidad presente de alunita y caolinita en la arcilla:

Caolinita 73.93%

Alunita 4.03%

## II. 2 Preparación del mineral (molienda, calcinación).

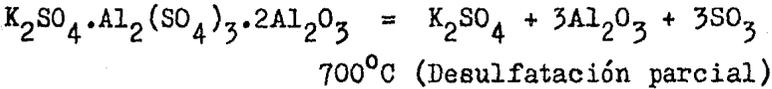
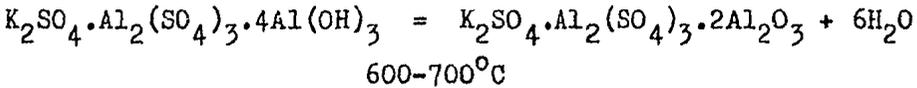
La alúmina de fuente caolinítica y alunitica no se puede lixiviar fácilmente usando soluciones acuosas de ácido sulfúrico debido a que, cuando se encuentra en la forma de cristales antes mencionadas, su solubilidad en medio ácido es pequeña, pero si estas redes cristalinas son destruidas y tenemos la alúmina presente en forma de especies químicas amorfas, la solubilidad de esta se incrementa dramáticamente. Es por esto que se procedió a destruir las redes cristalinas por medio de la calcinación de la arcilla. Las condiciones de la calcinación se establecieron por medio del análisis termogravimétrico diferencial (fig. 3). En dicha curva se puede observar que la pérdida de peso que comienza a 50°C y termina a 150°C es debida a la volatilización del agua de humedad de la arcilla. Posteriormente a 450°C se puede notar que comienza a perderse peso nuevamente, ésta pérdida de peso termina a 800°C. Esta disminución en el peso en la arcilla es debida a la deshidroxilación (pérdida de iones OH<sup>-</sup> de la red cristalina) que se manifiesta macroscópicamente como una pérdida de agua.



Metacaolín

De esta forma se obtiene una fase amorfa, como es el metacaglín, de la que se puede disolver la alúmina presente más fácilmente que en su forma cristalina.

En el caso de la alúmina procedente de la alunita, la red cristalina también es destruida por medio de la calcinación. La calcinación se lleva a cabo de la forma siguiente:



Primero entre 600 y 700°C se lleva a cabo una deshidratación de la alunita, y posteriormente arriba de 700°C ocurre una desulfatación parcial, es decir el aluminio queda en forma de óxido de aluminio libre de azufre en su composición química, y de esta forma se obtiene óxido de aluminio soluble en ácido sulfúrico.

La temperatura de calcinación usada fue de 800°C, por un tiempo de 40 minutos. Las condiciones anteriores fueron tomadas de la curva del análisis termogravimétrico diferencial (fig. 3) Como se puede ver en la fig. 3 esta temperatura marca el fin de la pérdida en peso (vapor de agua), esto es, la destrucción total de la red cristalina del caolín. El tiempo de calcinación se tomó también de las condiciones en que fue llevado a cabo el análisis termogravimétrico diferencial, la velocidad de calentamiento de dicho análisis fue de 20°C/min., entonces se dividió-

la temperatura requerida entre la velocidad de calentamiento, - esto es,  $800^{\circ}\text{C}/20^{\circ}\text{C}/\text{min.}$ , y se obtuvo un tiempo de permanencia de 40 minutos.

La temperatura de calcinación usada se empleo con el fin de asegurar la total pérdida de cristalinidad del caolín.

En el caso de la alunita se tomaron las condiciones de la - literatura y se vió que se podía usar una temperatura de  $800^{\circ}\text{C}$ .

El mineral se molió para obtener partículas entre -80 + 100-mallas, antes de llevarse a cabo la calcinación. La calcinación se realizó en crisoles de arcilla, en una mufla.

### II. 2.1 Análisis químico de la arcilla calcinada.

Cuadro II.

Análisis químico de la arcilla calcinada.

Componente	%
$\text{SiO}_2$	62.64
$\text{Al}_2\text{O}_3$	36.28
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.48
CaO	0.25
MgO	0.35

Como puede verse en el anterior análisis, la pérdida por - calcinación ha sido completamente eliminada de la arcilla, y - además se ha cumplido el cometido buscado, pues el óxido de alu - minio presente en la arcilla se encuentra en forma amorfa, y - esto favorece su disolución (lixiviación) con ácido sulfúrico.

CAPITULO III. RESULTADOS Y CONCLUSIONES.

### III. 1 Lixiviación.

La lixiviación se llevó a cabo en un reactor de un litro de hastelloy "C" dentro del cual se podía mantener una presión alta, introduciendo argón.

En todos los casos se emplearon 600 ml. de solución acuosa de ácido sulfúrico y la cantidad requerida de arcilla para cumplir con las condiciones requeridas del porcentaje estequiométrico de ácido sulfúrico.

La lixiviación se llevo a cabo variando la temperatura, el tiempo de la misma, la cantidad estequiométrica de ácido requerido para disolver el oxido de aluminio y los componentes solubles y el porcentaje de ácido sulfúrico de la solución. Se mantuvieron constantes el tamaño de partícula y las condiciones de la calcinación.

La presión usada en todos los casos fue de 4 atmósferas, la función de la presión es que no hierva el disolvente y de este modo poder trabajar a mayor temperatura, manteniendo la solución líquida.

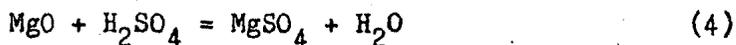
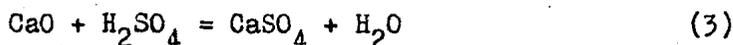
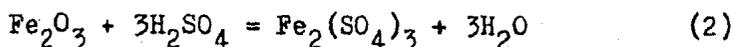
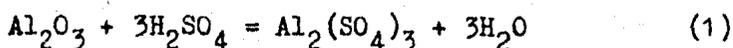
Las temperaturas de lixiviación fueron 100, 120 y 130°C.

Los tiempos de lixiviación fueron 15, 30, 45, 60 y 120 minutos.

Las cantidades estequiométricas de ácido sulfúrico fueron de 100 y 125%.

### III. 1.1 Cantidad de ácido sulfúrico requerido para la lixiviación.

Las reacciones de disolución que se llevan a cabo son las siguientes:



La sílice no reacciona con el ácido sulfúrico.

Tomando como base 100 gramos de arcilla calcinada se necesitan:

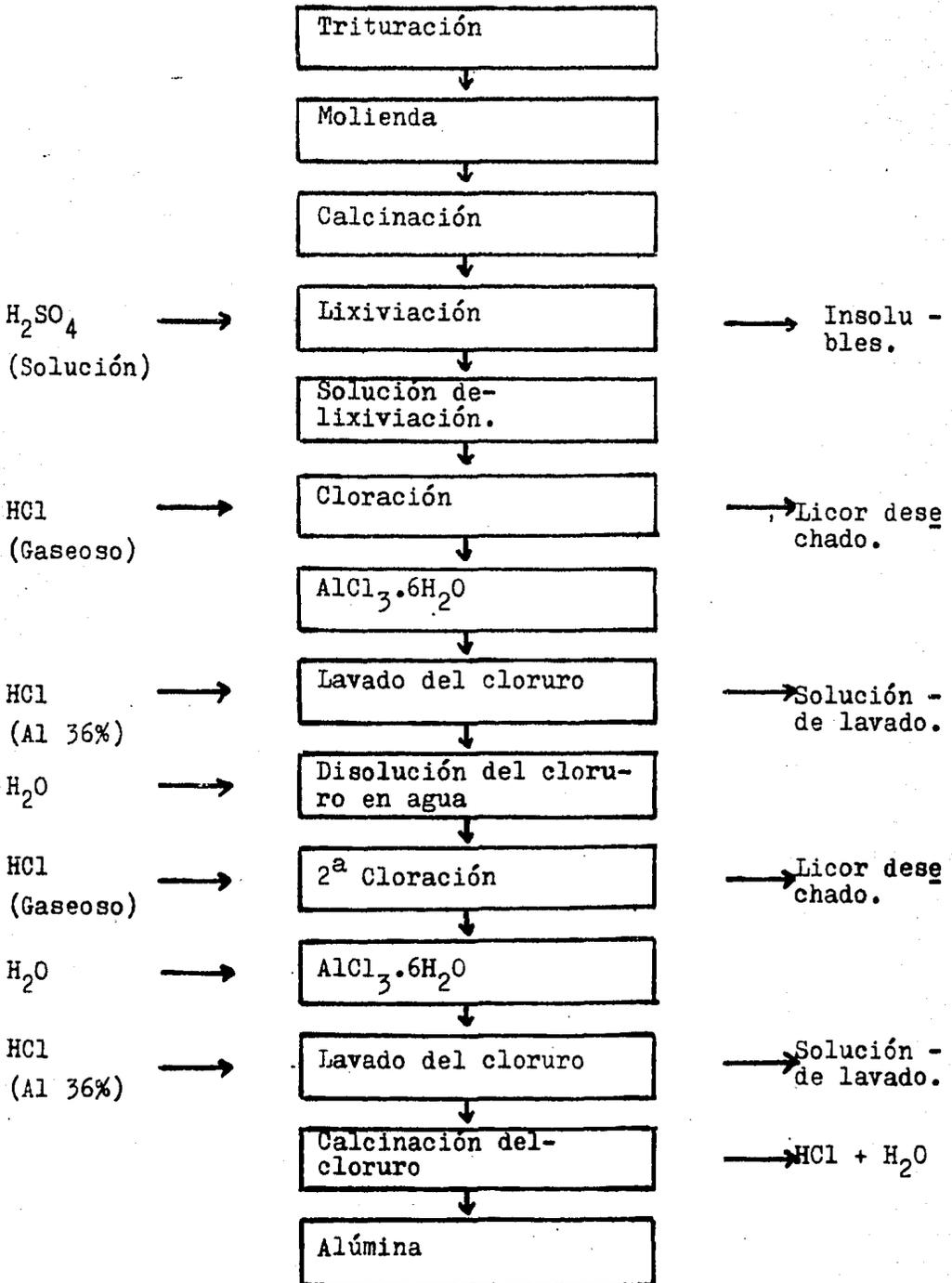
	100% C.E. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g)	125% C.E. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g)
SiO <sub>2</sub>		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	104.68	130.85
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.88	1.10
CaO	0.44	0.55
MgO	0.85	1.06
Total	106.85	133.56

C.E. = Cantidad estequiométrica.

(g) = Gramos.

A continuación se presenta el diagrama de flujo propuesto - para la obtención de alúmina (fig. 4), así como los cuadros III y IV en donde se muestran los resultados obtenidos en las lixivaciones llevadas a cabo.

Fig. 4 Diagrama de flujo propuesto para la obtención de alúmina.



## Cuadro III.

Resultados obtenidos en las lixiviaciones llevadas a cabo con una solución al 15% en peso de ácido sulfúrico.

T (°C)	t (min)	%C.E	%H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	% De extracción	
				Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
100	15	100	15	27.3	30.0
100	30	100	15	43.4	44.9
100	45	100	15	55.5	46.8
100	60	100	15	57.7	63.4
100	120	100	15	71.3	74.9
120	15	100	15	74.9	74.2
120	30	100	15	83.0	84.2
120	45	100	15	83.0	92.7
120	60	100	15	85.0	99.0
120	120	100	15	87.0	99.0
130	15	100	15	75.0	83.4
130	30	100	15	81.0	86.4
130	45	100	15	83.0	92.6
130	60	100	15	85.0	92.6
130	120	100	15	88.1	98.0
100	15	125	15	73.4	34.3
100	30	125	15	77.2	57.2
100	45	125	15	86.0	68.0
100	60	125	15	87.3	68.6
100	120	125	15	88.0	70.0
120	15	125	15	62.8	91.5
120	30	125	15	65.8	91.5
120	45	125	15	74.9	91.5
120	60	125	15	91.1	91.5
120	120	125	15	91.1	91.5
130	15	125	15	83.5	91.5
130	30	125	15	84.8	91.5
130	45	125	15	86.0	91.5
130	60	125	15	88.8	91.5
130	120	125	15	91.1	100.0

%C.E. = Porcentaje de la cantidad estequiométrica.

## Cuadro IV.

Resultados obtenidos en las lixiviaciones llevadas a cabo con una solución al 25% en peso de ácido sulfúrico.

T(°C)	t (min)	%C.E	%H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	% De extracción	
				Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
100	15	100	25	76.2	78.0
100	30	100	25	81.2	80.0
100	45	100	25	83.0	83.2
100	60	100	25	83.0	82.0
100	120	100	25	83.6	86.7
120	15	100	25	72.3	67.6
120	30	100	25	73.1	72.0
120	45	100	25	75.0	72.0
120	60	100	25	80.1	78.0
120	120	100	25	84.7	88.4
130	15	100	25	80.0	83.0
130	30	100	25	82.4	83.0
130	45	100	25	86.4	90.0
130	60	100	25	87.0	94.0
130	120	100	25	87.4	94.3
100	15	125	25	68.2	52.0
100	30	125	25	81.0	60.7
100	45	125	25	86.7	65.0
100	60	125	25	86.7	78.0
100	120	125	25	93.8	78.0
120	15	125	25	83.8	93.1
120	30	125	25	92.3	94.8
120	45	125	25	93.8	96.0
120	60	125	25	94.7	98.8
120	120	125	25	98.0	99.6
130	15	125	25	83.8	98.1
130	30	125	25	90.0	99.7
130	45	125	25	93.8	99.6
130	60	125	25	93.8	99.6
130	120	125	25	93.8	99.6

%C.E. = Porcentaje de la cantidad estequiométrica.

### III. 1.2 Influencia de la cantidad de ácido sulfúrico requerido para la lixiviación.

Se pudo observar en este trabajo que la extracción de óxido de aluminio es mayor a medida que aumenta la cantidad de ácido sulfúrico disponible para la lixiviación. Asimismo se pudo observar que también aumenta el porcentaje de disolución del óxido férrico. En los cuadros III y IV se puede apreciar lo anterior, ya que se puede ver que las lixiviaciones llevadas a cabo en una solución al 15% en peso de ácido sulfúrico (cuadro III)- la cantidad de óxido de aluminio que pasa a la solución es mayor en la lixiviación efectuada con un 125% de ácido sulfúrico- necesario para la extracción que en la lixiviación en la que se emplea un 100% de la cantidad necesaria para la extracción de óxido de aluminio. Lo mismo puede mostrarse con la solución al 25% en peso de ácido sulfúrico.

### III. 1.3 Influencia de la concentración de ácido sulfúrico en la lixiviación.

En este trabajo se efectúan lixiviaciones empleando soluciones al 15 y al 25% en peso de ácido sulfúrico y se pudo observar que la solubilidad del óxido de aluminio es mayor en las soluciones con un porcentaje en peso de 25% de ácido sulfúrico. Esto puede apreciarse comparando los cuadros III y IV donde se puede ver que la solubilidad del óxido de aluminio es mayor empleando soluciones al 25% en peso de ácido sulfúrico.

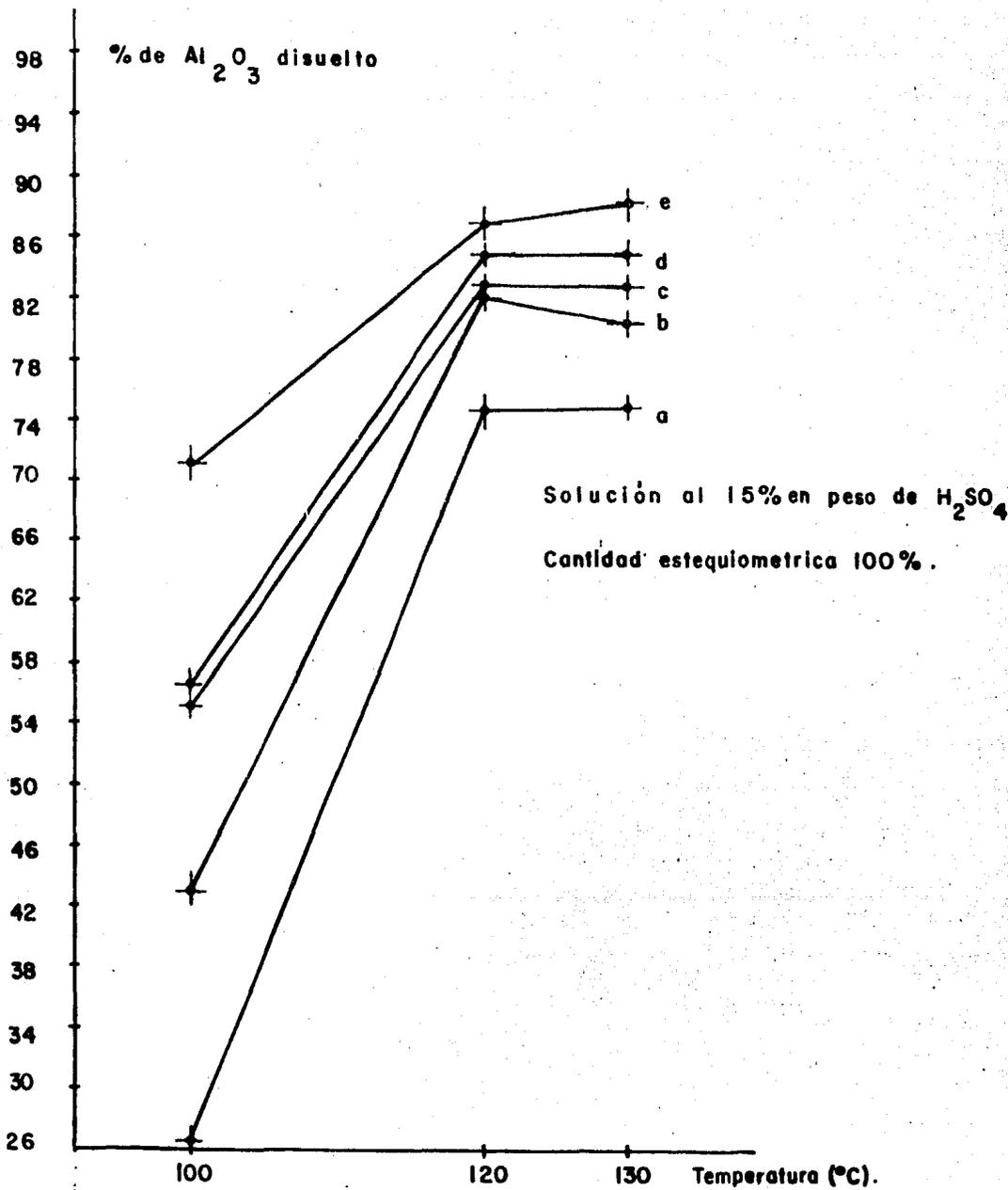
### III. 1.4 Influencia del tiempo en la lixiviación.

La solubilidad de el óxido de aluminio y el óxido férrico se

incrementa a medida que aumenta el tiempo de contacto entre el caolín (calcinado) y la solución lixiviante. Las figuras 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 y 12 muestran esta tendencia ya que entre mayor es el tiempo de contacto entre el caolín y la solución lixiviante (a 15 y 25% en peso de ácido sulfúrico) más alto es el porcentaje de extracción de el óxido de aluminio y el óxido férrico.

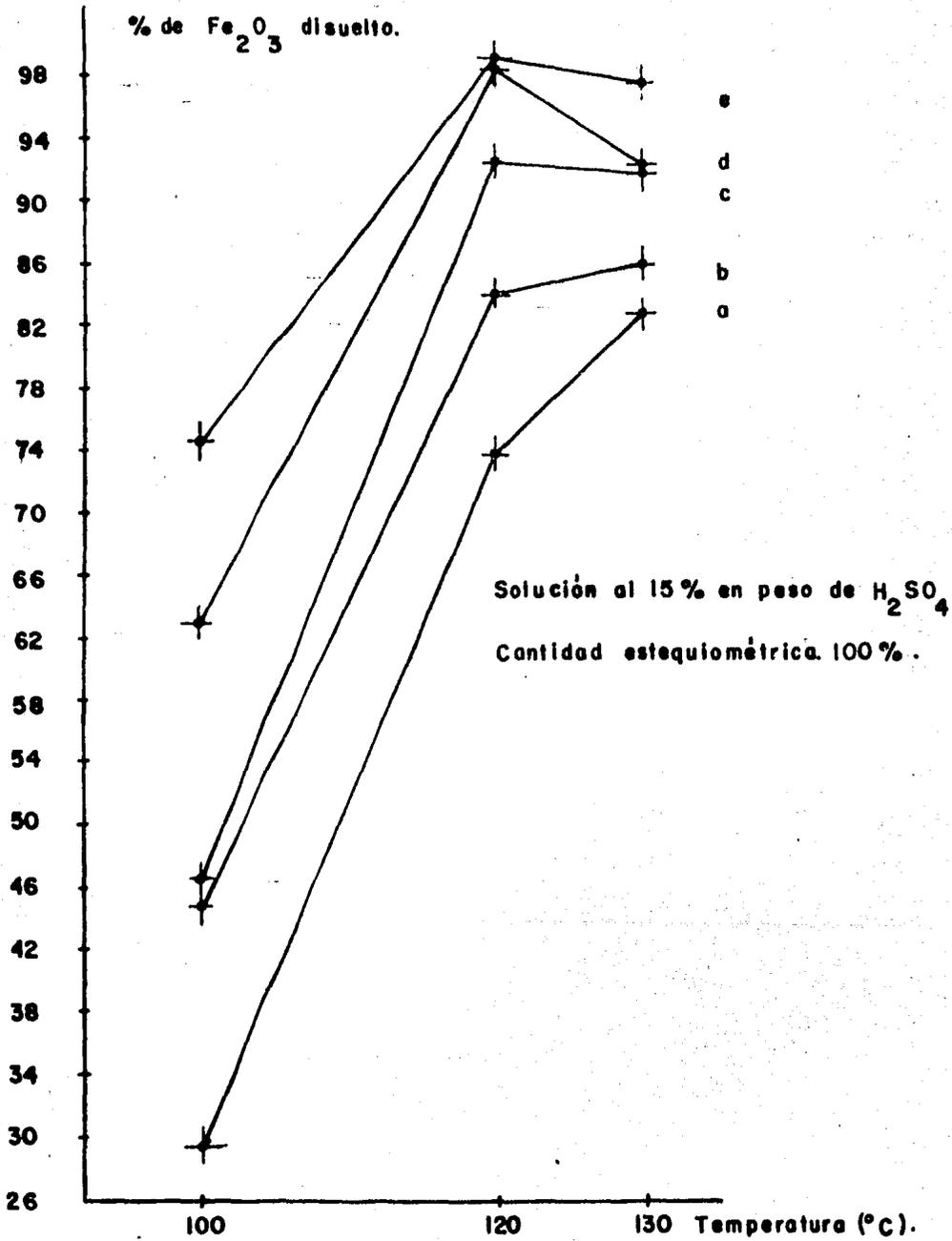
### III. 1.5 Influencia de la temperatura de lixiviación.

El porcentaje de extracción de óxido de aluminio y óxido férrico aumenta de forma apreciable al aumentar la temperatura de lixiviación. Las figuras 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 y 20 muestran esta tendencia. Se puede observar que los porcentajes de extracción de óxido de aluminio y óxido férrico no difieren mucho a las temperaturas de 120 y 130°C.



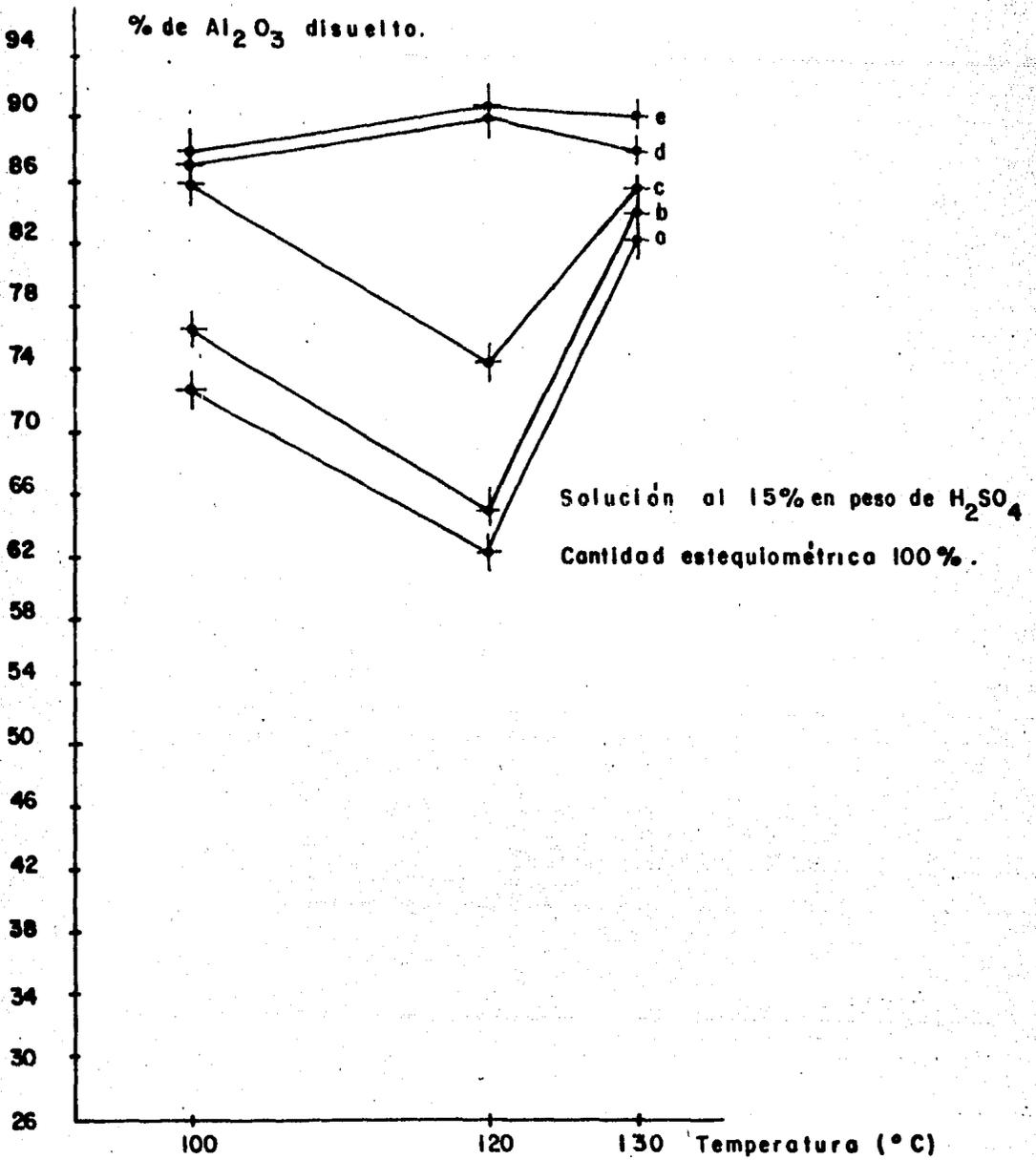
a) 15 minutos, b) 30 minutos, c) 45 minutos, d) 60 minutos  
e) 120 minutos.

Fig. 5. Influencia del tiempo en la lixiviación.



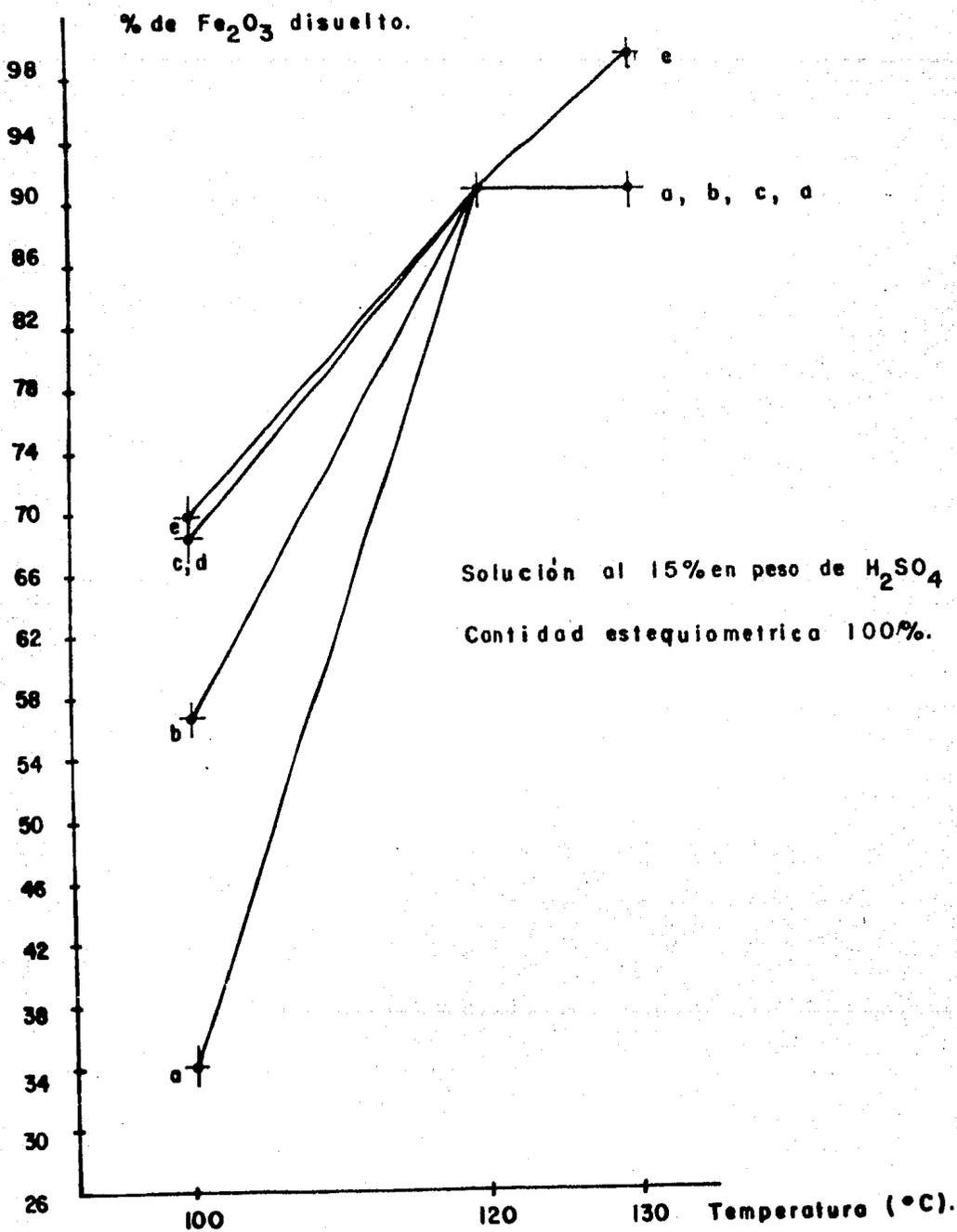
a) 15 minutos, b) 30 minutos, c) 45 minutos, d) 60 minutos  
e) 120 minutos.

Fig. 6. Influencia del tiempo en la lixiviación.



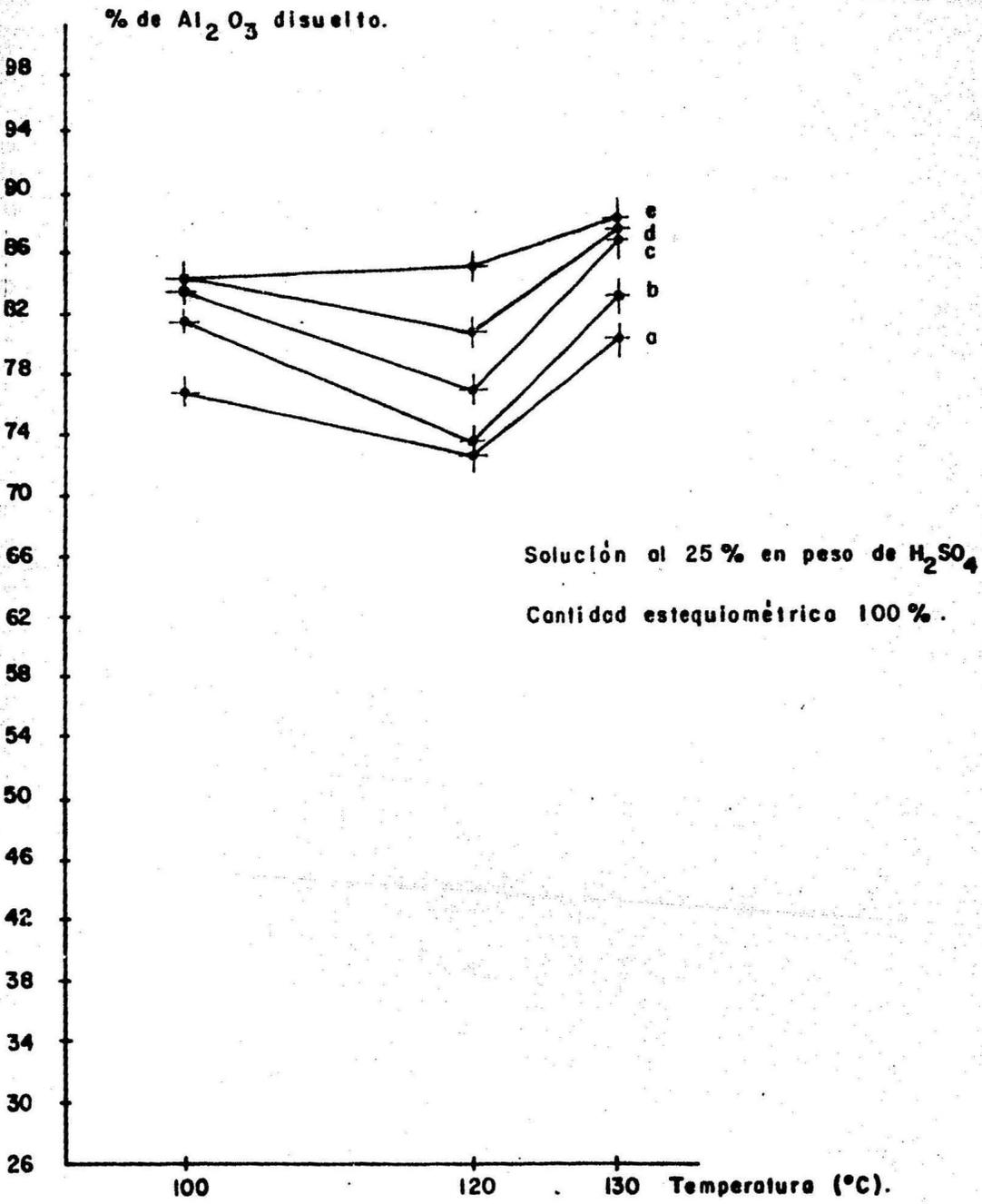
a) 15 minutos, b) 30 minutos, c) 45 minutos, d) 60 minutos  
e) 120 minutos.

Fig. 7. Influencia del tiempo en la lixiviación.



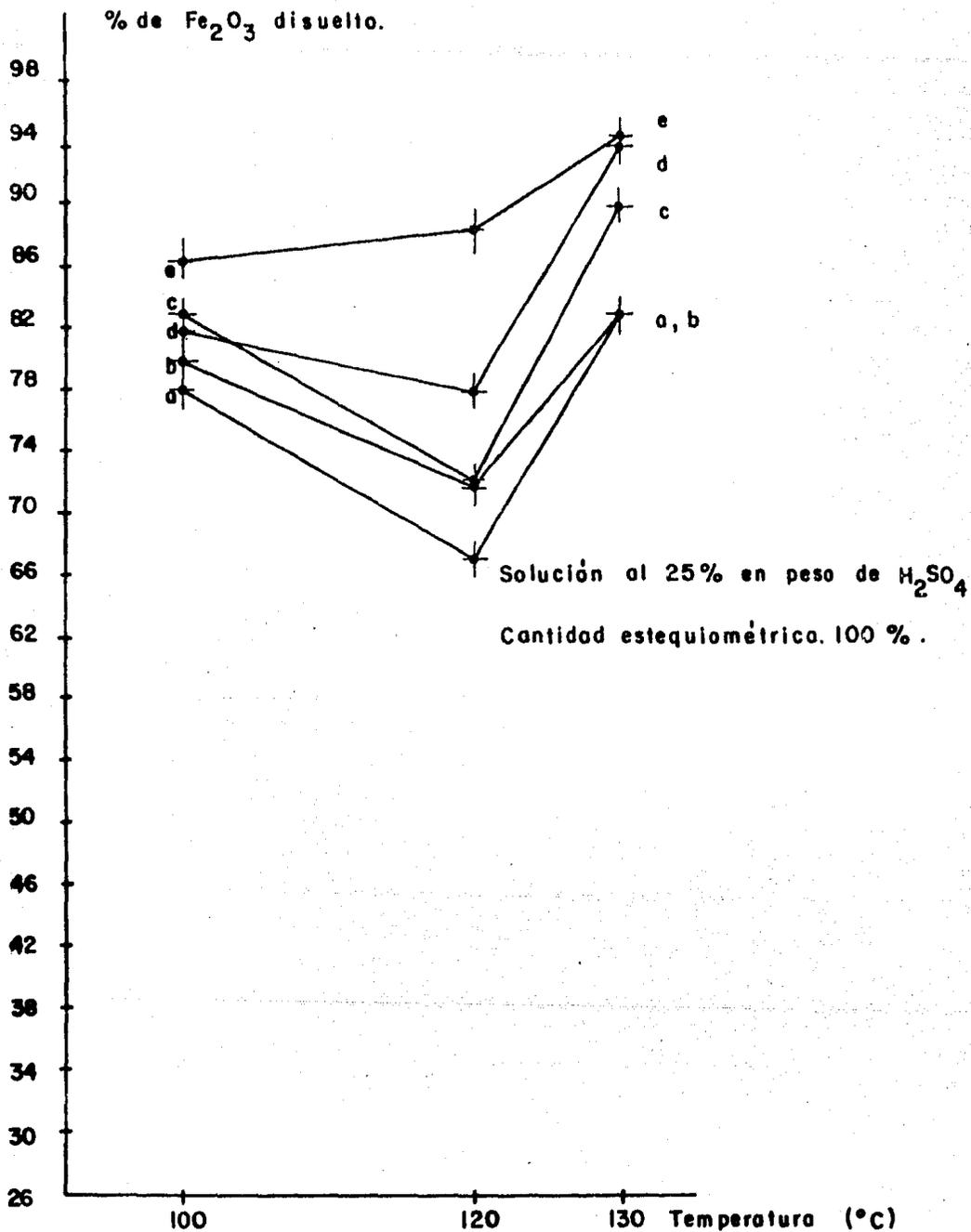
a) 15 minutos, b) 30 minutos, c) 45 minutos, d) 60 minutos  
e) 120 minutos.

Fig. 8. Influencia del tiempo en la lixiviación.



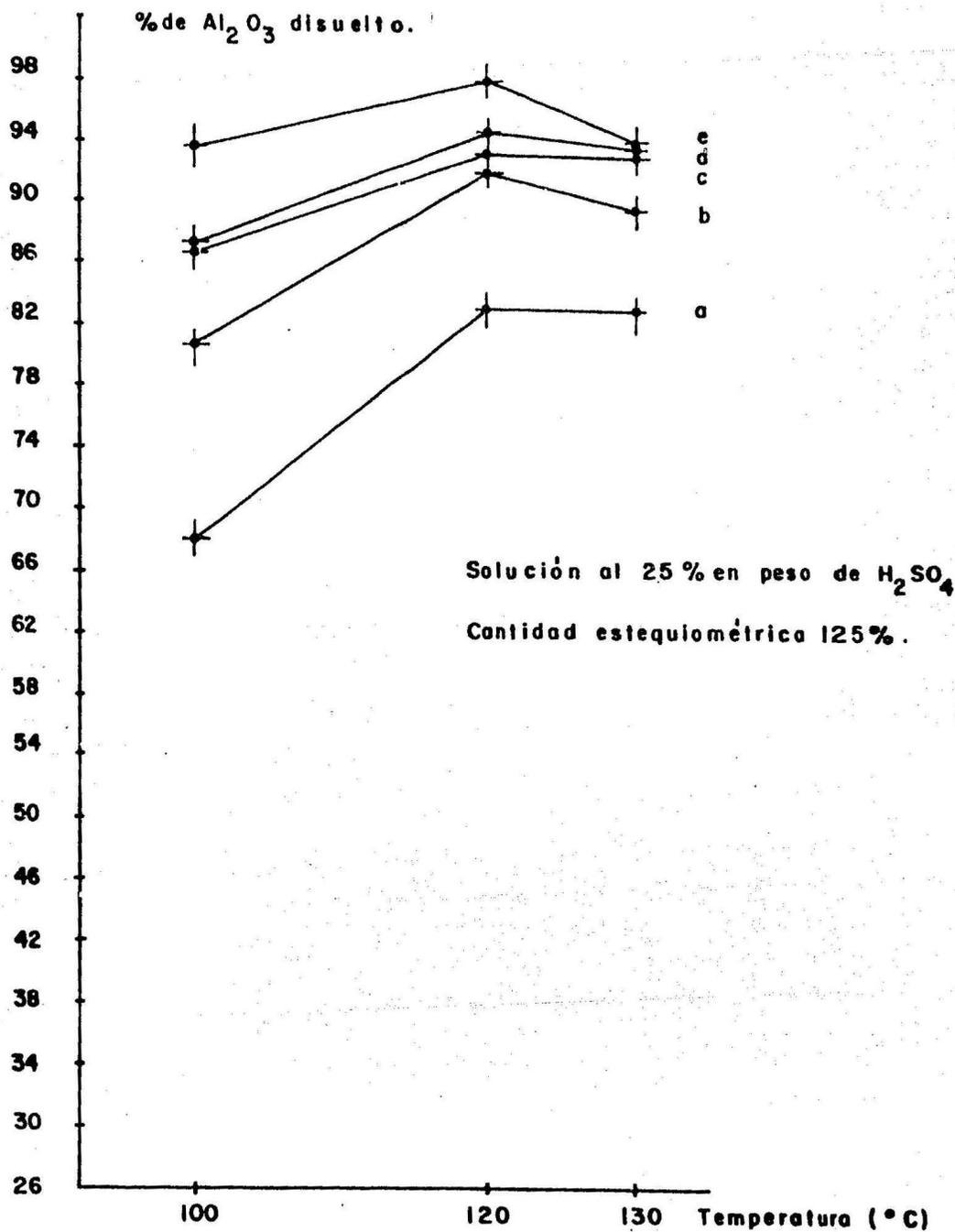
a) 15 minutos, b) 30 minutos, c) 45 minutos, d) 60 minutos  
e) 120 minutos.

Fig.9. Influencia del tiempo en la lixiviación.



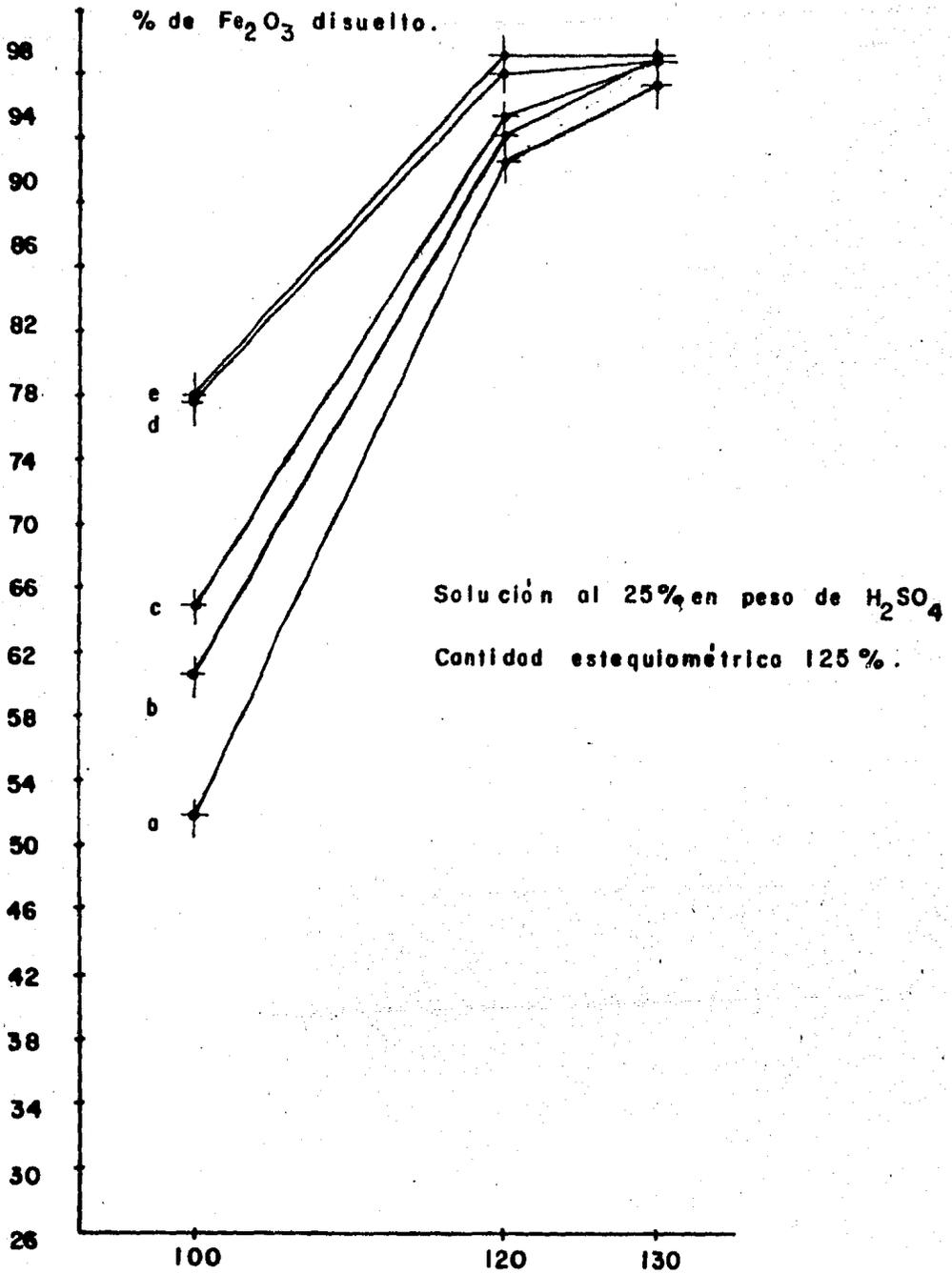
a) 15 minutos, b) 30 minutos, c) 45 minutos, d) 60 minutos  
e) 120 minutos.

Fig. 10. influencia del tiempo en la lixiviación.



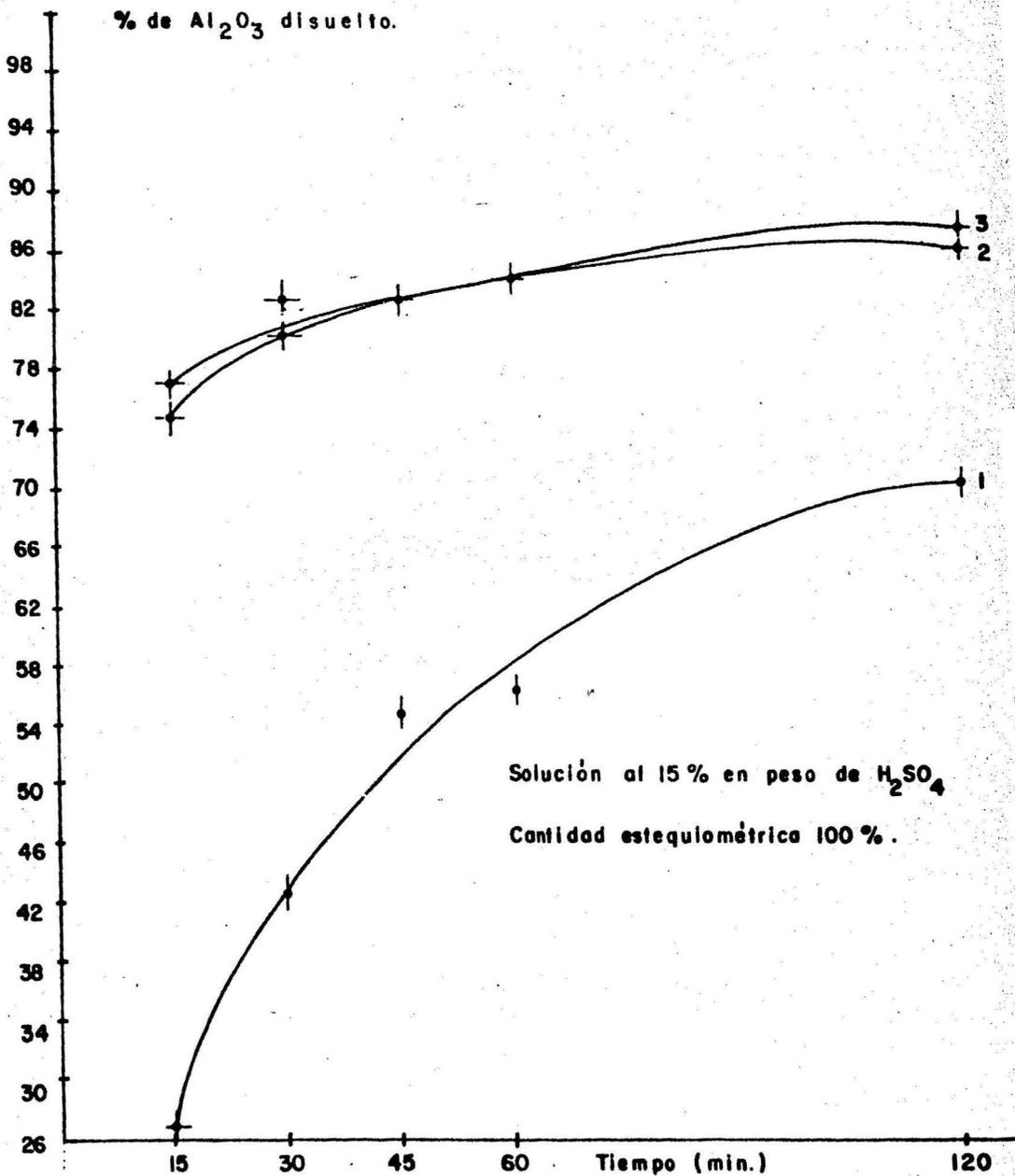
a) 15 minutos, b) 30 minutos, c) 45 minutos, d) 60 minutos  
e) 120 minutos.

Fig.II. Influencia del tiempo en la lixiviación.



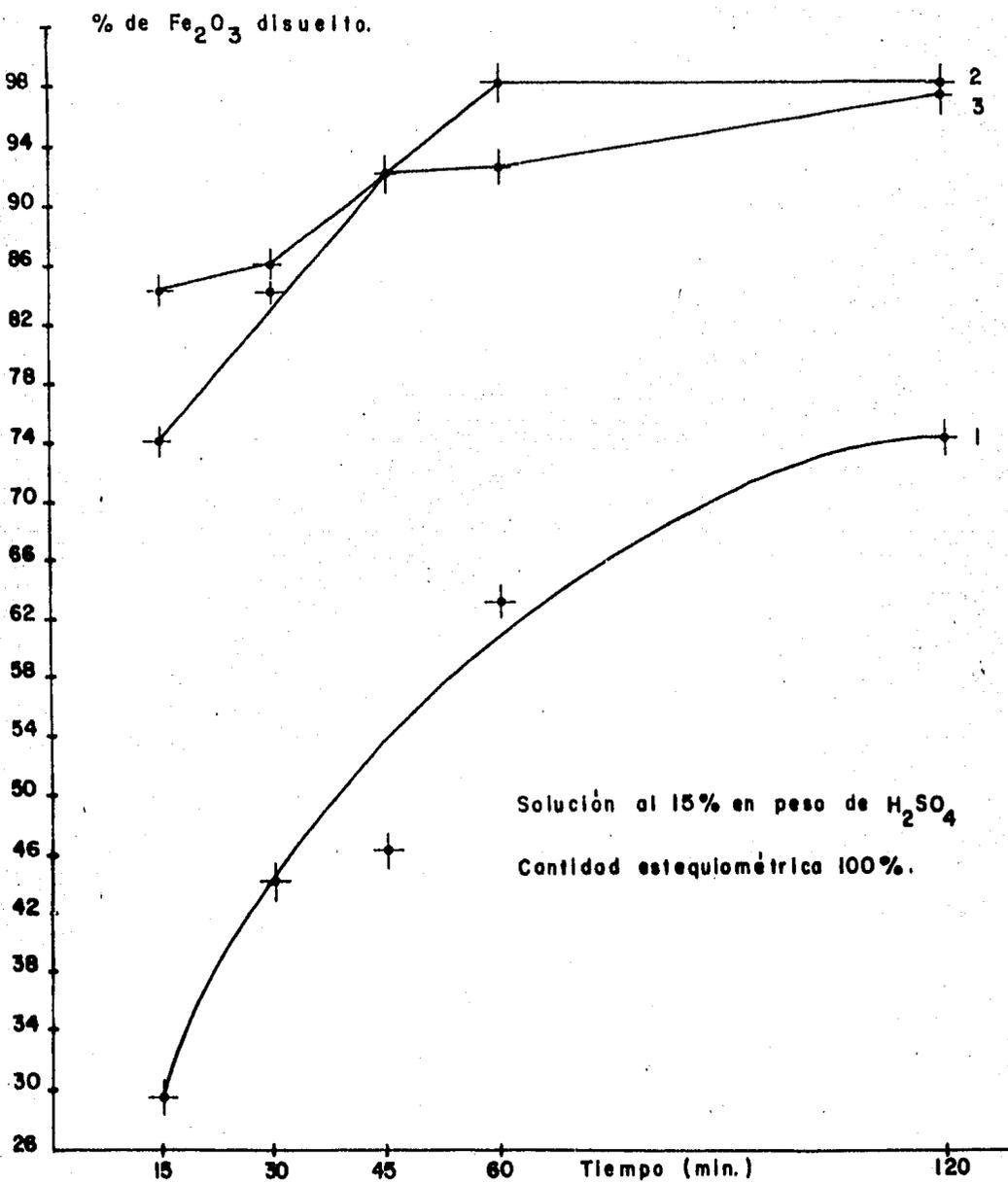
a) 15 minutos, b) 30 minutos, c) 45 minutos, d) 60 minutos  
e) 120 minutos.

Fig. 12. Influencia del tiempo en la lixiviación.



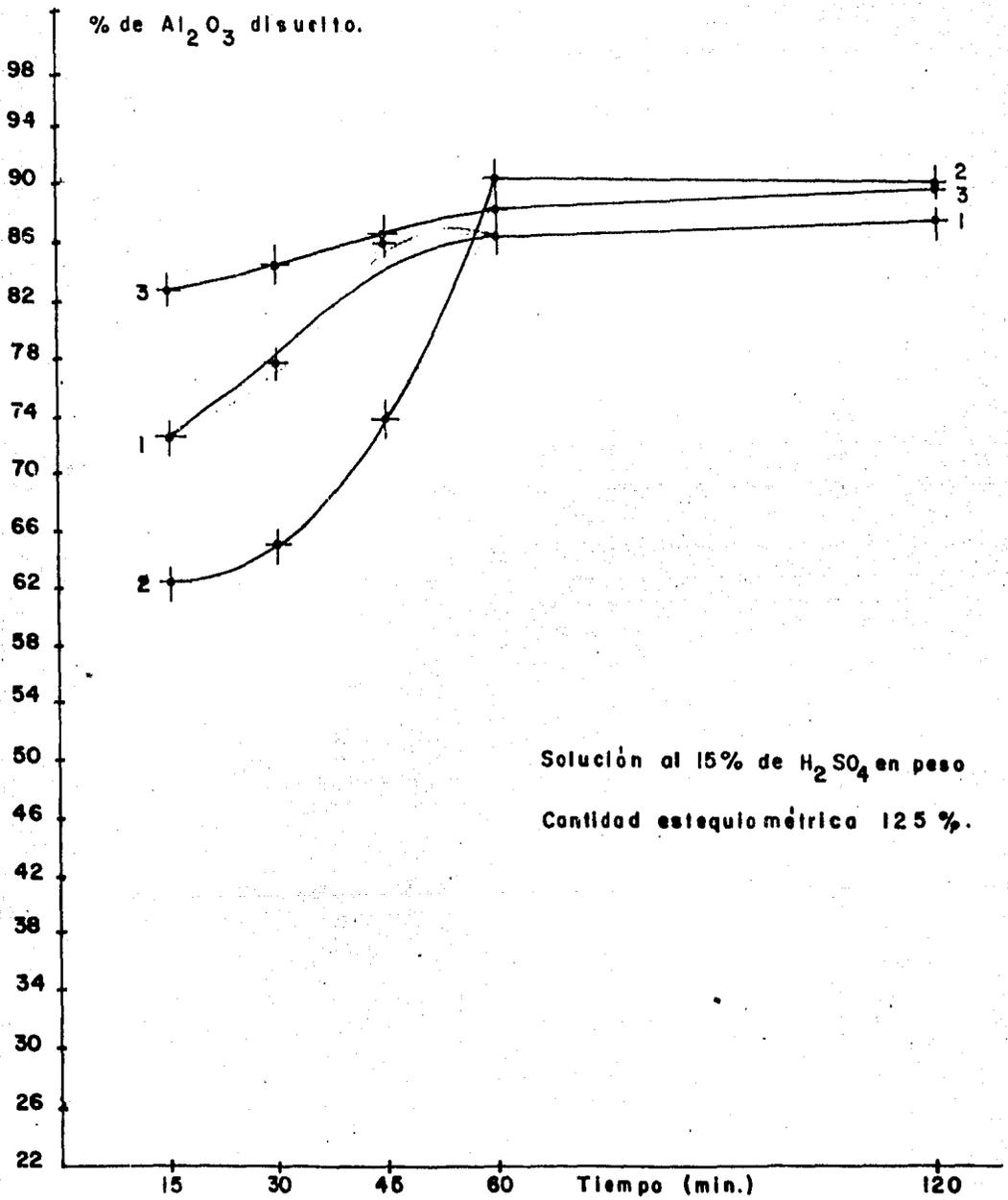
1) 100 °C., 2) 120 °C., 3) 130 °C.

Fig.13. Influencia de la temperatura en la lixiviación.



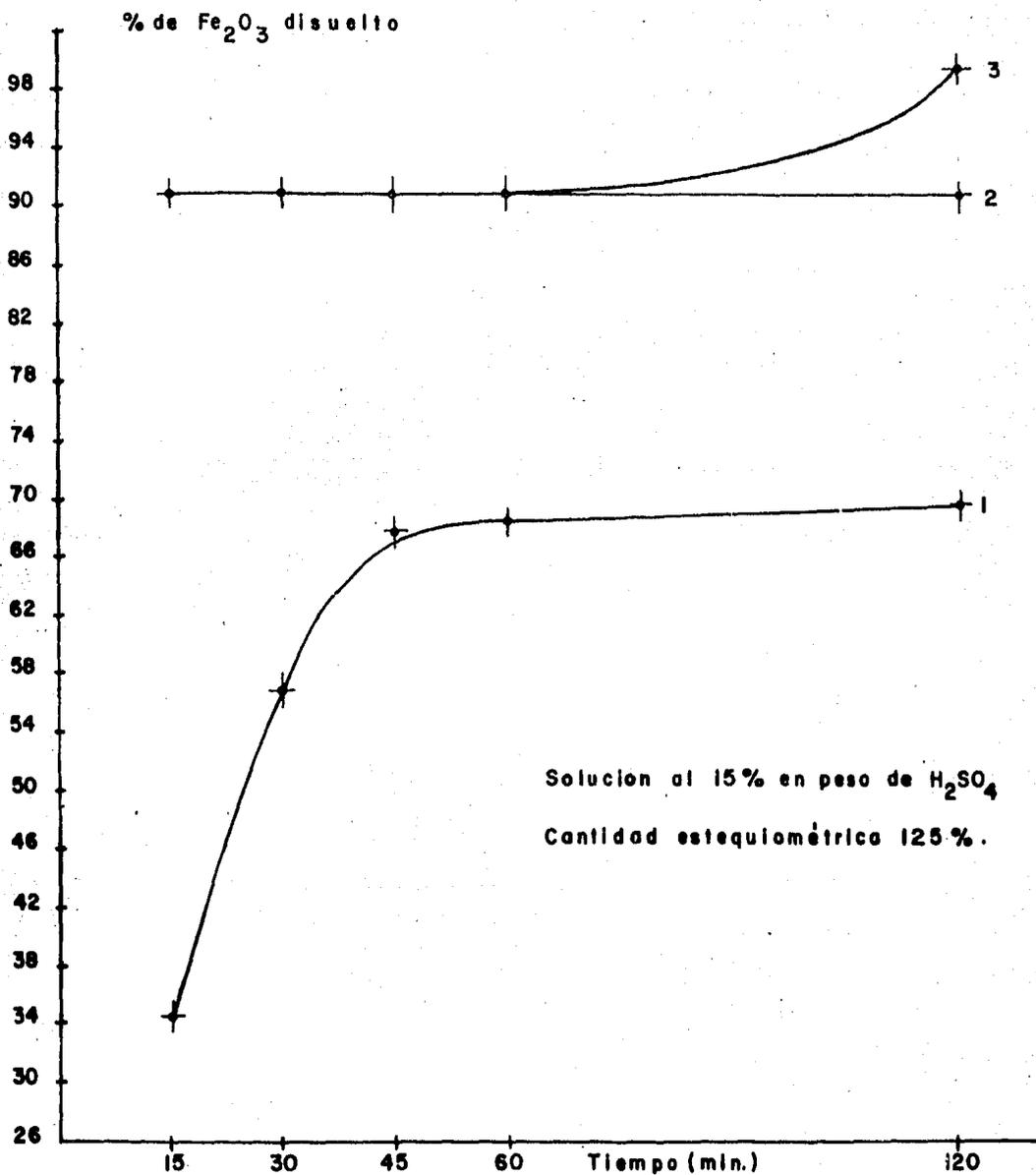
1) 100°C., 2) 120°C., 3) 130°C.

Fig.14. Influencia de la temperatura en la lixiviación.



1) 100 °C., 2) 120 °C., 3) 130 °C.

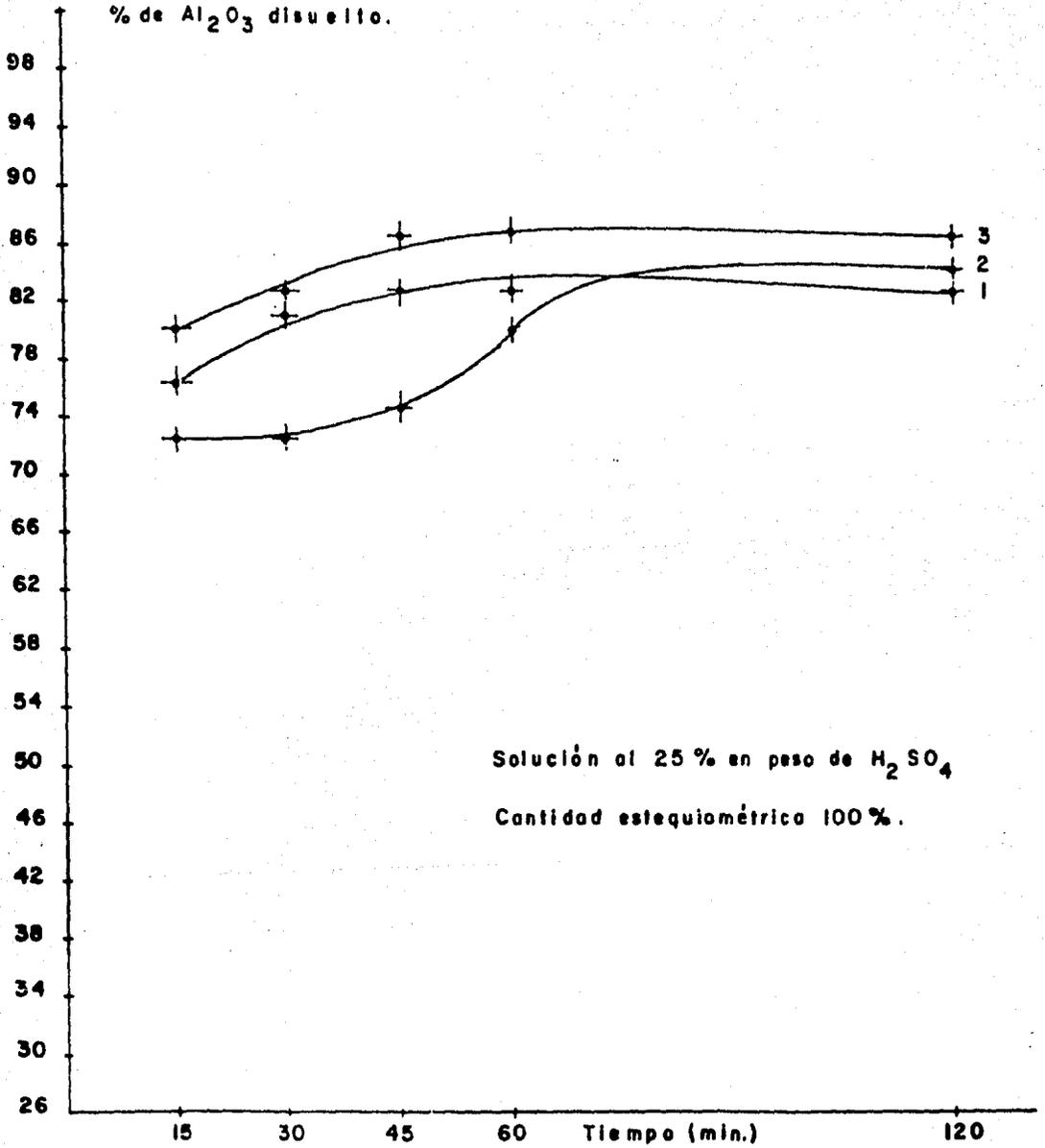
Fig. 15. Influencia de la temperatura en la lixiviación.



1) 100 °C., 2) 120 °C., 3) 130 °C.

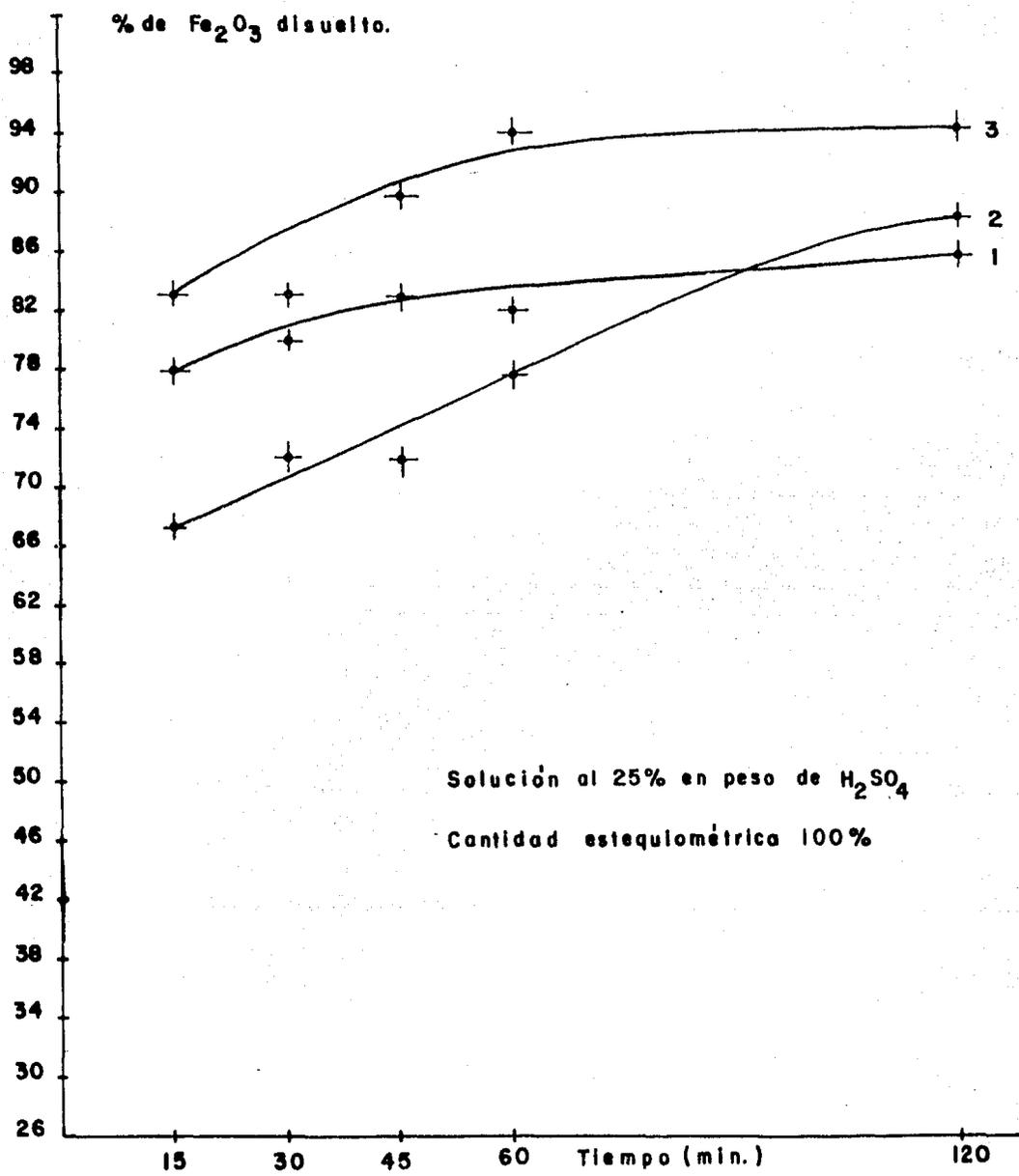
Fig.16. Influencia de la temperatura en la lixiviación.

% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  disuelto.



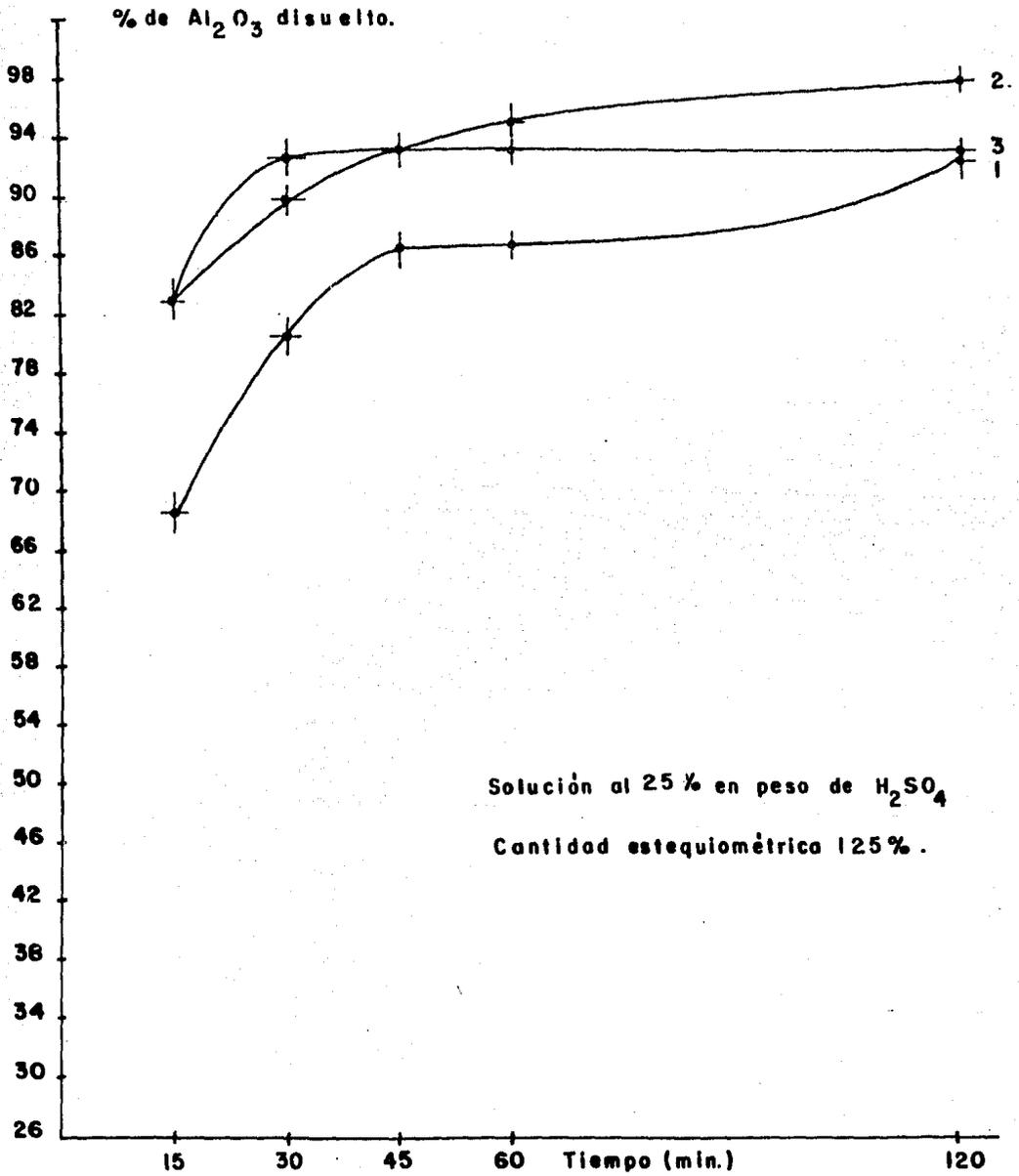
1) 100 °C., 2) 120 °C., 3) 130 °C.

Fig. 17. Influencia de la temperatura en la lixiviación.



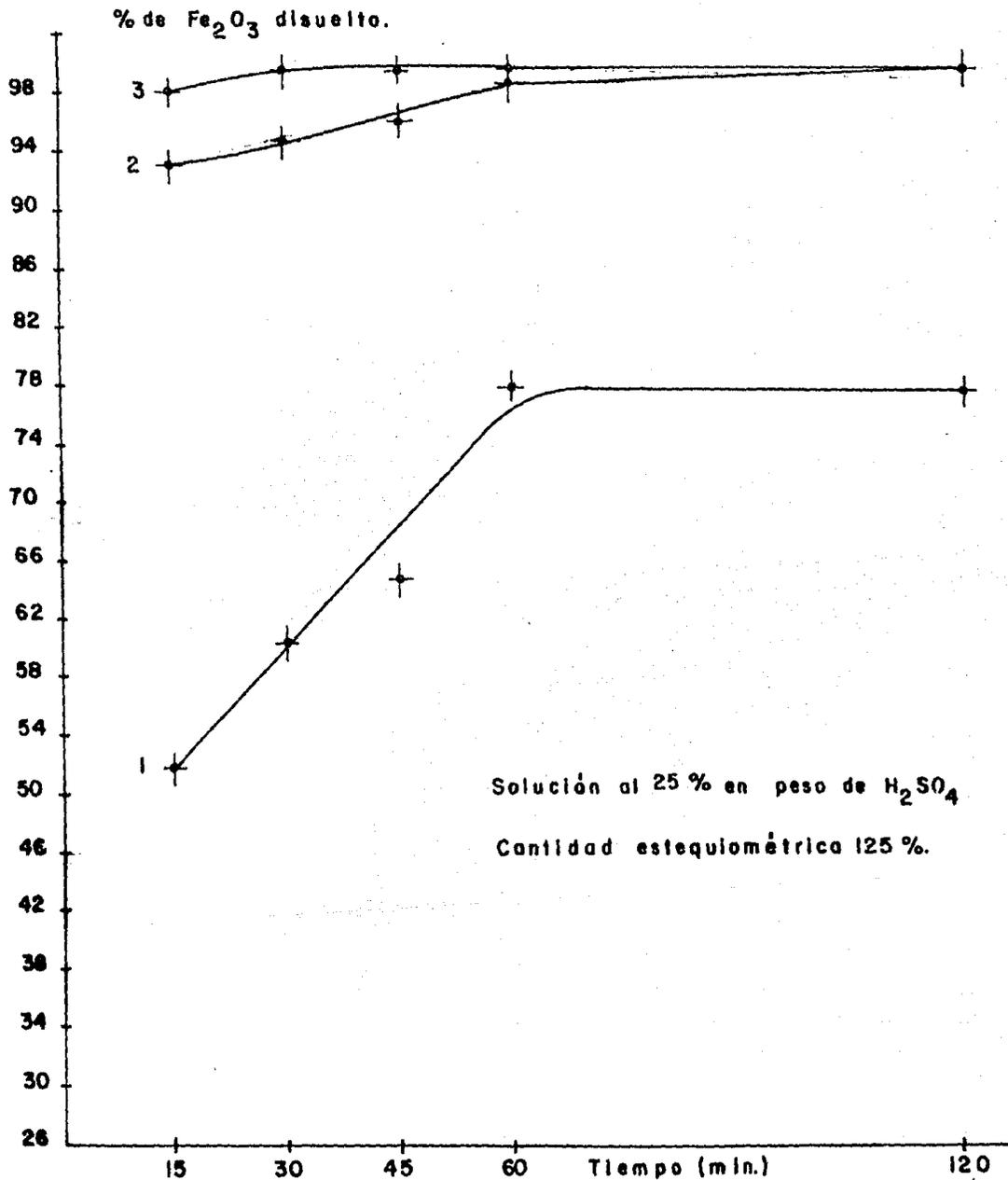
1) 100°C., 2) 120°C., 3) 130°C.

Fig.18. Influencia de la temperatura en la lixiviación.



1) 100°C., 2) 120°C., 3) 130°C.

Fig.19. Influencia de la temperatura en la lixiviación.



1) 100 °C., 2) 120 °C., 3) 130 °C.

Fig. 20. Influencia de la temperatura en la lixiviación.

### III. 2 Obtención de cloruro de aluminio.

Una vez obtenida la solución de lixiviación con la máxima extracción de óxido de aluminio se procedió a precipitar tricloruro de aluminio hexahidratado burbujeando cloruro de hidrógeno en la solución de sulfato de aluminio, la temperatura de la solución se mantuvo entre 60 y 80°C de esta forma se obtuvo un cloruro de aluminio hexahidratado de bajo contenido de hierro, ya que el cloruro de hierro no precipita en estas condiciones.

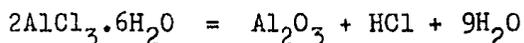
Los cristales de tricloruro de aluminio hexahidratado se filtraron y se lavaron con ácido clorhídrico concentrado, para eliminar la solución que contenía el hierro disuelto. Así se obtuvo un cloruro de aluminio de bajo contenido en hierro.

En la segunda prueba se disolvió el cloruro de aluminio en agua y se volvió a precipitar el cloruro de aluminio, burbujeando nuevamente cloruro de hidrógeno, y lavado posteriormente con ácido clorhídrico concentrado.

El cloruro de aluminio obtenido en el primer paso le llamamos cloruro de aluminio con una cristalización, y el cloruro de aluminio obtenido en el segundo paso le llamamos cloruro de aluminio con dos cristalizaciones.

#### III. 2.1 Calcinación del cloruro de aluminio.

Los cloruros obtenidos mediante una y dos cristalizaciones se calcinaron en crisoles de porcelana a 900°C, la reacción que se lleva a cabo es la siguiente:



De esta forma se obtiene óxido de aluminio y se desprende -- cloruro de hidrógeno.

A continuación se muestra el cuadro V donde se puede ver el análisis químico de la alúmina obtenida de la calcinación del - tricloruro de aluminio hexahidratado con una (1) y dos (2) cris- talizaciones, y el análisis químico del residuo (3) de la lixi- viación obtenido a partir de las condiciones óptimas.

Cuadro V.

	$Al_2O_3$	$SiO_2$	$Fe_2O_3$
1	98.2	0.8	0.5
2	98.3	0.6	0.4
3	4.9	92.1	1.0

### III. 3 Conclusiones.

En general se obtuvieron altos porcentajes de extracción de- óxido de aluminio en todos los experimentos de lixiviación rea- lizados.

Se pudo observar que a medida que aumenta la temperatura de- lixiviación, aumenta la extracción de óxido de aluminio.

Con respecto a las cantidades estequiométricas de ácido sul- fúrico se obtuvieron extracciones más altas de óxido de alumi- nio a mayor cantidad estequiométrica.

Por lo que respecta a la presión se puede decir que al aumen- tar esta, aumenta el punto de ebullición de la solución de lixi- viación, lo que da lugar a poder trabajar a temperaturas más -

altas, favoreciendo de esta forma la disolución de el óxido de aluminio.

Las condiciones óptimas de extracción de el óxido de aluminio que se encontraron fueron las siguientes:

- Temperatura 120°C.
- Tiempo de lixiviación 30 minutos.
- %C.E de ácido sulfúrico 125%.
- Porcentaje en peso de la solución para lixiviar 25%.

La máxima extracción de óxido de aluminio se obtuvo con las siguientes condiciones:

- Temperatura 120°C.
- Tiempo de lixiviación 120 minutos.
- %C.E de ácido sulfúrico 125%.
- Porcentaje en peso de ácido sulfúrico de la solución para lixiviar 25%.

En ambas condiciones de extracción se disolvió prácticamente todo el óxido férrico presente en la arcilla.

RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS FUTUROS.

- 1) En trabajos futuros se podría estudiar la calcinación de la arcilla caolinítica en una cama fluidizada.
- 2) En el presente trabajo se uso una arcilla de bajo contenido de hierro, se recomienda repetir este trabajo con arcillas de alto contenido de hierro y mayor cantidad de impurezas.
- 3) Se podría estudiar también diversos métodos de cristalización de sales de aluminio a partir de la solución de sulfato de aluminio obtenida en el presente trabajo.

BIBLIOGRAFIA.

- 1) Ralph E Grim. Clay Mineralogy.  
Mc. Graw - Hill Book Company  
Second Edition 1968.
  
- 2) W.E. Bownell. Structural Clay Products.  
Edited by Herausgegeben Von Springer - Verlag. 1965.
  
- 3) Nicolas Yris Rovirosa. La Alunita.  
Nacional Financiera S.A. 1965.
  
- 4) Ralph E. Grim. Applied Clay Mineralogy.  
Mc. Graw - Hill Book, Inc. 1962.
  
- 5) Julio Alberto Juarez Islas. Caracterización de 6 caolines mexicanos y evaluación de su potencialidad como materia - prima para la obtención de alúmina grado metalurgico.  
Tesis U.N.A.M. Facultad de Quimica. 1980.
  
- 6) U.N.A.M. Fac. de Quimica. Primer Simposium Nacional Sobre Obtención de Alúmina a partir de minerales no bauxiticos.  
Organizado por el Depto. de Ing. Quimica Metalúrgica de la División de Estudios de Posgrado.  
C.U., 9 de marzo de 1982.
  
- 7) C.B. Gill. Nonferrous Extractive Metalurgy.  
A Wiley - Interscience Publication. 1980.

- 8) J.D. Gilchrist. Extraction Metallurgy.  
Pergamon Press, Second edition 1980.
  
- 9) Comisión de Fomento Minero. Análisis de Minerales.  
5a. Edición 1977.
  
- 10) D.H.H. Quon. Acid processes for the extraction of  
Alumina: Part 1. CANMET. December 1977.
  
- 11) D.H.H. Quon and G.R. Lemieux. Acid processes for the  
extraction of alumina: Part II. CANMET. April 1978.
  
- 12) D.H.H. Quon and G.R. Lemieux. Acid processes for the  
extraction of alumina: Part III and Part IV.  
CANMET. November 1978.