

7
2ef



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LA
RAPIDEZ DE DISOLUCION DE DOLOMITA
EN ACIDO SULFUROSO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO METALURGICO

PRESENTA

JOSE ALEJANDRO COUTTOLENC CASTRO

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

México, D. F.

1991



Universidad Nacional
Autónoma de México



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 está 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.

INDICE

INTRODUCCION	1
REVISION BIBLIOGRAFICA	3
ANEXO A LA REVISION BIBLIOGRAFICA	11
I. FUNDAMENTO TEORICO	
1.1 Características mineralógica de la dolomita	13
1.2 Solubilidad de los gases en líquidos	16
1.3 Influencia en la cinética del proceso	20
1.3.1 Tamaño de partícula	20
1.3.2 Tiempo de residencia	20
1.3.3 Velocidad de agitación	22
1.3.4 Cinética de la reacción	23
1.4 Solubilidad y precipitación	25
1.4.1 Condición coloidal	28
II. DESARROLLO EXPERIMENTAL	
2.1 Descripción del método experimental	31
2.1.1 Descripción del equipo	34
2.2 Diagrama de flujo	35
2.3 Establecimiento en las variables de operación	37
III. RESULTADOS Y CALCULOS	
3.1 Resultados	38
3.2 Calculos respecto a la cinética de disolución	42
IV. ANALISIS DE RESULTADOS	46
V. CONCLUSIONES	49
VI. PROPIEDADES Y USOS INDUSTRIALES DEL OXIDO DE MAGNESIO	51

RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS A FUTURO	58
INDICE DE DIAGRAMAS ESQUEMAS Y TABLAS	59
BIBLIOGRAFIA	60

I N T R O D U C C I O N

Si con la apertura del mercado libre en nuestro país, trae como efecto un desarrollo económico y tecnológico al competir con otros países, por lo que tiene que mejorar la calidad de nuestros productos. Siendo éste el motivo de crear programas de investigación que nos permitan llegar al desarrollo de los procesos, de tal forma que, los costos de producción bajen de igual forma con los costos de operación, así como también, optimizar el aprovechamiento de los recursos naturales como materia prima que sea abundante en el país para poder satisfacer las necesidades que se obtengan en un determinado producto, y si es posible, exportarlo.

La necesidad de obtener productos químicos de alta pureza, utilizando minerales de baja ley o de alto contenido de impurezas en áreas como; concentración, recuperación y extracción. Estos minerales existentes, son requeridos para una investigación en el mejoramiento de los procesos para que sean rentables. Además, dentro los mismos procesos, se debe tener la tecnología para evitar la contaminación al medio ambiente, por lo que se evitaría un deterioro a la ecología.

Entre los productos de origen mineral destaca la producción del óxido de magnesio. Este compuesto se procesa en México y su producción del país con el mercado mundial es del 2 % (ref. 31).

En México se producen diferentes grados de óxido de magnesio, según su aplicación, y son los siguientes:

- a) Grado 1, con una pureza promedio de 96.94 %.
- b) Grado 2, con una pureza mínima de 98.53 %.
- c) Grado 3, con una pureza máxima de 99.147 %.

d) Grado "Refractario".

El óxido de magnesio tiene una amplia aplicación, por ejemplo; en la agricultura, para cosméticos, productos farmacéuticos, en la ganadería y en la industria metalúrgica. Compañías como es la industria farmacéutica y productos para ganado, necesitan que sus proveedores les vendan óxido de magnesio de buena calidad. Por lo que corresponde al costo del óxido de magnesio de mayor pureza, es superior que el óxido de magnesio de menor pureza.

La obtención del óxido de magnesio de alta pureza, requiere de un cuidadoso control del proceso en precipitación del hidróxido de magnesio. Antes de precipitarlo, se requiere eliminar algunas impurezas como son el dióxido de carbono del agua de mar, que inevitablemente conduciría a la formación del carbonato de calcio insoluble bajando el grado del óxido de magnesio. También, un control mal llevado en la calcinación sobre la piedra caliza o dolomita, dejaría un corazón de carbonato sin descomponerse con el efecto adverso en la pureza.

El objetivo del presente trabajo se sintetiza: "Aumentar la pureza del óxido de magnesio por medio de la solubilización del óxido de magnesio crudo con dióxido de azufre". Para esto se estudió la cinética de disolución en mezcla de carbonato de calcio y carbonato de magnesio con dióxido de azufre a presión atmosférica determinándose las variables que lo afectan. No se pretende separar calcio y magnesio de una dolomita, si no la idea es, obtener calcio como compuesto y magnesio como compuesto, este último con una pureza elevada.

En éste trabajo se obtienen resultados satisfactorios, logrando el objetivo propuesto para elevar su rendimiento en todo proyecto industrial,

REVISION BIBLIOGRAFICA

Las materias primas que se utilizan para la producción del óxido de magnesio son; la magnesita, cloruro de magnesio, la dolomita, el agua de mar y diversas salmueras naturales.

La magnesita, literalmente, se refiere al mineral natural, pero comunmente se utiliza para dos tipos de materiales y son los siguientes; magnesita apagada y magnesita grado caustico. Cuando la magnesita proviene del agua de mar, también recibe el nombre de magnesita calcinada grado caustico o magnesita apagada. Después de algunos años, la literatura se inclinó a referirse como magnesita grado refractario y magnesita calcinada grado cáustico. La magnesita grado refractario, se refiere a el producto granular por medio de una calcinación de magnesita, brucita u otro material que se reduce a magnesita arriba de 1450 °C, para obtener una propiedad física de un granulo estable para la manufactura del mismo (ref. 33)

El término de "alto grado", se refiere a la magnesita grado refractario que contiene una magnesita arriba de 96 % con un peso específico mayor de 3.2 como resultado de un proceso de sinterización a temperaturas altas. La magnesita calcinada grado caustico, es producto cuando la magnesita o material se reduce a magnesita por medio de calor, éste es calentado a menos del 10 % de pérdidas por ignición, cuando la sinterización es menor que 900 °C (ref. 33).

Las principales plantas en los Estados Unidos que producen magnesita, se encuentran en los estados de Nevada y Washington por Basic Refractories Division of C.E. Mineral. En el estado de Nevada se encuentran yacimientos de magnesita, que dependiendo el grado del mineral, es triturado, para después pasar al almacenamiento y seguir con las siguientes operaciones; el mineral pasa primero por un horno y posteriormente es llevado por dos circuitos que

se separan. Uno de estos es para la magnesia calcinada grado cáustico y el otro circuito es para la magnesia apagada. En el estado de Washington, la dolomita está presente en la magnesita. El mineral es triturado menos de 1/8 in., después es almacenado para seguir una flotación. Las impurezas ligeras, que son la sílice y la dolomita son separadas, La magnesita que no flota es molida para seguir una calcinación u otra flotación. El mineral que flota, se reduce a malla - 65 y se lleva a flotación; primero flota la sílice y después sigue la flotación de la magnesita. El mineral es secado y calcinado en hornos rotatorios para obtener una magnesia grado refractario (ref. 33).

En Israel, se encuentra una planta desarrollada por International Mineral & Chemical Company, que obtiene magnesia grado refractario a partir del cloruro de magnesio. Este es obtenido como producto final de un licor en una solución salina de cloruro de magnesio, sulfato de magnesio, cloruro de potasio y cloruro de sodio. La solución inicial pasa por unos espesadores eliminando los lodos, el sobreflujo se calienta a 65 °C en un reactor con cloruro de magnesio en solución y sólidos como son la carnalita y la kieserita cuyas formulas son; $KCl-MgCl_2 \cdot 2H_2O$ y $MgSO_4 \cdot 2H_2O$ respectivamente. La carnalita se descompone para formar cloruro de magnesio y cloruro de potasio, donde el cloruro de potasio reacciona con el sulfato de magnesio para formar la sal kainita ($KCl-MgSO_4$) después de un tiempo, el sulfato de potasio precipita y es separado. La solución pasa por unos evaporadores con el fin de incrementar la concentración y se le añade sosa para neutralizar la solución y enfriarlo a 55 °C, donde la misma solución cristaliza el cloruro de potasio y el cloruro de sodio y ambos son separados. Luego la solución pasa por enfriadores para precipitar el cloruro de magnesio hexahidratado en forma de escamas. Este pasa por un horno rotatorio para deshidratarlo y posteriormente descomponer el cloruro de magnesio por una pirólisis para obtener un óxido de magnesio grado refractario (refs. 8, 19 y 33).

La producción comercial de magnesia proveniente del agua de mar inició en 1885, en las costas de Francia frente al mar Mediterráneo. El licor de la piedra caliza, se mezclaba con el agua de mar en tanques largos de almacenamiento, el sobreflujo corría de tanque a tanque donde el último precipitaba como hidróxido de magnesio sobre arena de playa, posteriormente se extraía y era calcinado (ref. 33).

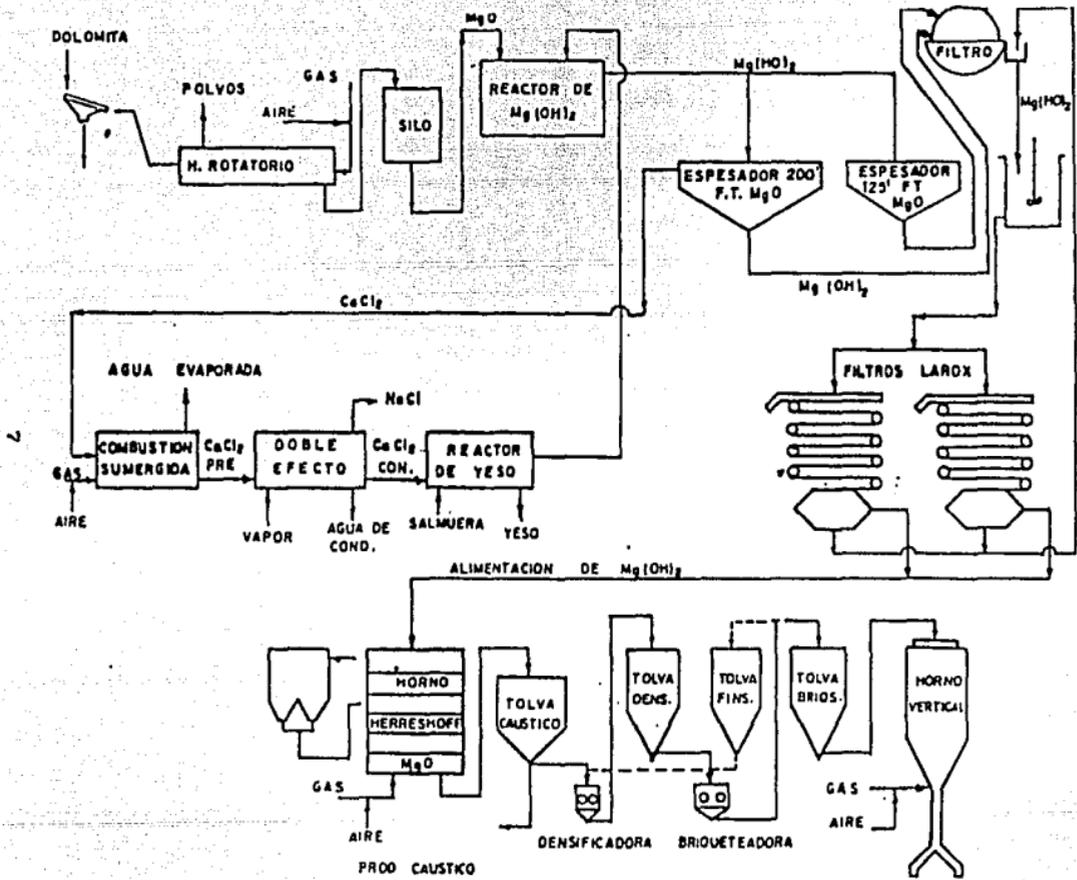
Actualmente las operaciones de plantas, las cuales producen magnesia utilizando agua de mar desde 1949. El agua de mar es descarbonatada con ácido sulfúrico y precipitar una cantidad de calcio. Por otro lado, la piedra caliza es triturada y calcinada al formarse óxido de calcio. Después se hidrata formándose hidróxido de calcio, que posteriormente, se mezcla con el agua de mar. La solución salina pasa a ser insoluble y precipita por la presencia del hidróxido de calcio. El hidróxido de magnesio sedimentado, se lava en contraflujo de agua para eliminar el cloruro de calcio y el agua de mar. Una vez filtrado el hidróxido de magnesio, se calcina para obtener un óxido de magnesio grado refractario (refs. 31 y 33).

En otro proceso similar, la dolomita es triturada y calcinada para obtener óxido de magnesio crudo por medio de un horno rotatorio. Este mineral calcinado, se hidrata y posteriormente se mezcla con agua de mar previamente tratada para formar hidróxido de magnesio. La solución pasa por unos espesadores que posteriormente pasarán por unos filtros y serán lavados con agua tratada y se lleva a cabo una segunda filtración y por último es calcinado (ref. 31).

En otros procesos para la obtención del mismo producto, pero en diferentes caminos como es el proceso de Pattinson, que explica; la dolomita calcinada se mezcla con agua y se pasa por una corriente de dióxido de carbono. La solución tiende a ser básica por la presencia del hidróxido de calcio y de magnesio. El dióxido

do de carbono se ioniza precipitando carbonato de calcio, al mismo tiempo, el pH de la solución baja quedando bicarbonato de magnesio disuelto, el carbonato de calcio y las impurezas insolubles deben ser separados de la solución para que no se disuelvan partículas de carbonato de calcio. La solución se aerea y se calienta para precipitar carbonato de magnesio y posteriormente se aumenta el pH a la solución precipitando carbonato de magnesio básico, y finalmente es llevado a una calcinación para obtener periclase (refs. 17, 18 y 19).

También, Marine Chemical Company (California) y Feberindustrie A.G. (Noruega), obtienen el mismo producto con el mismo proceso. Marine Chemical Company, mezclan el agua de mar sin tratar con hidróxido de calcio, el carbonato de calcio que se forma y la caliza no calcinada son separados con un filtro de arena. La solubilidad se vuelve a mezclar con hidróxido de calcio para formar hidróxido de magnesio, y éste es separado para obtener diferentes productos que son; leche de magnesia, magnesia apagada, magnesia grudo refractario y el último se inyecta dióxido de carbono para obtener carbonato de magnesio y ser calcinado. En la segunda compañía; al agua de mar se le pasa una corriente de aire para eliminar el dióxido de carbono, por otro lado, la piedra caliza calcinada se hidrata para formar hidróxido de calcio y posteriormente es eliminado el exceso de humedad para reciclar al hidratador. El hidróxido de calcio se mezcla con agua de mar para precipitar el hidróxido de magnesio, que es lavado. Luego sigue por dos pasos, el primero se pasa una corriente de dióxido de carbono proveniente de la calcinación y gas recirculado para precipitar carbonato de magnesio trihidratado y calcinarlo para obtener óxido de magnesio. El segundo paso, es inyectarle a la solución dióxido de carbono a presión y formar una solución de bicarbonato y precipitar el carbonato de calcio, luego se calienta la solución para obtener carbonato de magnesio trihidratado y posteriormente carbonato de magnesio básico. Finalmente se calcina para obtener el mismo producto de alta pureza (ref. 17).



ESQUEMA DEL PROCESO DEL OXIDO DE MAGNESIO EN QUINICA DEL REY

FIGURA 2

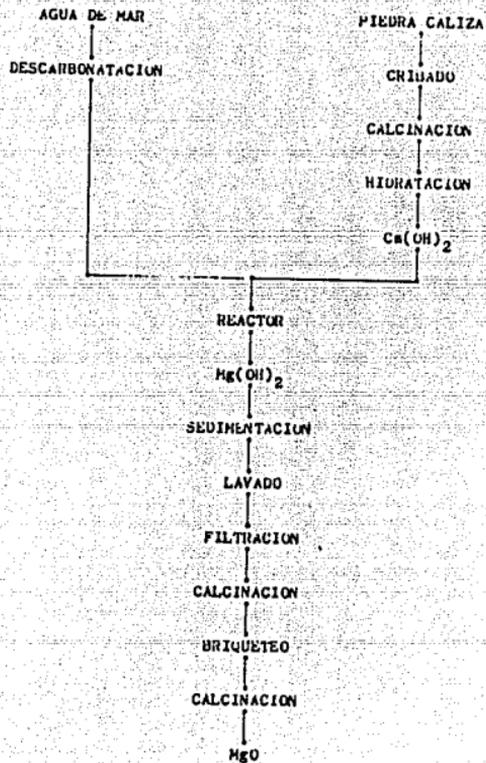


DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO DEL OXIDO DE MAGNESIO
QUIMICA DEL MAR

FIGURA 3

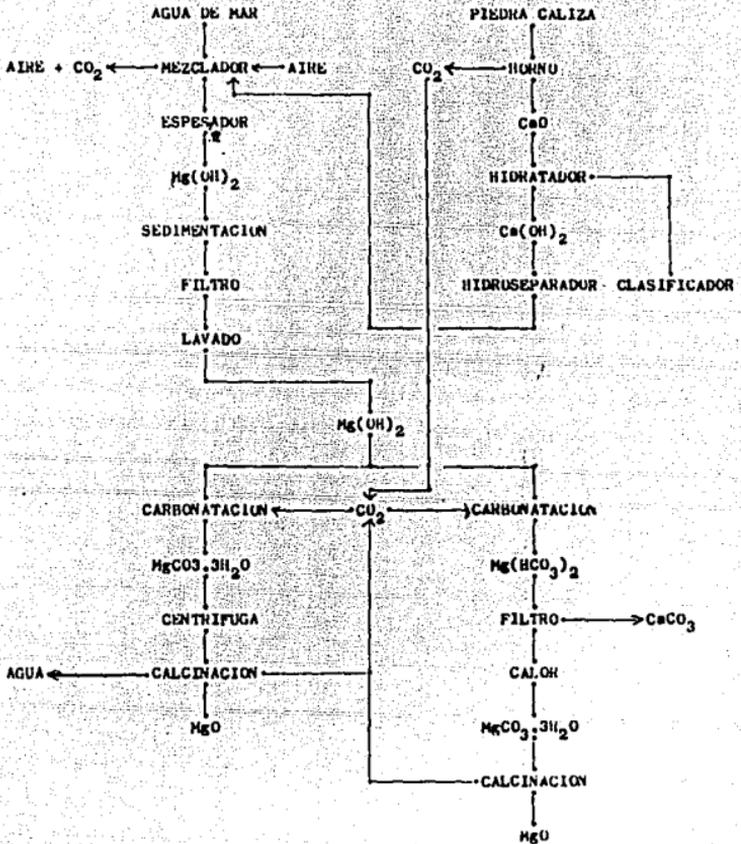
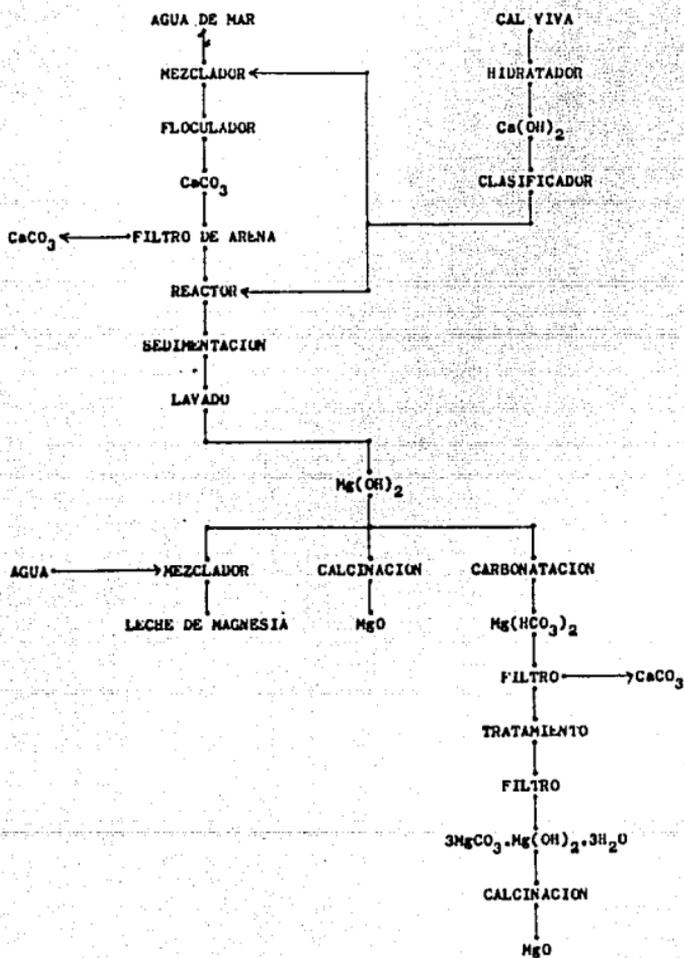


DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO DEL OXIDO DE MAGNESIO EN VERFAHREN (NOROEGA)

DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO DEL OXIDO DE MAGNESIO EN
MARINE CHEMICAL COMPANY (CALIFORNIA)



ANEXO A LA REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

El autor expresa lo siguiente en su opinión:

De acuerdo con Stanley J. Lefond (ref. 33): la obtención de magnesita a partir de magnesita tiene problemas menores dentro el producto final en comparación de otros procesos debido que el calcio es el elemento de menor contenido dentro del mineral, pero el caso de la sílice, se debe tener un control en la molienda que posteriormente sea eliminado en su mayor parte, en el área del proceso de flotación.

De acuerdo con Gaytan Farias Moises, Jaekel y Stanley J. Lefond (refs. 8, 17 y 33); en el proceso para obtener el mismo producto a partir de cloruro de magnesio, se debe tener un control riguroso. Primero precipitando sulfato de potasio y después sobre saturando la solución eliminando la sal potasa y la sal sódica. La parte importante del proceso está en precipitar el cloruro de magnesio y el sulfato de magnesio sin tener que precipitar demasiada cantidad de sal potasa y sal sódica en un intervalo pequeño entre las solubilidades de varios compuestos y también que sea rentable. Además, con otros productos alternos; como son la sal potasa y la sal sódica. Este proceso, se necesita estar en una zona donde se pueda obtener cloruro de magnesio como es el caso del mar Muerto por su alta concentración de sales dentro el mismo.

De acuerdo con la publicación del grupo Peñoles y por Stanley J. Lefond (refs. 31 y 33); al obtener el producto anterior a partir de la piedra caliza o dolomita con el agua de mar. Se tiene el problema que si la calcinación no es eficiente pasaría junto con la sílice en un clasificador o puede darse el caso de pasar con el carbonato de calcio al hidróxido de magnesio. Este gasto del proceso se podría aprovechar. También se puede decir de lo anterior, que el volumen de agua para obtener periclasa a partir de agua de mar y piedra caliza, se necesita mayor volumen en com-

paración con el mineral para obtener una misma cantidad de producción.

De acuerdo con Jaekel R. Judd G. y Kirk Othmer (refs. 17 y 19); con el proceso de Pattinson, se necesita precipitar el carbonato de calcio sin tener que precipitar el magnesio al mismo tiempo como carbonato. La variable principal es el pH, para que esté en equilibrio el ion carbonato, pero como la concentración del carbonato aumenta, podría coprecipitar el carbonato básico de magnesio, por lo que es necesario aumentar el volumen de la solución para disminuir la concentración de éste elemento y al mismo tiempo disminuye la concentración de calcio, pero llega al equilibrio donde el carbonato ya no predominaría en la solución, si no el bicarbonato sin poder precipitar el carbonato de calcio.

Concluyendo de lo anterior, se podrían tomar como ideas a un futuro[†] los siguientes puntos:

- 1.- Una operación donde el magnesio no intervenga directamente, por ser insoluble, en las reacciones de precipitación de compuestos de calcio.
- 2.- Una tecnología desarrollada, que con el mismo equipo de producción se obtenga mayor producción.
- 3.- Una tecnología para el activo fijo de una planta, donde se podría aprovechar y controlar fácilmente los gases contaminantes, como es el caso del dióxido de carbono o dióxido de azufre.

† Esto se refiere de que se han estudiado pero no se han podido llevar a cabo por diversas causas.

C A P I T U L O I

FUNDAMENTO TEORICO

1.1 Características mineralógica de la dolomita.

En la era precámbrica medio y bajo, fué la última etapa de la tierra donde estuvo en suspensión el dióxido de carbono en la atmósfera, por otra parte, las aguas de los mares y lagos salados contenían varias sales en solución. El dióxido de carbono se solubilizó en el agua formandose carbonatos debido a las características de éste gas. Cuando las sales de los mares y lagos salados se saturaron por la evaporación, dieron origen una precipitación química más abundante, que son las calizas y las dolomias, estos últimos reciben el nombre de dolomitas. Siendo la mayoría de ellos el resultado de alteración de los sedimentos o rocas carbonatadas por salmueras hipersalinas (ref. 1).

Los factores de concentración, temperatura y cantidades de distintos constituyentes en la solución, controlan el caracter de los minerales formados. Por otra parte, ciertas intrusiones igneas han alterado grandes cantidades de calizas en torno suyo, convirtiendolas en dolomitas. Sin embargo, esta dolomita aparece definitivamente relacionado con las fisuras y fallas que indican su origen metamórfico. Esto se debe a que el agua disuelve sus constituyentes más solubles y cuando entran en las fisuras más grandes empieza a subir a regiones lentamente, de menor presión y temperatura, por lo que se llega al punto de saturación y empieza a cristalizar depositandose en las paredes de la fisura hasta llenarse, por lo que se le conoce el término de beta (ref. 12).

Son muy pocos los organismos que segregan caparazones con un contenido apreciable de calcio y magnesio, y, entre los pocos que lo hacen, la relación entre cantidades de dicho carbonatos es muy inferior en la que se dá en la dolomita. Este mineral no se

encuentra en rocas terciarias, pero abundan y muy difundido en los estratos mezosoico (ref. 1).

Los yacimientos más considerables de dolomita en la República Mexicana con alto contenido de magnesio, se encuentran en los estados de Guerrero y Coahuila. Mientras que en casi todos los de más estados se pueden encontrar yacimientos de caliza dolomítica como se muestra en la figura 1.1.1.

La composición química de la dolomita; que es un carbonato de calcio y de magnesio en su mayor parte, tienen la relación de un 54.35 % como carbonato de calcio y un 30.4 % como carbonato de magnesio. Su red cristalina es como la calcita, pero alternandose iones de calcio y magnesio a lo largo de su eje de simetría. Su hábito es rombohédrico, su lustre es vítreo tirando a perlino en algunas de sus variedades. Su color es blanco rojizo o blanco rosado, también, gris y negro, de transparente a translúcido. Su raya es blanca. Su dureza es de 3.5 a 4.0 y su peso específico es de 2.85 a 2.95 (refs. 4 y 32).

FIGURA 1.1

- PRODUCCION DE OXIDO DE MAGNESIO
- ☉ YACIMIENTOS CON ALTO CONTENIDO DE MAGNESIO
- △ YACIMIENTOS CON ALTO CONTENIDO DE CALCIO

- | | |
|-------------------------------------|-----------------------------------|
| 1) Sierra Mojada, Coah. | 6) N. Poniente Cd. Valles, Tamps. |
| 2) Potrero del Llano, Coah. | 7) Jalpan, Gro. |
| 3) Anticlinal de la Caja, N.L. | 8) Vizarrón, Gro. |
| 4) N. Poniente de Hidalgo, Tamps. | 9) Molango, Hgo. |
| 5) N. Poniente Gómez Farías, Tamps. | 10) Mezquitlan, Hgo. |



1.2 Solubilidad de los gases en líquidos.

La solubilidad de un gas en un líquido, tiene un valor limitado y definido que depende de la naturaleza del gas y del líquido. Como se encuentra en equilibrio heterogéneo se puede demostrar por los grados de libertad. También se puede expresar los resultados para medir la solubilidad de un gas en un líquido definiendo dos coeficientes, y son; coeficiente de absorción (α) y el coeficiente de solubilidad (β).

La influencia de la presión sobre un gas, afecta la solubilidad de tal modo sigue la ley de Henry. La causa de la divergencia con respecto al comportamiento ideal de los sistemas gas-líquido reside en la diferencia en complejidad molecular entre las dos fases, formación del compuesto entre el soluto y el disolvente con la ionización. Para el caso del dióxido de azufre se tienen desviaciones debido a su interacción química.

Cuando se disuelve un gas en agua, generalmente hay una liberación de calor, con el principio de Chatelier; que la elevación de la temperatura, producirá una disminución en la solubilidad del gas. Esta es la razón que se pueden expulsar fácilmente los gases de una solución por ebullición (refs. 10 y 13).

Es posible que por métodos termodinámicos se pueda deducir para una presión constante y suponiendo un gas ideal, tenemos la ecuación siguiente (ref. 22).

$$\text{Log } \frac{C_2}{C_1} = - \frac{\Delta H}{2.303R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]$$

C; Concentración del gas en fase líquida.

ΔH ; Calor de disolución.

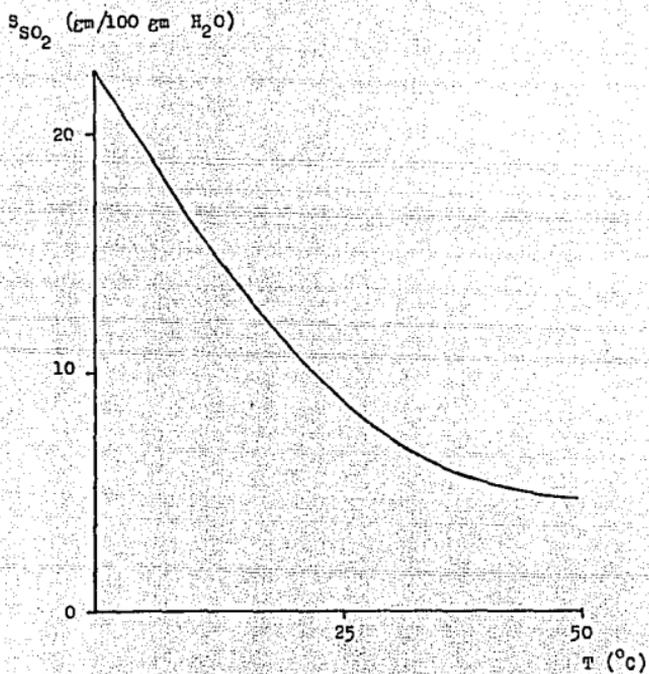
T; Temperatura $^{\circ}\text{K}$.

En la figura 1.2.1 se encuentra la curva de solubilidad del dióxido de azufre en agua. Además, en la figura 1.2.2 se encuentra la gráfica de la estabilidad del ácido sulfuroso en función del pH. La relación de interacción química del dióxido de azufre con el ácido sulfuroso y el bisulfito se definen a continuación (refs. 22 y 30):

$$\text{Log} \frac{[\text{H}_2\text{SO}_3]}{P_{\text{SO}_2}} = 0.15$$

$$\text{Log} \frac{[\text{HSO}_3^-]}{P_{\text{SO}_2}} = - 1.82 + \text{pH}$$

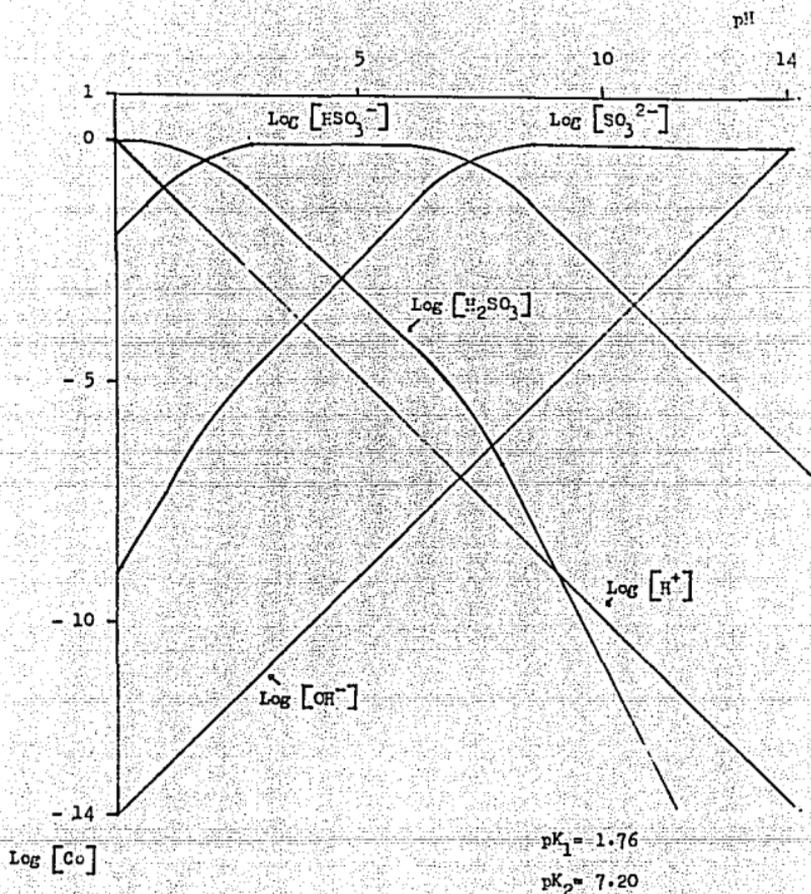
FIGURA 1.2.1



CURVA DE SOLUBILIDAD DEL DIOXIDO DE AZUFRE EN AGUA
VS TEMPERATURA

(ref. 29)

FIGURA 1.2.2



Co : Concentración total
(ref. 21)

DIAGRAMA DE pH VS $\text{Log} [\text{Co}]$ DEL ACIDO SULFUROSO CONSIDERANDO

$\text{Co} = 1 \text{ M A } 25^\circ \text{C}$

1.3 Influencia en la cinética del proceso.

Para poder desarrollar un proceso, se deben controlar los parámetros que se están aplicando con objeto de poder limitar las variables y obtener resultados aceptables en condiciones idóneas.

1.3.1 Tamaño de partícula.

Para el proceso, se utiliza mineral de tamaño óptimo para su máxima eficiencia en resultados con el rango de distribución el cual se está utilizando. La función primaria en el análisis de partículas es: obtener cuantitativamente datos estadísticos de tamaño y distribución de partículas con la materia prima que se está trabajando, sin embargo, para partículas de geometría irregular se puede evaluar su tamaño en término de una forma simple llamado "diámetro equivalente" (refs. 14, 25 y 36). Los métodos más comunes para un análisis de tamaño de partícula con sus rangos efectivos está dada por la tabla 1.3.1.

El análisis de cribas es el más común que se usa y puede trabajarse en medio seco o húmedo. Este método se emplea en pasar material con un peso conocido a través de mallas de cada criba. La primera criba (en la parte superior) debe tener una abertura mayor e ir disminuyendo en la última criba, para que el material que tenga un tamaño menor que la abertura de la malla que se encuentra pase hasta atorarse por medio de un movimiento mecánico.

1.3.2 Tiempo de residencia.

Es de interés que una reacción sólido-líquido y específicamente en una agitación, nos de a conocer el tiempo adecuado para una solución con mejores características en el mineral con finalidad de reducir su tamaño.

Para esto es necesario realizar pruebas que determinen el

TABLA 1.3.1

METODO	RANGO (mμ)
CRIBADO	100000 - 10.0
ELUTRIACION	50 - 5.0
MICROSCOPIO OPTICO	50 - 0.25
SEDIMENTACION POR GRAVEDAD	20 - 1.0
SEDIMENTACION CENTRIFUGA	5 - 0.005
MICROSCOPIO ELECTRONICO	5 - 0.005

METODOS PARA ANALISIS DE PARTICULAS

tiempo idoneo de permanencia en el reactor. En un lapso de tiempo pequeño, podría suceder que la disolución no sea completa.

Para determinar el tiempo de permanencia más adecuado, se realizan ensayos experimentales con una misma cantidad de muestra y manteniendo constante variables como es la temperatura y la velocidad de agitación. De otro modo, alterando las demás variables como es el caso de la temperatura o velocidad de agitación.

1.3.3 Velocidad de agitación.

Es adecuado mantener la agitación con una velocidad constante en todos los experimentos para obtener datos cinéticos como es el control de una reacción que son los siguientes; difusión, intermedio o químico.

En el proceso se encuentran tres componentes; dióxido de azufre, agua y mineral. La importancia de la agitación con el gas y el agua es lo siguiente; en que las burbujas del gas tarden más tiempo en salir a la superficie por lo que sería más fácil en disolverse. Y, en caso del mineral, el fluido debe tener una fuerza de arrastre (F_d) tal que el mineral esté en movimiento. Esta fuerza de arrastre, actúa sobre el área de la partícula (A_p) proyectándola a la dirección del fluido (V_f) y se define:

$$F_d = \frac{C A_p V_f^2 \rho}{2g_c}$$

donde C es el coeficiente de descarga, ρ es la densidad, ambas son constantes.

En la interacción sólido-líquido, se forma una pequeña capa donde hay una variación de concentración con respecto a la distancia partiendo desde la superficie de la partícula. Lo mismo suce-

de con la capa límite, esta disminuye si el flujo es turbulento, y si el flujo es laminar, esta tiende un máximo (refs. 9 y 34). El flujo se puede determinar por el número de Reynolds (Re) que es directamente proporcional al diámetro de la partícula e inversamente proporcional a la viscosidad del fluido \angle .

$$Re = \frac{D_p V_f}{\mu}$$

1.3.4 Cinética de la reacción.

La termodinámica nos dá la información acerca del equilibrio de una reacción e indica la dirección en la cual la reacción va ría bajo condiciones establecidas. Sin embargo, la mayoría de las reacciones metalúrgicas son heterogeneas y que muchos tipos de reacción que toman lugar en un proceso metalúrgico son:

- 1) Gas-Sólido
- 2) Sólido-Líquido
- 3) Sólido-Líquido

en todas las reacciones, van a depender de tres principales factores en el mismo proceso y son:

- a) Velocidad de transporte de los reactivos a la reacción.
- b) Velocidad de reacción.
- c) Velocidad de transporte de los productos desde la reacción.

Para las reacciones heterogeneas, siempre ocurre en la interfase, sin embargo, el efecto de algunas variables del proceso, como es la temperatura y la agitación, pueden definir la velocidad de reacción.

Para la reacción:



Para la velocidad de reacción de los reactivos y de los pro

ductos son iguales por el producto de las concentraciones y con su respectiva constante de velocidad (k y k').

$$K = \frac{k}{k'} = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

La energía de activación, es un parametro usado para determinar los mecanismos de la reacción y prediciendo las velocidades de reacción a diferentes temperaturas (refs. 22 y 25).

$$\text{Log } K = \frac{Ea}{2.303R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

$$k = A \exp \left[- \frac{Ea}{RT} \right]$$

Donde la última expresión se define como la ecuación de Arrhenius.

1.4 Solubilidad y precipitación.

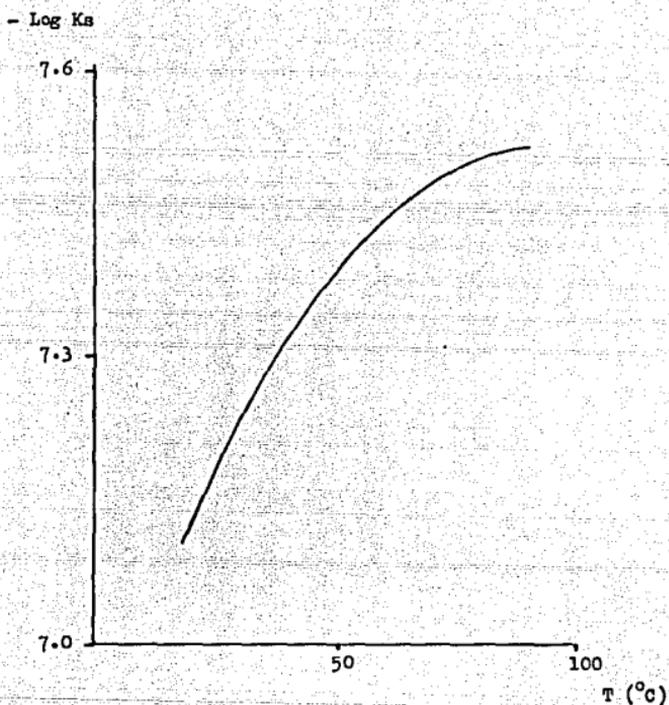
Cuando un sólido está en contacto con un líquido, el cual es soluble, las moléculas del sólido empiezan a disolverse, se le da el término de disolución. La mayor parte de los sólidos son solubles a temperaturas altas que a temperaturas bajas, pero hay otros sólidos que actúan en el caso contrario y lo denominan; solubilidad inversa (ref. 22).

Si las cantidades del cation y anion que coexisten en la disolución excedente a la solubilidad del compuesto ionico que lo forma, el sistema es inestable, desde el punto de vista termodinámico, y, a menos que tenga lugar una sobresaturación, formará un precipitado. Esto es consecuencia al aumentar la concentración de los iones, estos estarán más cercanos, y la probabilidad de colisión aumentará y podrá formarse un núcleo. Cuando se forma un precipitado bajo una elevada sobresaturación, gran parte del producto precipita en forma de partículas primarias que no pueden aumentar mucho de tamaño debido que se ha formado poco soluto en exceso. Inversamente, si la sobresaturación es pequeña, se formará pocos núcleos que pueden seguir creciendo en tamaño a partir de los iones de la solución, y al precipitado final estará constituido por cristales relativamente grandes y bien formados.

Para precipitados de sulfito de calcio, comunmente la solución es llevada arriba de 80 °C para que precipite en presencia del ácido sulfuroso (ref. 23 y 28). En la gráfica 1.4.1 se muestra la curva de solubilidad de este compuesto. Por otro lado, el sulfito ácido de calcio, siempre se encuentra acompañado con el sulfito de calcio con un color amarillento (refs. 23, 28 y 36).

El sulfeto de calcio precipita fácilmente en medio básico (ref. 23). En la gráfica 1.4.2 se muestra la curva de solubilidad de éste compuesto.

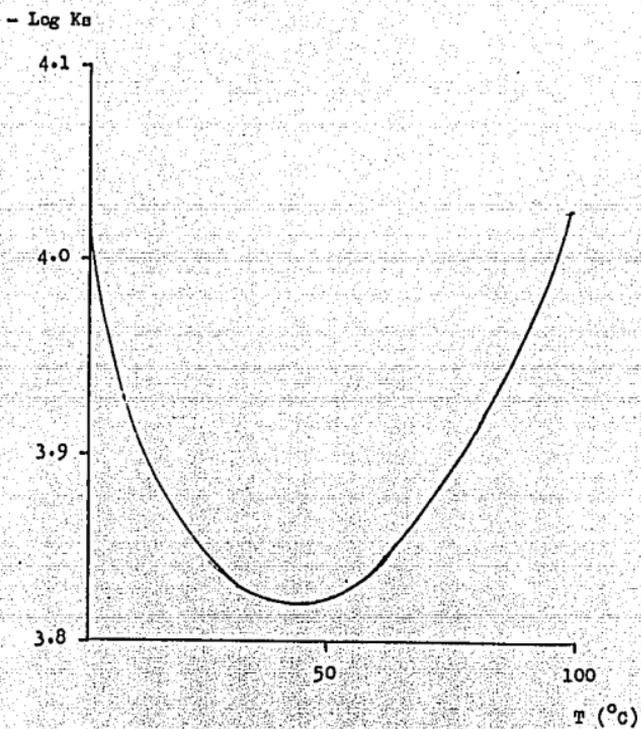
FIGURA 1.4.1



CURVA DE SOLUBILIDAD EN $-\text{LOG } K_s$ DEL SULFITO DE CALCIO
CONTRA LA TEMPERATURA

(ref. 29)

FIGURA 1.4.2



CURVA DE SOLUBILIDAD EN $-\log K_s$ DEL SULFATO DE CALCIO
CONTRA TEMPERATURA

(ref. 29)

Las sustancias solubles, que al formarse en un precipitado son arrastradas por éste, se dice que quedan coprecipitadas. La intensidad de contaminación por sustancias coprecipitadas depende de las condiciones de precipitación, de la naturaleza del precipitado y la clase de iones presentes en la solución en que se efectuó la precipitación. Pueden presentarse distintos tipos de coprecipitación y se mencionan a continuación:

La oclusión es el proceso en virtud del cual la formación del precipitado se van incorporando a el sustancias extrañas. Si algún ion extraño tiene tamaño apropiado y puede formarse junto al precipitado por tener la misma estructura (ref. 5).

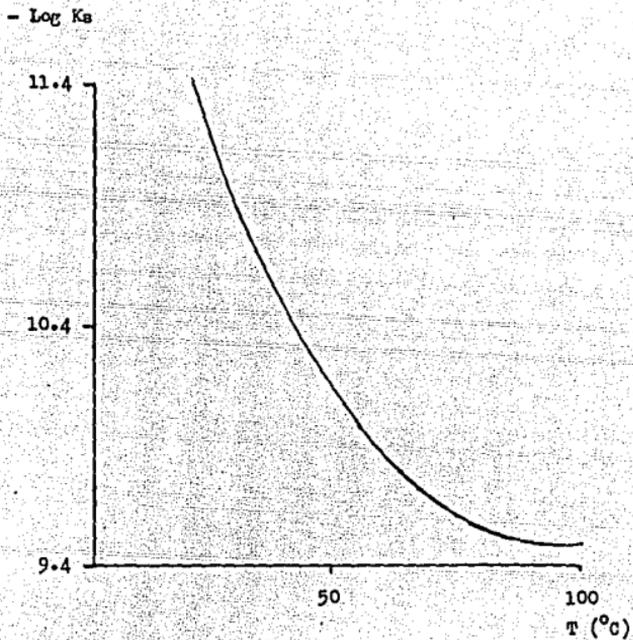
La adsorción es un proceso mediante el cual los átomos, moléculas o iones se adhieren a una superficie. Los precipitados amorfos gelatinosos que se obtienen de la floculación de los coloides, son apropiados en quedar altamente contaminada por adsorción, si se tiene en cuenta la elevada superficie específica que presentan (vis. ref. 5)

En las figuras 1.4.3 y 1.4.4 se encuentran las curvas de solubilidades del hidróxido de calcio e hidróxido de magnesio.

1.4.1 Condición coloidal.

Cuando una sustancia está disperso en el seno de otra y que sus partículas tienden un tamaño aparente del orden de 1 a 200 m μ se dice que está en condición coloidal. Las partículas son tan pequeñas que no sedimentan bajo la acción de la gravedad.

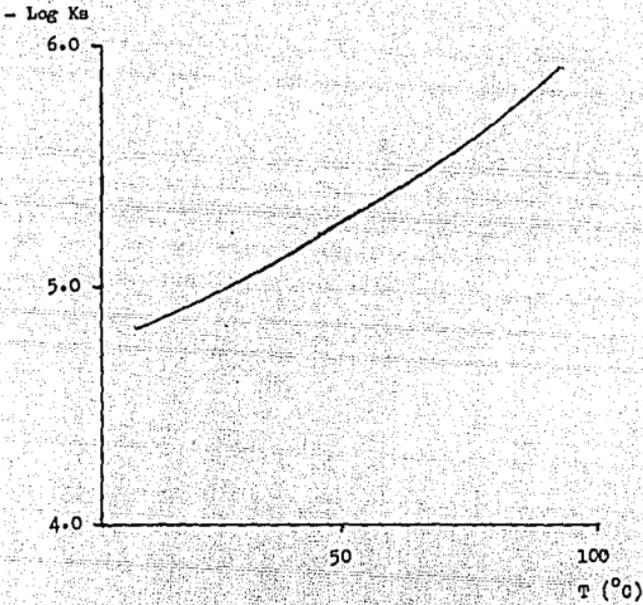
FIGURA 1.4.3



CURVA DE SOLUBILIDAD EN $-\text{LOG } K_s$ DEL HIDROXIDO DE MAGNESIO
CONTRA LA TEMPERATURA

(ref. 29)

FIGURA 1.4.4



CURVA DE SOLUBILIDAD EN $-\text{LOG } K_s$ DEL HIDROXIDO DE CALCIO
CONTRA LA TEMPERATURA

(ref. 29)

C A P I T U L O I I

DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 Descripción del método experimental.

Para el desarrollo experimental, es necesario realizarlo con cuidado para llevar a cabo el objetivo de este trabajo. Como es el comportamiento del calcio y magnesio, ambos como carbonato, en presencia del dióxido de azufre en medio acuoso, además, aumentar la pureza del óxido de magnesio crudo. Como materia prima se utiliza dolomita, no es necesario calcinar este mineral para desarrollar el experimento. La composición de ésta, que proviene del estado de Guerrero, se encuentra en la tabla 2.1.1.

CaO	36.30 %
MgO	16.06 %
Fe ₂ O ₃	0.54 %
SiO ₂	0.84 %
Perd. por Ign.	46.26 %

TABLA 2.1.1

A la dolomita se le tritura y se le lleva a una molienda para obtener un tamaño de partícula óptimo de trabajo. Se toma unas muestras de 100 gm., a cada una se lleva a cabo un análisis granulométrico para obtener resultados en promedio como se muestra en la tabla 2.1.2 con su respectivo diagrama estadístico.

La dolomita molida se coloca en el reactor con agua, con una velocidad de agitación y temperatura constante e introduciendo una corriente de dióxido de azufre. Una vez concluido, el tiempo de residencia, la sílice es separado por medio de una filtración. A la solución se calienta para precipitar el sulfito de

calcio y eliminar el dióxido de azufre no solubilizado (refs. 10, 13, 16, 23, 28 y 30). El análisis químico para determinar ácido sulfuroso, bisulfito y sulfito, se puede valorar con una solución de iodo 0.05 N (refs. 2, 5, 24 y 26).

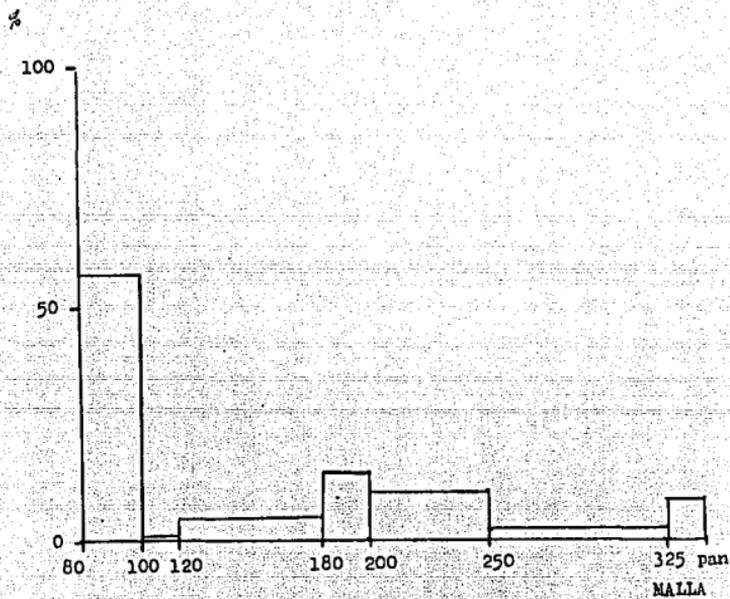
MALLA	MEDIDA (mm)	PESO	W. %
- 80 + 100	- 0.170 + 0.150	56.5	56.5
- 100 + 120	- 0.150 + 0.125	0.8	0.8
- 120 + 180	- 0.125 + 0.088	5.9	5.9
- 180 + 200	- 0.088 + 0.076	15.2	15.2
- 200 + 250	- 0.076 + 0.062	10.7	10.7
- 250 + 325	- 0.062 + 0.044	2.6	2.6
- 325 + pan	- 0.044 + pan	<u>8.3</u>	<u>8.3</u>
		100.0 gm	100.0 %

TABLA 2.1.2

En cada paso intermedio, se realizan análisis químico para discernir el calcio y el magnesio con una solución de EDTA 0.1 M y como indicadores se utilizan Eriocromo T y murexida mediante el método volumétrico (refs. 2, 5 y 27). Y como producto final, que es el óxido de magnesio se puede determinar mediante la absorción atómica (ref 35).

Por otro lado, se realizan ensayos de disolución de la dolomita en diferentes tiempos y con una velocidad de agitación constante y con las siguientes temperaturas; 25 °C, 50 °C y 75 °C, para determinar la cinética de disolución y por lo que se puede obtener la energía de activación.

FIGURA 2.1.1



HISTOGRAMA DE LA DOLONITA

2.1.1 Descripción del equipo.

El equipo de trabajo se encuentra en la Facultad de Química en el edificio "D" de la Universidad Nacional Autónoma de México.

- 1.- Reactor de vidrio con capacidad de 2 lt., el reactor se sella con silicón y cinta teflon, además, presionadores para sujetar la tapa y el reactor. También, dos trampas con solución básica para el dióxido de azufre.
- 2.- Agitador eléctrico marca Hedolph, con velocidad mínima de 100 rpm.
- 3.- Pehachimetro marca Jen Way, modelo 3010 con electrodos de vidrio y calomel. Con una precisión de ± 0.05 unidades.
- 4.- Parrilla eléctrica con agitación magnética marca Thermoline modelo 1000, alcanza temperatura para el agua de 100 °C.
- 5.- Estufa Felisa, llega a calentar 120 °C.
- 6.- Mufla marca Sybron, modelo 2000, ésta calienta a 1200 °C.
- 7.- Espectrofotómetro de absorción atómica marca Varian, modelo 1475.
- 8.- Tanque de gas de dióxido de azufre con capacidad de 15 m³.
- 9.- Flujo metro marca Fisher & Porter de 10 cm³/min max. de aire.
- 10.- Baño térmico marca Colors Messtechnit, provisto de bomba para recirculación y control de temperatura de ± 0.01 °C.
- 11.- Balanza analítica marca Oertling modelo 164 con una precisión de ± 0.0005 gm.

2.2 Diagrama de flujo.

Al realizar el objetivo de esta tesis y llevarlo a su aplicación es necesario elaborar un diagrama de flujo para detallar el trabajo de operación. De tal forma que si en un paso de operación no es controlada por alguna causa, se podrá recuperar el equilibrio de operación, como es el caso de la calcinación, por esto el diagrama de flujo describe lo siguiente:

Con la opción de emplear dolomita sin calcinar o media calcinación, el cual se lleva a reacción con dióxido de azufre en medio acuoso por agitación, donde posteriormente se tendrá en solución, iones y partículas no disueltas, estos últimos lo llamaríamos sílice. En este paso se suministra energía para eliminar el sulfito de calcio antes de continuar con el siguiente paso.

A la solución se le incrementa el pH para obtener un precipitado de sulfato de calcio, esto se debe a la oxidación del ion sulfito a sulfato.

En la etapa final, se vuelve a incrementar el pH para obtener un precipitado amorfo y gelatinoso, el cual es separado de la solución. Este precipitado vendría a ser el hidróxido de magnesio.

Una vez precipitado el hidróxido de magnesio, pasaría a la calcinación.

En la figura 2.2.1, se muestra el diagrama de flujo.

FIGURA 2.2.1

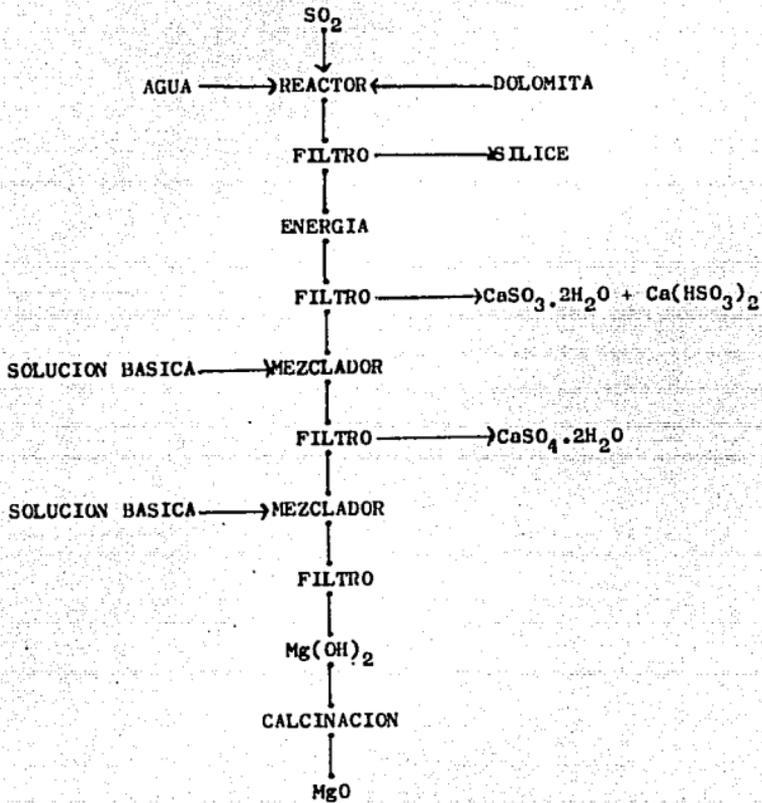


DIAGRAMA DE FLUJO

FIGURA 2.2.1

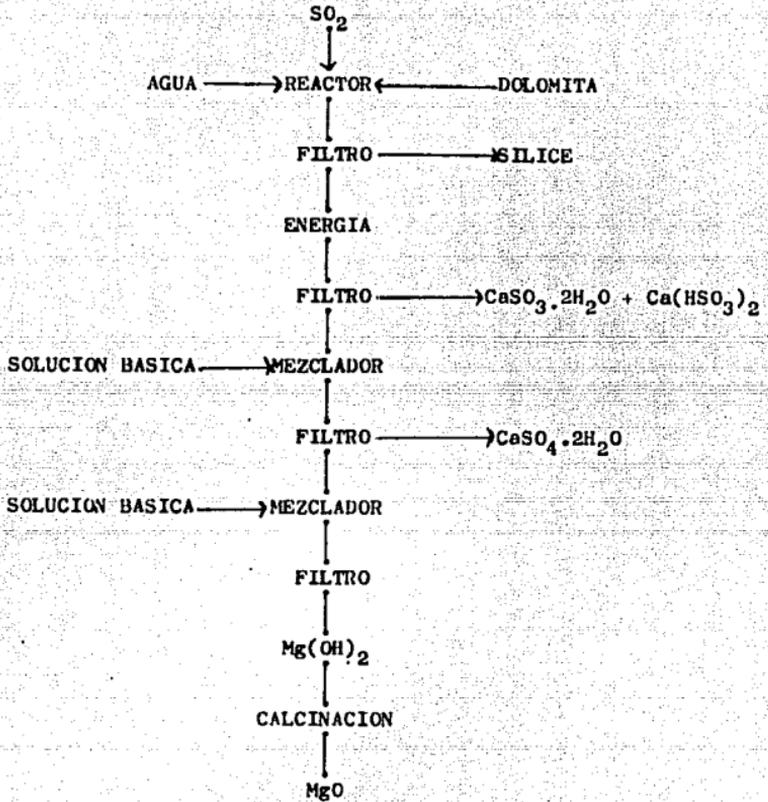


DIAGRAMA DE FLUJO

2.3 Establecimiento en las variables de operación.

Para establecer las variables de operación, se lleva a efecto ensayos experimentales con el fin de obtener el producto final tomando cantidades representativas de la materia prima disponible al efectuar la operación. Se dispone como base un volumen de 1 lit y dolomita para efectuar cada corrida.

En la primera etapa tenemos la siguiente condición:

- 1) Velocidad de agitación; 115 rpm.
- 2) Temperatura de operación; 50 °C
- 3) Flujo de gas: 7.9 cm³/min de SO₂

Para el segundo paso, la solución deberá estar con una agitación y un flujo de aire sin importar su magnitud para ambos, pero con la siguiente condición:

- 1) Temperatura de operación; 85 °C mínimo

En el tercer paso, el licor se mezclará con un compuesto básico con la siguiente condición:

- 1) Incremento de pH; 4.5 unidades
- 2) Temperatura de operación; 80 °C

En el cuarto paso a seguir, se seguirá incrementando el pH para obtener como producto hidróxido de magnesio con la siguiente condición:

- 1) Temperatura de operación; 25 °C
- 2) Incremento de pH; será en función de la concentración entre el calcio y el magnesio.

Como quinto paso a seguir, es la calcinación del hidróxido de magnesio con la siguiente condición:

- 1) Temperatura de operación; 900 °C mínimo

CAPITULO III

RESULTADOS Y CALCULOS

3.1 Resultados.

En la tabla 3.1.1, se presentan resultados de la presencia del ion sulfito en concentración total (C_t) despues de la disolución de la dolomita:

PRUEBA	C_t (M)	pH
I	0.90	1.20
II	0.85	1.30
III	0.80	1.50
IV	0.87	1.30

TABLA 3.1.1

En la tabla 3.1.2 se presentan los datos de materia prima sin reaccionar en función del tiempo durante la disolución de la dolomita:

TIEMPO (hr)	T = 25 °C	T = 50 °C	T = 75 °C
	W (%)	W (%)	W (%)
0.0	100.0	100.0	100.0
0.25	82.5	61.6	40.0
0.5	66.5	41.7	21.0
1.0	52.5	20.2	10.7
1.5	50.6	11.3	5.8
2.0	43.3	7.3	4.3
2.5	22.0	6.0	4.2

TABLA 3.1.2

En la tabla 3.1.3, se presenta las concentraciones de cal--

cio y magnesio como productos en la reacción de disolución de la dolomita:

T °C	CONCENT./t								
	gm/lt	hr	0.08	0.25	0.50	1.00	1.50	2.00	2.50
25	Ca		0.43	1.18	2.14	2.85	3.31	4.13	5.16
25	Mg		0.21	0.40	0.94	1.30	1.65	1.80	2.53
50	Ca		1.00	2.73	3.26	5.25	5.88	6.31	7.07
50	Mg		0.45	1.12	1.96	2.67	2.88	3.04	3.15
75	Ca		1.60	4.33	4.67	6.88	7.06	7.12	7.12
75	Mg		0.72	1.87	2.43	2.60	2.80	3.10	3.16

TABLA 3.1.3

Los resultados que se enlistan a continuación, se obtienen por el método volumétrico y gravimetría, así como también, por absorción atómica en ensayos similares. En la tabla 3.1.4 se muestra la cantidad de calcio reducido por la precipitación por compuestos por sulfito, bisulfito y sulfato, y en la tabla 3.1.5, se enlista la pureza del óxido de magnesio.

PRUEBA	CaSO ₃ ·2H ₂ O	CaSO ₄ ·2H ₂ O	% Ca ptdo.
I	94.86 %	5.0 %	87.80 %
II	82.43 %	17.56 %	92.48 %
III	88.63 %	11.36 %	90.34 %
IV	82.59 %	17.40 %	89.59 %

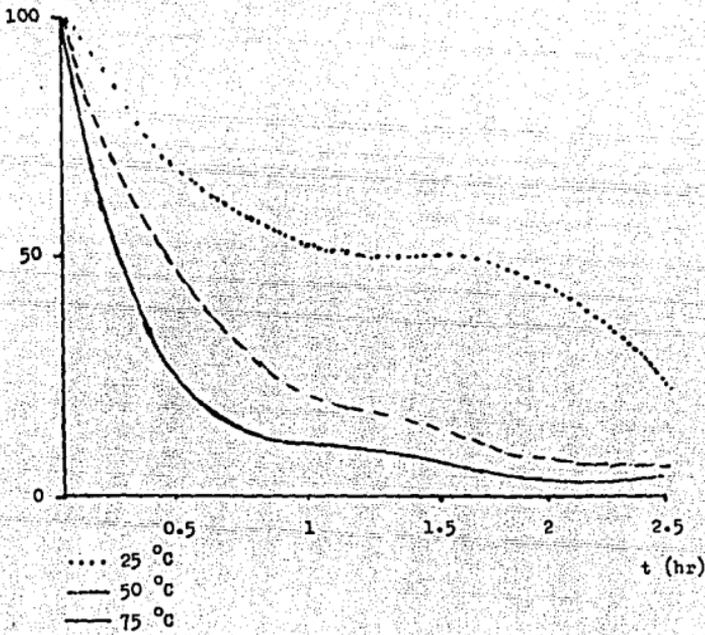
TABLA 3.1.4

PRUEBA	CaO %	FeO %	Fe ₂ O ₃ %	MgO %
I	1.283	0.003	0.014	98.70
II	0.572	0.004	0.024	99.40
III	0.759	0.004	0.027	99.21
IV	0.503	0.004	0.013	99.48

TABLA 3.1.5

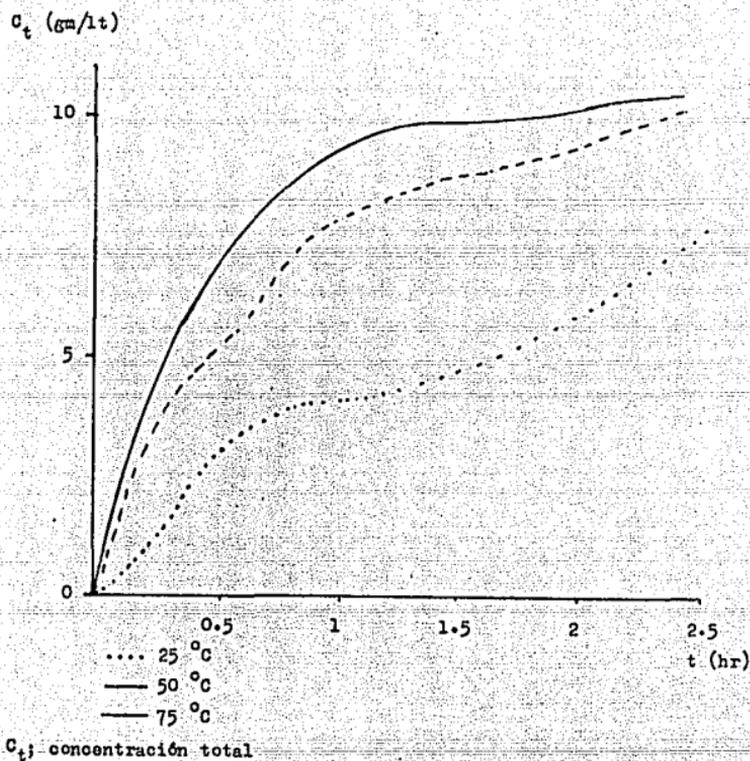
FIGURA 3.1.1

% (sin reaccionar)



CURVA DE DISOLUCION DE LA DOLOMITA EN % VS TIEMPO

FIGURA 3.1.2



CURVA DE CONCENTRACION DE CALCIO Y MAGNESIO EN LA SOLUCION VS TIEMPO

3.2 Cálculos respecto a la cinética de disolución.

De acuerdo con los resultados que se presentan en el subcapítulo anterior, que corresponden a las corridas de operación, es posible obtener la constante de velocidad de disolución para cada temperatura, así como también, la energía de activación. Siendo éste último de interés para darnos a conocer el control de la reacción.

El método para encontrar el orden de reacción es el diferencial; se considera la reacción en la siguiente forma:

A → Productos

$$\text{Log} \left[- \frac{dA}{dt} \right] = \text{Log } K + n \text{ Log } [A]$$

En la tabla 3.2.1 que se presenta a continuación, se basa en los resultados que corresponden a la figura 3.1.1 para encontrar el orden de reacción.

C		25 °C	50 °C	75 °C
%	Log C	Log V	Log V	Log V
100.00	2.000	- 1.712	- 1.370	- 1.091
96.66	1.985	- 1.721	- 1.386	- 1.118
93.33	1.970	- 1.712	- 1.368	- 1.094
90.00	1.954	- 1.728	- 1.392	- 1.114
86.66	1.937	- 1.730	- 1.393	- 1.283

TABLA 3.2.1

Donde V es la velocidad de disolución, que obteniendo la relación de mínimos cuadrados, se encuentra el número de orden que se muestra en la tabla 3.2.2

TEMPERATURA	25 °C	50 °C	75 °C
n° DE ORDEN	1.766	1.640	1.290
Log k	- 5.200	- 4.612	- 4.773

TABLA 3.2.2

De acuerdo con el método diferencial, se puede obtener las constantes de velocidad de disolución para cada temperatura en el lado de los productos y se muestra en la tabla 3.2.2.

T (°C)	T ⁻¹ (K ⁻¹)	Log k	INTERVALO
25	0.00335	- 2.32	- 2.346 < k ₁ < - 2.243
50	0.00309	- 2.10	- 2.247 < k ₂ < - 1.961
75	0.00287	- 2.08	- 2.136 < k ₃ < - 2.031

Donde la pendiente es obtenido por el ajuste de curva dentro de los intervalos que se encuentran las constantes de velocidad en cada temperatura, y, en conjunto se obtiene la energía de activación y el factor de frecuencia.

$$E_a = 4166.82 \text{ cal/mol}$$

$$2.13 < A < 7.95$$

FIGURA 3.2.1

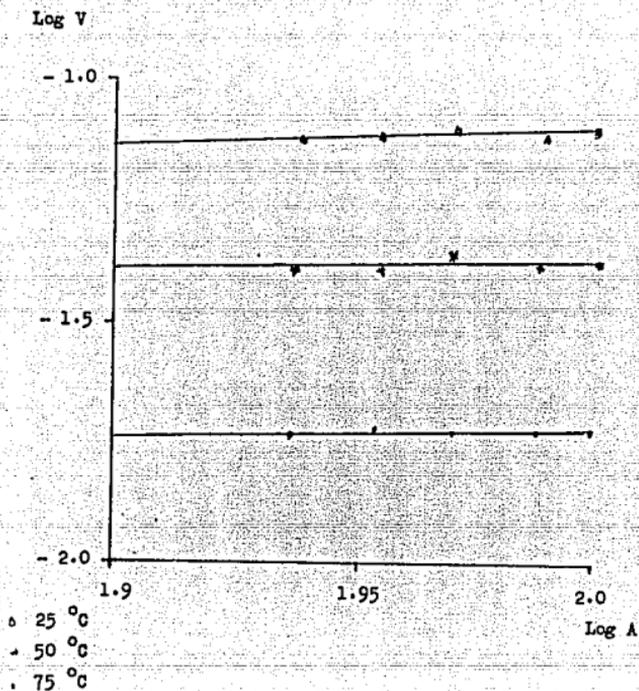


DIAGRAMA DE LOGARTIMO DE LA VELOCIDAD DE DISOLUCION (V) CONTRA LOGARTIMO EN % EN DIFERENTES TEMPERATURAS PARA ENCONTRAR EL ORDEN DE REACCION POR EL METODO DIFERENCIAL

FIGURA 3.2.2

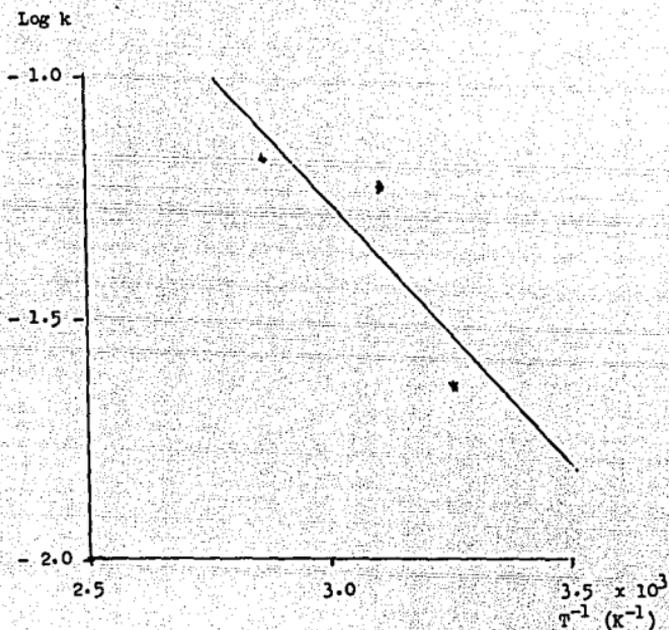


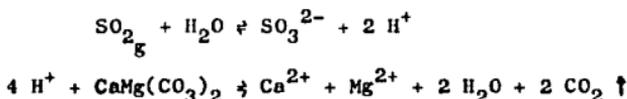
DIAGRAMA LOG k VS (1/T) EN LA DISOLUCION DE LA DOLOMITA

C A P I T U L O I V

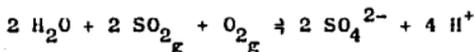
ANALISIS DE RESULTADOS

Con los resultados y cálculos que se presentan en el capítulo anterior, se puede epilogar lo siguiente:

El dióxido de azufre, tiene una interacción química muy rápida con el agua, que al ionizarse, se obtiene un ácido de fuerza media acercándose a un ácido fuerte. La acidez llega a un punto en que el pH y la concentración total del ion sulfito se mantienen casi constante. En éste momento, empieza a disolverse el dióxido de azufre sin haber una interacción química hasta su límite, en función de la temperatura en que se trabajó. Con la acidez de la solución, facilita la reacción del ácido sulfuroso con el carbonato de calcio y magnesio desprendiéndose dióxido de carbono y ser eliminado.



Después de la disolución de la dolomita, el oxígeno del aire, llega a difundirse sobre la superficie de la solución (al momento de estar en contacto con el medio ambiente), llega a oxidar el dióxido de azufre disuelto en el agua. Se tiene la siguiente reacción:



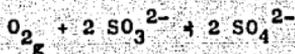
Como resultado, sobre la superficie de la solución, se forma una pequeña capa; lo que vendría a ser un precipitado de sulfato de calcio. Este se puede determinar cualitativamente su presencia al no disolverse en ácido.

Con respecto a la precipitación del sulfito de calcio, se presentan las siguientes causas:

- a) Como primera causa, es factible la precipitación por saturación y también por el aumento de concentración de los iones al efecto por evaporación de la solución.
- b) Como segunda causa, se puede decir que debido a la solubilidad inversa del sulfito de calcio se inicia el efecto de pequeñas partículas visibles de este compuesto a una temperatura de 75°C

Con respecto al bisulfito de calcio, se llega a tener su presencia de este compuesto en forma de manchas amarillas sobre el precipitado de sulfito de calcio. Por otro lado, al calentar la solución, el pH sube cuatro unidades, estabilizando la solución en la zona de sulfito ácido y quedando sustancias en forma de partículas dispersas en estado coloidal dentro la misma solución.

Con el incremento del pH, pasando la solución de medio ácido a medio básico, el ion sulfito se oxida fácilmente en presencia por el oxígeno del aire, como se presenta la siguiente reacción:



El calcio llega a precipitarse todavía como sulfato, en necesario esperar un tiempo adecuado para que en gran parte de éste compuesto precipite en la temperatura de trabajo.

Con respecto a los ensayos de precipitación del hidróxido de magnesio influye la velocidad de agitación, con velocidades altas, aumenta el contenido de precipitación. Con respecto a la temperatura, tiene el efecto de disminuir la pureza del hidróxido de magnesio coprecipitando hidróxido de calcio.

En la disolución de la dolomita, como se muestra en la figu

ra 3.1.1, en la línea de 25 °C, se forma una meseta. Esto se debe que el material que se encuentra entre la malla - 80 y + 100 forma parte de una gran cantidad de materia prima. Luego tenemos una pequeña cantidad de un 0.8 % y éste se encuentra entre las mallas - 100 y + 120. El material que forman parte entre las mallas -120 y + 180 es un 6 %, por lo que se interpreta en la disolución lo siguiente; el mineral con diámetro mayor, su velocidad de disolución es más rápida comparandolo con el mismo mineral de menor tamaño, con la misma velocidad de agitación. Para el orden de reacción, es necesario aplicar el método diferencial debido que al inicio de la disolución nos dá casi una recta para cada temperatura. El nivel de confianza es del 80 %. De igual manera, que para la constante de velocidad se tiene un nivel de confianza del 90 %. Estos niveles de confianza se dan a un juicio por las condiciones en que se trabajan, por eso, es necesario utilizar métodos estadísticos para llegar a acercarnos a los resultados por los errores sistemáticos y aleatorios además que en las reacciones heterogéneas son difíciles de controlar, como puede ser; la diferencia del tamaño de partículas.

En resumen, el compuesto de carbonato de calcio es casi el doble en cantidad con el carbonato de magnesio dentro de la dolomita. Ambos se disuelven en presencia del ácido sulfuroso, posteriormente, la sílice y un promedio de 90 % de calcio entre los compuestos de sulfato, sulfito y sulfito ácido, son separados. En todos los análisis no se detecto óxido de aluminio.

C A P I T U L O V

CONCLUSIONES

Por el desarrollo experimental que se expone, se puede concluir lo siguiente:

La solubilidad del dióxido de azufre en agua es factible, este gas se ioniza rápidamente para formar ácido sulfuroso con el grado de fuerza media acercándose a ácido fuerte.

El ácido sulfuroso disuelve a la dolomita en una reacción rápida. La sílice es separado para obtener una solución inicial libre de sólidos. Por lo que no tendrá problemas como impureza en el producto final.

En los pasos intermedios, se obtuvieron las siguientes resoluciones:

- 1.- El dióxido de azufre disuelto en el agua, se oxida fácilmente con el oxígeno del aire en medio ácido. Pero el ácido sulfuroso no se oxida fácilmente en medio ácido.
- 2.- Para la obtención del sulfito de calcio, es necesario calentar la solución.
- 3.- El bisulfito de calcio tiende a formar un coloide con un color amarillo.
- 4.- El ion sulfito es un agente reductor en medio básico, reacciona fácilmente en presencia del oxígeno del aire.
- 5.- Es necesario que precipite sulfato de calcio antes de precipitar el hidróxido de magnesio.

6.- La reacción de disolución no es autocatalítica.

7.- Con respecto a la energía de activación, como resultado se obtiene un control de carácter intermedio.

De las resoluciones anteriores, con respecto a los incisos 1, 2 y 4, se concluye que el calcio si se llega a eliminar en precipitados como compuesto y posteriormente se obtiene un hidróxido de magnesio para un producto final que es la magnesia de una pureza elevada.

C A P Í T U L O V I

PROPIEDADES Y USOS INDUSTRIALES DEL ÓXIDO DE MAGNESIO

Las propiedades físicas de los óxidos de magnesio comerciales, varía mucho según la naturaleza del material inicial, el tiempo y la temperatura de descomposición y las impurezas presentes.

El magnesio comercial muestra pseudo estructuras estables derivadas de los materiales iniciales, sin embargo, las partículas primarias tienen una estructura cúbica centrada en los caras. El óxido de magnesio preparado, es fácilmente soluble en ácidos diluidos y se hidrata rápidamente en agua caliente.

El óxido de magnesio conduce mal la electricidad, pero a medida que sube la temperatura, aumenta su conductividad. Los usos más importantes del óxido de magnesio, se presentan a continuación.

a) Tratamientos de aguas.

El óxido de magnesio, combinándose con el agua, forma hidróxido de magnesio que absorbe la sílice del agua, ésta operación es importante del agua al ser usada en calderas de alta presión. Es sólo usada en plantas que tienen el más costoso sistema desmineralización. Elimina el óxido de magnesio, la dureza del agua a altas temperaturas de operación, la eliminación de sílice es más rápida que en el proceso en frío como se muestra la figura C.1.1

La ventaja de emplear óxido de magnesio en el tratamiento de aguas, es que no incrementa el contenido de sólidos en agua tratada, el óxido de magnesio es un coagulante excelente.

b) Aditivos de combustión.

Las tres áreas básicas de un sistema de calderas, donde los aditivos del combustible se justifica su uso, en aborrar entre el 1 al 15 % del consumo del combustible. Esto es una de las razones que esté en auge la demanda por los aditivos químicos para abatir los costos, donde el aditivo contiene óxido de magnesio con otros elementos. El aditivo permite desalojar los depositos corrosivos. La causa primaria de los corrosivos; es el vapor del ácido sulfúrico, que en la salida del gas en la combustión, se condensa sobre la superficie metálica. Las principales funciones del óxido de magnesio en el combustible; evita el ataque al vanadio (contenido en el combustible) a los tubos de caldera, al formar vanadatos de magnesio en temperaturas altas de fusión. Otra ventaja, es inhibir la acción catalítica del vanadio sobre el contenido del azufre y disminuir la posibilidad de que en los puntos frios de la caldera se condense el ácido sulfúrico.

c) Acetatos de celulosa.

Se utiliza el óxido de magnesio para neutralizar el ácido acético en la producción del acetato de celulosa, formando acetato de magnesio insoluble, que se separa fácilmente. El único consumidor de México, es Celanese Mexicana.

d) Hules y pegamentos.

Se utiliza para captar el ácido clorhídrico en la descomposición de cloroprenos y es eventual agente vulcanizador, que reacciona con resinas fenólicas, dando resinatos de magnesio de alto punto de fusión.

e) Alimento para ganado.

Se utiliza el óxido de magnesio en complementos alimenticios con el fin de nivelar los electrolitos del ion magnesio en la sangre, principalmente en el ganado vacuno.

f) Fertilizantes.

El óxido de magnesio se puede incorporar a los suelos en forma de otras sales solubles (sulfatos) para la mezcla de fertilizantes, debido que el magnesio ocupa el quinto lugar en la serie de los elementos requeridos por las plantas.

g) Resistencias eléctricas.

Por su baja conductividad y alto punto de fusión, el óxido de magnesio grado eléctrico (desmagnetizado y libre de hierro metálico) se usa como relleno en los tubos de cobre niquelados para ciertos tipos de resistencias.

h) Refractarios.

Se utiliza el óxido de magnesio para materiales de construcción que retienen en su forma y resistencia cuando se someten a temperaturas elevadas bajo condiciones de esfuerzos mecánicos y ataques químicos de gases calientes, líquidos o materiales fundidos o semifundidos, para esto se necesitan refractarios básicos.

En la clasificación de la ASTM C 455, donde se tienen tres clases de refractarios que son; magnesita, cromo-magnesita y magnesita-cromo.

Cuando la basicidad de la escoria es mayor que uno, se utilizan refractarios antes mencionados. Además, deben tener sílice de poro cerrado, debido, que el líquido escurre entre los límites de grano en caso que lo tubiera abierto.

El ladrillo cromo-magnesita calcinada, tiene gran resistencia a la corrosión por una alcalinidad volátil, están dentro de una alta capacidad de carga y estabilidad volumétrica a altas temperaturas.

Los ladrillos refractarios de magnesita resisten a las reacciones de las escorias, también se utiliza refractarios de dolomita para los canales de refinación de hornos rotatorios y canales BOF.

El ladrillo magnesita-cromo presenta gran resistencia a la corrosión por escorias metalúrgicas básicas y el desustillamiento también por su alta rigidez. Este tipo de ladrillo se utiliza en la industria del cemento.

PROPIEDAD	
PESO MOLECULAR (gm/mol)	40.31
SISTEMA CRISTALINO	CUBICO
PESO ESPECIFICO	3.58
COLOR	BLANCO
DUREZA (MOHS)	5.5
TEMPERATURA DE FUSION (°C)	2852
CONDUCTIVIDAD TERMICA ($\nu/m^{\circ}K$)	43.1
RESISTIVIDAD ELECTRICA (ν/cm)	1.3×10^{15}
CALOR ESPECIFICO (KJ/Kg ^o K)	0.928
CALOR DE FORMACION 25 °C (KJ/mol)	- 601.7
ENERGIA LIBRE DE FORMACION (KJ/mol)	- 569.14

CARACTERISTICAS DEL OXIDO DE MAGNESIO

TABLA G.1.1

FIGURA 6.1.1

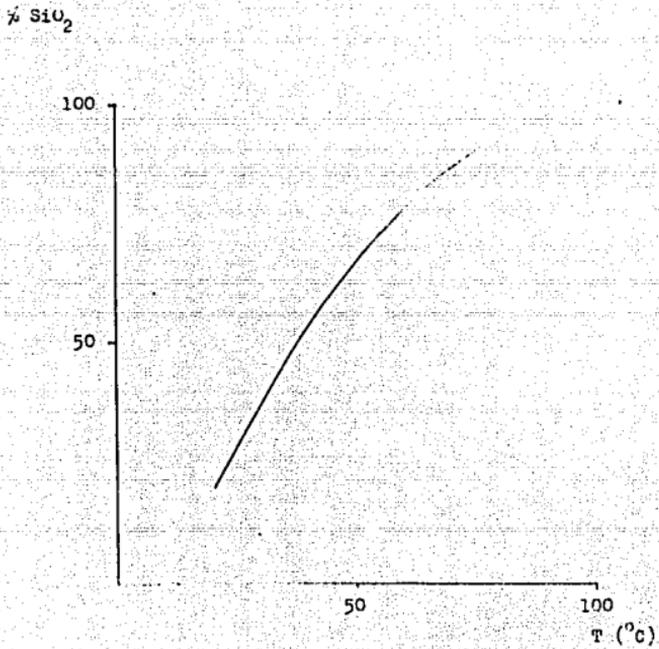


DIAGRAMA DE % DE SILICE RETENIDA VS TEMPERATURA

TABLA 6.1.1

MATERIAL/COMPOSICION	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	Cre.
MAGNESITA: SIN CALCINAR	0.4- 4.5	0.1- 1.0	0.1- 0.9	91.7-98.3	0.6- 3.8	0.1- 2.3	
MAGNESITA: CALCINADA	0.4- 4.5	0.1- 1.0	0.1- 0.9	91.7-98.3	0.6- 3.8	0.1- 2.3	1-2
MAGNESITA-CROMO: SIN CALCINAR	1.8- 8.3	5.5-14.1	6.1-15.0	49.5-82.0	0.8- 1.8	2.3- 8.4	
MAGNESITA-CROMO: CALCINADA	1.8- 4.4	2.5-10.0	6.7-17.1	60.8-80.7	1.0- 1.5	2.3-11.5	3-4
MAGNESITA-CROMO: AGLUTINADO	1.4- 2.5	6.5-10.5	10.3-18.1	58.8-65.5	0.6- 1.1	4.3-10.5	
MAGNESITA-CROMO: AGLT./COMPRESIONADO	1.5- 3.0	6.5- 8.4	16.5-18.5	60.0-64.2	0.6- 1.1	9.6-10.9	
MAGNESITA-CROMO: COLADO	2.0- 3.0	6.9- 8.1	17.5-18.5	58.8-62.0	0.8- 1.1	9.5-11.9	
CROMO-MAGNESITA: SIN CALCINAR	3.5- 5.0	17.5-22.4	18.8-24.4	37.0-49.0	0.7- 1.4	8.8-11.5	
CROMO-MAGNESITA: CALCINADA	3.4- 5.1	8.8-26.7	18.1-24.5	29.5-32.5	0.7- 1.4	8.5-14.6	3-4
MAGNESITA NATURAL: CALCINADA	4.8- 8.1	1.0- 2.8	0.1- 0.4	72.5-87.5	2.1- 7.2	3.8-14.3	3-4
DOLOMITA NATURAL: CALCINADA	0.3- 6.7	0.1- 2.3		32.5-43.0	45.5-56.9	0.3-10.2	3-8
DOLOMITA: AGLUTINADO/COMPRESIONADO	0.3- 1.0	0.1- 0.6	0.1- 0.3	38.0-43.0	50.0-57.0	2.0- 1.1	
CROMO PLASTICO (REFRACTARIO)	5.6-14.8	41.9-35.8	24.0-42.4	11.2-23.5	12.0-21.1	0.1- 0.6	

COMPOSICION DE REFRACTARIOS BASICOS

RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS A FUTURO

La contribución en el desarrollo de la tecnología para la obtención del óxido de magnesio, puede seguir su avance por el camino de la disolución de la dolomita u óxido de magnesio crudo con dióxido de azufre, por lo que se tienen las siguientes recomendaciones:

- 1.- Tener cuidado al trabajar con dióxido de azufre por ser un gas irritante, se recomienda tener una trampa con una solución básica. Si se respira demasiado dióxido de azufre, podría provocar una bronconeumonía, por eso, tener a la mano una mascarilla para gases tóxicos.
- 2.- Para comprobar los efectos cinéticos de reacción, se recomienda trabajar con partículas mayores de un milímetro en agua y en presencia de dióxido de azufre sin agitación.
- 3.- Se recomienda trabajar a presiones mayores de una atmósfera.

INDICE DE DIAGRAMAS ESQUEMAS Y TABLAS

- ESQUEMA DEL PROCESO DEL OXIDO DE MAGNESIO EN QUIMICA DEL REY	7
- DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO DEL OXIDO DE MAGNESIO EN QUIMICA DEL MAR	8
- DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO DEL OXIDO DE MAGNESIO EN VERFAHREN	9
- DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO DEL OXIDO DE MAGNESIO DE MARINE CHEMICAL COMPANY	10
- YACINIENTOS DE DOLOMITA EN LA REPUBLICA MEXICANA Y PRODUCCION DE OXIDO DE MAGNESIO	15
- CURVA DE SOLUBILIDAD DEL DIOXIDO DE AZUFRE EN AGUA	18
- DIAGRAMA DE pH VS LOG Co DEL ACIDO SULFUROSO	19
- METODOS PARA ANALISIS DE PARTICULAS	21
- CURVA DE SOLUBILIDAD DEL SULFITO DE CALCIO	26
- CURVA DE SOLUBILIDAD DEL SULFATO DE CALCIO	27
- CURVA DE SOLUBILIDAD DEL HIDROXIDO DE MAGNESIO	29
- CURVA DE SOLUBILIDAD DEL HIDROXIDO DE CALCIO	30
- CARACTERISTICAS DEL OXIDO DE MAGNESIO	55
- DIAGRAMA DE RETENCION DE LA SILICE EN TRATAMIENTOS DE AGUAS	56
- COMPOSICION DE REFRACTARIOS BASICOS	57

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

BIBLIOGRAFIA

- 1.- ADAM A. S. & Rogers J. W.
Fundamentos de Geología
Ediciones Omega S.A.
Madrid, España. 1969
- 2.- AYRES H. Gilbert
Análisis Químico Cuantitativo
Editorial Harla
Segunda Edición
México, D.F., 1970
- 3.- CHESTER H. J.
Refractories for Iron and Steelmaking
The Metals Society
London, 1974
- 4.- DANA Edward S. & William Ford G.
Tratado de Mineralogía
Compañía Editorial Continental S.A.
México, D.F., 1974
- 5.- FRITZ Jame & Shenk S.
Quantitative Analytical Chemistry
Fourth Edition
Allyn & Bacon Co.
Boston, U.S.A., 1979
- 6.- Freun E. John & Miler Irwin
Probabilidad y Estadística para Ingenieros
Tercera Edición
Prentice-Hall
México, D.F., 1986

- 7.- GARDIN M.
Principles of Mineral Dressing
McGraw-Hill
New York, U.S.A., 1969

- 8.- GAYTAN Farias Moises
Determinacion de los Parametros Optimos de la Calcinación
de la Dolomita en la Obtención de Oxido de Magnesio de Al-
ta Pureza
Universidad Nacional Autonoma de México
México, D.F., 1985

- 9.- GEIGER G. H.
Transport Phenomena in Metallurgy
Addison Wesley Publishing Co.
U.S.A., 1973

- 10.- GERASIMOV A.
Curso de Química-Física; Tomo I
Editorial Mir
Moscu, 1977

- 11.- GILCHRIST James Muncen
Extraction Metallurgy
Second Edition
Pergamon Press Co.
Oxford, England, 1980

- 12.- GILLULY James & Waters A. C.
Principios de Geología
Editorial Aguila
México, D.F., 1964

- 13.- GLASTON Samuel
Tratado de Química-Física
Van Nostran Co.
Madrid, España, 1946

- 14.- HABASHI Fathi
Principles of Extractive Metallurgy; Vol. 1
Gordon and Breach Science Publishers Inc.
New York, U.S.A. 1980
- 15.- HABASHI Fathi
Principles of Extractive Metallurgy; Vol. 2
Gordon and Breach Science Publishers Inc.
New York, U.S.A., 1980
- 16.- HERRING A. B. & Ravitz S. F.
Rate of Disolution of Manganese Dioxide in Sulfurous Acid
Society of Mining Engineers
September 1965, vol. 191
- 17.- JAEKEL R. & Ritter
Aufarbeitung der Rohstoffe für die Schmelzmetallurgie
März, 1975
- 18.- JUDD G. George
Woodville Lime & Chemical
Company Woodville Ohio
U.S.S. Patent Oct. 14 of 1976
- 19.- KIRK Othmer
Encyclopedia of Chemical Technology; Vol. 14
Third Edition
John Wiley & Sons
U.S.A., 1978
- 20.- KIRK Othmer
Encyclopedia of Chemical Technology; Vol. 20
Third Edition
John Wiley & Sons
U.S.A., 1978

- 21.- KOTHOFF I. M.
Quantitative Chemical Analysis
The McMillan Co.
U.S.A., 1969
- 22.- LANDO B. Jeroma
Fisicoquímica Fundamental
Editorial Limusa
México, D.F., 1978
- 23.- MELLOR J. W.
Inorganic and Theoretical Chemistry; Vol. 3
Logmans Geend
U.S.A., 1957
- 24.- MOELLER Therald
Análisis Cualitativo
Editorial Beta
Argentina, 1961
- 25.- MOORE J.
Chemical Metallurgy
Butterworths Co.
U.S.A., 1981
- 26.- NORDAM Joseph
Análisis Cualitativo y Química Inorganica
Compañía Editorial Continental S.A.
México, D.F., 1977
- 27.- OROZCO D. Fernando
Análisis Químico Cuantitativo
Primera Edición
Editorial Porrúa
México, D.F., 1982

- 28.- PASCAL Paul
Noveau Traite Chimie Minerale; Tome XX
Masson et Cie. Editeurs
Francais, 1962
- 29.- PERRY H. Robert
Chemical Engineers Hand Book
Fifth Edition
McGraw-Hill
New York, U.S.A., 1973
- 30.- PURBAIX Marcel
Atlas of Electrochemical Equilibrium Aqueous Solutions
Pergamon Press
England, 1966
- 31.- QUINICA del Mar y Químicas del Rey
Publicación Anual de los Procesos de Oxido de Magnesio
Grupo Peñoles
México, D.F., 1989
- 32.- SANDERS E. John
Principles of Physical Geology
John Wiley & Sons
U.S.A., 1985
- 33.- STANLEY J. Lefond
Industrial Mineral and Rocks Nonmetallic other than Fuels
Fifth Edition
Society of Mining Engineers
U.S.A., 1983
- 34.- SZELKELY Themelis
Rate Phenomena in Process Metallurgy
McGraw-Hill
New York, U.S.A., 1971

35.- VARIAN Spectroscopy
Analytical Method for Flame Spectroscopy
Varian Techtro Pty.
Australia, 1979

36.- WILLS B. A.
Mineral Processing Technology
Pergamon Press
U.S.A., 1979