



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

T E S I S

**OBTENCION DE Al_2O_3 , POR MEDIO DE LOS PROCESOS DE
SINTERIZACION Y LIXIVIACION**

SERGIO ORTEGA RUIZ

INGENIERO QUIMICO METALURGICO

1985



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

| | Pag. |
|--|------|
| Introducción | |
| Capítulo I. Revisión bibliográfica. | 1 |
| Capítulo II. Desarrollo experimental. | 9 |
| Capítulo III. Discusión de resultados. | 19 |
| Capítulo IV. Conclusiones. | 34 |
| Apéndice A. | 36 |
| Bibliografía. | 38 |

INTRODUCCION

Durante casi un siglo la industria del aluminio ha tenido muy pocos cambios en lo que se refiere a la naturaleza de sus materias primas y de los procesos usados para su obtención. Con raras excepciones, la materia prima usada en esta industria ha sido la bauxita y el proceso usado para obtener alúmina es el proceso Bayer con algunos refinamientos para hacer más efectivo su método de producción.

En la actualidad se piensa que la industria del aluminio podría experimentar cambios drásticos en sus técnicas de producción, materias primas y recursos energéticos. Es por ello que se le está dando un mayor impulso a los programas de investigación de procesos para obtención de alúmina a partir de minerales no bauxíticos, como una alternativa para satisfacer a mediano o largo plazo la tasa de crecimiento anual de consumo de aluminio en el mundo.

Los posibles sustitutos de la bauxita tales como; arcillas, anortositas, nefelinas, alunitas, cenizas, etcétera, que se vislumbran como recursos potenciales para obtener alúmina, requieren de nuevos procesos ya que el aluminio presente en estos minerales, se encuentra altamente combinado en una matriz de compuestos de sílice.

La disponibilidad de recursos naturales en el país, au-

nada a la fuerte dependencia del país en aluminio y alúmina importada han impulsado a diferentes grupos de investigación nacional en el estudio de fuentes alternas de alúmina.

Los estudios hechos hasta el momento (1, 2) pueden clasificarse como estudios de: prospección geológica, caracterización de minerales y de desarrollo de procesos, tanto bibliográficos como experimentales.

El objetivo principal es el de encontrar los parámetros que nos permitan establecer un proceso idóneo para la obtención de alúmina a partir de alguno o algunos de los minerales no bauxíticos.

CAPITULO I

La ausencia de yacimientos de bauxita y la posibilidad de que se agoten los existentes, han obligado a un considerable número de investigadores y técnicos a considerar la utilización de nuevas materias primas para la producción de alúmina.

Generalmente, no es económico tratar éste tipo de materiales, por su alto contenido de sílice (hasta 50 %), ya que provoca pérdidas excesivas de alúmina y alto consumo de hidróxido de sodio, al aplicar el proceso Bayer para la producción de alúmina. Los procesos alternativos que pueden usarse para tratar estos materiales pueden clasificarse en dos grupos, de acuerdo a la naturaleza química del reactivo (1, 2, 4).

I. Procesos ácidos. (1, 4)

Cuando la alúmina es extraída por medio de un ácido, el cual reacciona con la materia prima para formar un compuesto soluble de aluminio. En tales procesos, un pretratamiento térmico como por ejemplo, calcinación, puede ser requerido para mejorar la eficiencia de extracción. El diagrama

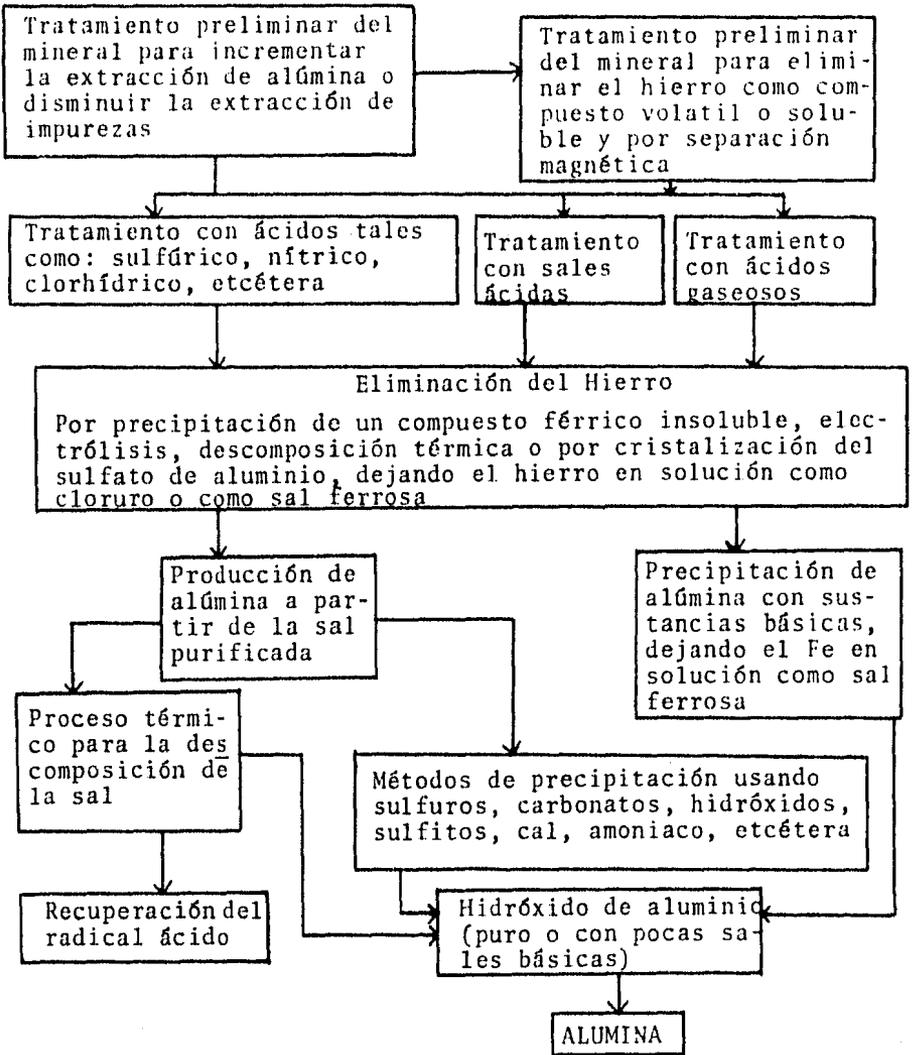


Figura 1.1. Diagrama para la obtención de alúmina con procesos ácidos.

de flujo para estos procesos se muestra en la Figura 1.1. La principal dificultad en estos métodos es que el hierro es extraído simultáneamente con el aluminio en la etapa de lixiviación.

I.1. Proceso con H_2SO_4 . (1)

Consta de dos pasos posteriores a la calcinación; en la primera se purifica la solución de sulfato de aluminio por medio de agitación y concluye con la cristalización al vacío del sulfato de aluminio. La segunda etapa es la extracción de la alúmina del sulfato, generalmente se usa la descomposición térmica del sulfato, a 1100 - 1200 °C, produciendo Al_2O_3 y una mezcla de SO_2 y SO_3 usada para regenerar el ácido sulfúrico.

I.2. Método Pechiney H^+ . (2)

Aplicable a arcillas, caolines y residuos de minas de carbon, aprovecha la combinación de las ventajas del ataque con ácido sulfúrico y con ácido clorhídrico. Las operaciones de que consiste son:

- a) Ataque sulfúrico. Aquí aparecen las primeras pérdidas, (una mol de CaO se lleva una de H_2SO_4).
- b) Primera separación. Se separa el $CaSO_4$ y el $Fe_2(SO_4)_3$ por cristalización fraccionada. No es muy selectiva por la poca diferencia en la solubilidad de los sulfatos.

- c) Clorinación. El sulfato de aluminio se transforma en tricloruro hidratado, y se recupera el H_2SO_4 .
- d) Segunda cristalización. Por cristalización fraccionada se obtiene el $AlCl_3$.
- e) Calcinación. Por descomposición térmica del $AlCl_3$, se obtiene alúmina hidratada y se recupera el HCl .

II. Procesos alcalinos. (1, 4)

Si el aluminio está presente como un aluminosilicato, como en las arcillas, se requiere una etapa de descomposición que involucra ya sea calcinación o sinterización con caliza y carbonato de sodio, antes de la lixiviación. En la Figura 1.2, se muestra el diagrama de flujo para los procesos alcalinos.

El principal problema con los procesos alcalinos es que la sílice se disuelve simultáneamente con la alúmina. La eliminación de la sílice extraída puede ser realizada por precipitación como silicato de calcio por la adición de cal (5). Los métodos alcalinos más comunes son los métodos sinter cal-sosa y sinter cal. En el primero, la materia prima es sinterizada con caliza o carbonato de sodio, mientras que en el otro únicamente se usa caliza y la materia prima. Después de la sinterización, el producto es pulverizado y entonces lixiviado con solución de carbonato de sodio. En

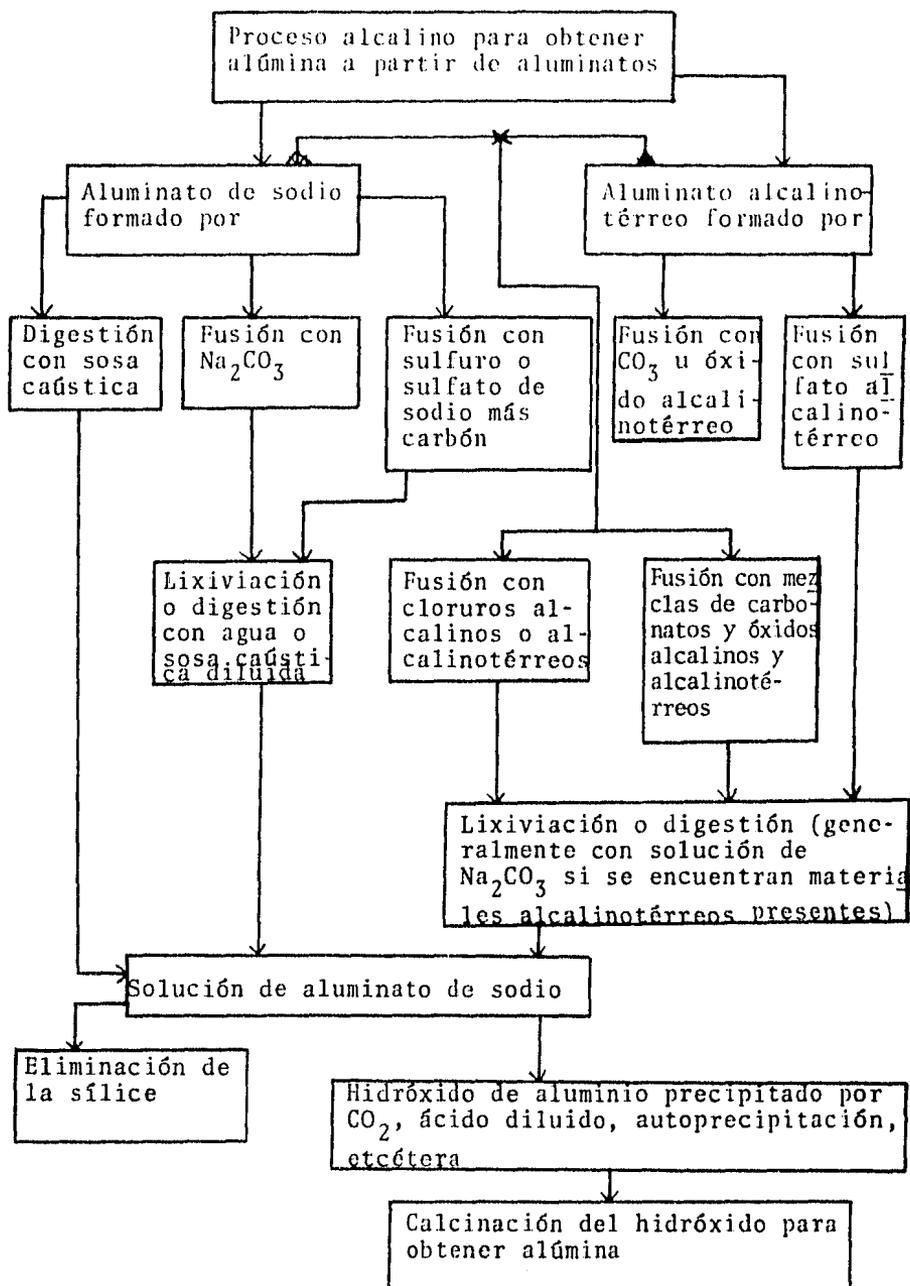
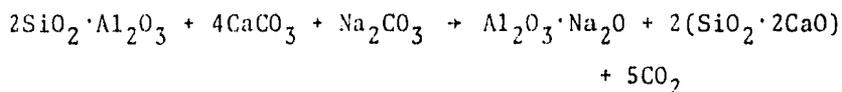
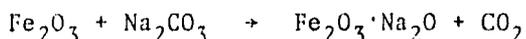


Figura 1.2. Diagrama para la obtención de alúmina por procesos alcalinos.

el licor del aluminato se elimina la sílice por la adición de cal, y la alúmina trihidratada es precipitada por paso de dióxido de carbono.

II.1. Proceso "cal-sosa". (1)

Se basa en las siguientes reacciones, las cuales se realizan a 1100 - 1200°C

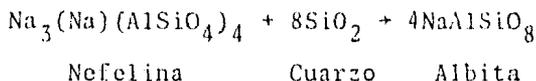


Los productos de sinterización, contienen esencialmente el aluminato y ferrato de sodio, junto con el silicato de calcio (II), dichos productos se lixivian con agua y entonces el aluminato de sodio pasa a la solución. De ésta se extraé la alúmina por insuflación de CO₂ y el carbonato de sodio se regenera.

Para disminuir las pérdidas de sosa, se ha intentado reemplazar ésta por cloruro sódico, pero esto no ha tenido éxito principalmente por el rápido deterioro (corrosión) de los hornos de sinterizado por la producción de ácido clorhídrico.

II.2. Tratamiento de la nefelina.* (1, 2)

La nefelina es el feldespatoide más común. La nefelina y el cuarzo son mutuamente incompatibles, es decir, la presencia de uno en una roca excluye al otro. Esta incompatibilidad está indicada en la reacción siguiente:



La nefelina es un silicato doble de aluminio y metal alcalino (Na y K en cantidades variables) de fórmula teórica $\text{Na}_3(\text{Na},\text{K})(\text{AlSiO}_4)_4$.

El proceso para extraer la alúmina, tuvo un origen circunstancial; al observar la gran cantidad de desechos obtenidos al fabricar fertilizantes con fosfatos, se hizo un análisis, del que resultó: 45% SiO_2 , 30% Al_2O_3 , y 20% $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$. Al ver estos porcentajes se buscó la forma de extraer la alúmina y los óxidos alcalinos. El proceso se utiliza actualmente en cuatro plantas en la URSS, y las operaciones de que consiste son:

- sinterizado a 1300 °C de la mezcla nefelina-caliza
- lixiviación del producto sinterizado

* Este método fue el que se desarrolló en el presente trabajo.

- carbonatación con CO_2 , proveniente de los hornos de sinterización, para precipitar alúmina
- concentración de las aguas madres en varias etapas, para la separación de Na_2CO_3 y después K_2CO_3 .
- nueva calcinación de los lodos después de la adición de caliza, para fabricar cemento

El tratamiento necesita el empleo de medios mecánicos considerables a consecuencia del gran tonelaje de materiales a tratar (ver Tabla I).

Tabla I

| | |
|-----|-----------------------|
| 4 | toneladas de nefelina |
| 12 | toneladas de CaO |
| 2.7 | toneladas de carbon |

Si bien en los valores comerciales corrientes el de la alúmina no representa más del 25% al 35% del valor total de los productos, el proceso se hace rentable por las cantidades obtenidas de los subproductos.

CAPITULO II

El análisis químico[†] del mineral utilizado en el presente trabajo fue: (14)

| | | |
|--------------------------------|---------|--------------------------|
| SiO ₂ | 52.10 % | Gravimetria |
| TiO ₂ | 0.51 | Colorimetria |
| Al ₂ O ₃ | 17.58 | Gravimetria |
| Fe ₂ O ₃ | 6.44 | Volumetria |
| MnO | 0.18 | Colorimetria |
| MgO | 1.43 | Volumetria |
| CaO | 8.92 | Volumetria |
| Na ₂ O | 5.40 | Flamometria |
| K ₂ O | 5.50 | Flamometria |
| P ₂ O ₅ | 0.13 | Colorimetria |
| SO ₃ | 0.59 | Gravimetria |
| CO ₂ | 0.00 | Volumetria |
| H ₂ O(+) | 1.05 | Pérdidas por calcinación |
| H ₂ O(-) | 0.05 | |
| | <hr/> | |
| | 99.88 % | |

[†] El análisis fue realizado por el Ingeniero Alberto Obregón P.

dicho mineral se extrajo de un yacimiento cercano a El Salvador, Zacatecas (Figura 2.1). Las características físicas presentadas por el mineral son:

| | |
|----------------|-------------------------|
| Cristalización | - Hexagonal |
| Brillo | - Grasiento, vítreo |
| Transparencia | - Transparente a opaco |
| Color | - Blanco, gris azulado |
| Dureza | - 5 (escala de Mohs) |
| Raya | - Blanca |
| Densidad | - 2.6 g/cm ³ |

La materia prima se trituró en una quebradora de quijadas, marca McCool, con un ángulo de 37.5°, después se molió en un molino de bolas de hierro con capacidad de un kilogramo, posteriormente se tamizó (100%) hasta un tamaño de - 80 mallas Tyler (175 µm), después de molido se observó un color gris claro.

Se pesaron 100 g de mineral molido, los cuales se debían mezclar con CaCO₃ y Na₂CO₃, con el propósito de obtener tres relaciones molares de CaO/SiO₂ (1.85, 2.00, 2.15). Estas relaciones corresponden a cantidades subestequiométrica, estequiométrica y sobreestequiométrica respectivamente; y tres relaciones molares de Na₂O/Al₂O₃ (0.84, 1.07, 1.22). Aquí la primera corresponde a la cantidad presente de óxidos alcalinos y las otras dos relaciones corresponden a un

| $\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2}$ | SiO_2 (moles) | CaO (moles) | CaO necesario (moles) | CaO por añadir (moles) | CaO por añadir (g) | CaCO_3 por añadir (g) |
|-----------------------------------|---------------------------|-------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|
| 1.85 | 0.867 | 0.159 | 1.604 | 1.445 | 81.02 | 144.62 |
| 2.00 | 0.867 | 0.159 | 1.734 | 1.574 | 88.32 | 157.64 |
| 2.15 | 0.867 | 0.159 | 1.864 | 1.704 | 95.61 | 170.65 |

TABLA II

| $\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$ | Al_2O_3 (moles) | $\text{Na}_2\text{O} +$ K_2O (moles) | Na_2O necesario (moles) | Na_2O por añadir (moles) | Na_2O por añadir (g) | Na_2CO_3 por añadir (g) |
|---|------------------------------------|--|---|--|--|---|
| 0.84 | 0.172 | 0.145 | 0.145 | 0.000 | 0.000 | 0.00 |
| 1.07 | 0.172 | 0.145 | 0.184 | 0.038 | 2.4 | 4.125 |
| 1.22 | 0.172 | 0.145 | 0.210 | 0.064 | 4.02 | 6.86 |

exceso de Na_2O .

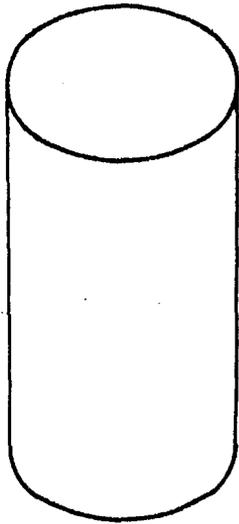
En la Tabla II se encuentran las cantidades correspondientes para preparar dichas relaciones. Un ejemplo del cálculo de estos valores se muestra en el Apéndice A.

Se combinaron las tres relaciones de CaO/SiO_2 con todas y cada una de las relaciones de $\text{Na}_2\text{O/Al}_2\text{O}_3$. Cada combinación se mezcló en un cilindro de porcelana, durante 45 minutos. Teniendo preparadas todas las mezclas, se elaboraron briquetas de 4 cm de altura y 3.18 cm de diámetro (Figura 2.2), para lo cual se utilizó una montadora de probetas para análisis metalográfico (Figura 2.3), aplicando una presión de 680.5 atm durante 5 minutos. Además de estas condiciones, se aplicaba una capa de vaselina para evitar que las briquetas se rompieran al momento de desmontarlas.

Las briquetas se sometieron a una sinterización a tres temperaturas diferentes: 1000°C, 1100°C y 1150°C. La sinterización se realizó en un horno de resistencia eléctrica Thermolyne 1500 Furnace. La velocidad de calentamiento se controló a 5°C/min de 0 - 900°C, cambiando entonces a 2°C/min hasta alcanzar la temperatura de experimentación. Tal temperatura se mantuvo por 45 minutos. La velocidad de enfriamiento se controló 2°C/min hasta 1000°C, en ese momento se apagaba el horno. Las briquetas se dejaron enfriar dentro del horno hasta temperatura ambiente.

Los productos de sinterización presentaron un incremento

3.18 cm.



4 cm.



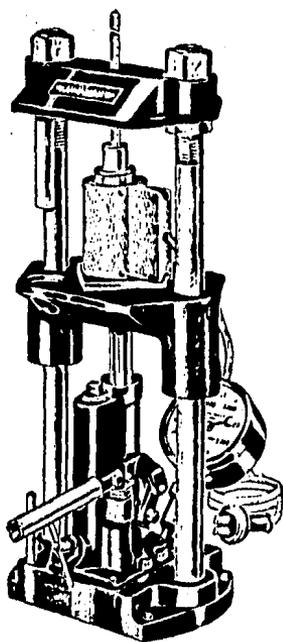


Figura 2.3

en su dureza, de manera directamente proporcional al aumento de la temperatura. Otra característica fue la coloración adquirida por los productos de sinterización:

1000°C - gris verdoso

1100°C - café claro

1150°C - café oscuro con puntos verdes

Los productos de sinterización se molieron hasta - 200 mallas Tyler (74 μm), para someterlos posteriormente a una lixiviación alcalina, con los siguientes parámetros de lixiviación:

Temperatura - 70 °C

Solución - 35g $\text{Na}_2\text{O}/\text{l}$ como NaOH

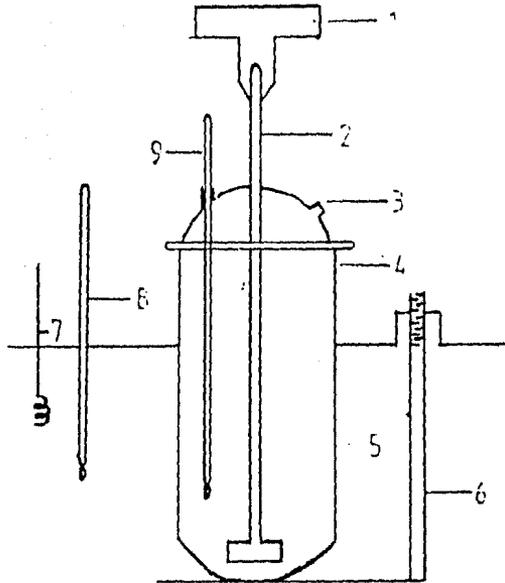
lixiviante 35g $\text{Na}_2\text{O}/\text{l}$ como Na_2CO_3

Relación s/l - 100 g/l

Vel. de agita - 500 rpm

ción

La lixiviación se efectuó en un pequeño reactor, (Figura 2.4). Con el objeto de conocer la cinética de lixiviación de la alúmina, se investigaron tres tiempos diferentes: 15, 30 y 45 minutos. Estos tiempos eran tiempos efectivos de agitación; al transcurrir el tiempo de agitación, se dejaba asentar por un minuto y a continuación se succionaba una cantidad de solución, que posteriormente se utilizaría para determinar Al.



- 1) Motor del agitador.
- 2) Agitador.
- 3) Agujero para tomar muestras.
- 4) Frasco de lixiviación (1 l).
- 5) Baño termostático.
- 6) Soporte del frasco de lixiviación.
- 7) Calentador del baño.
- 8) Termómetro del baño.
- 9) Termómetro del frasco de lixiviación.

Método químico-analítico para determinar Al. (15)

Se utilizó un método volumétrico de valoración por retroceso de EDTA con una solución de $ZnCl_2$.

PROCEDIMIENTO.

Adicione un exceso de EDTA disódico a la muestra acidificada y caliente aproximadamente a $40^{\circ}C$. Añada hidróxido de amonio hasta que la solución sea alcalina en presencia de fenolftaleina, entonces elimine el color rosa con una o dos gotas de ácido clorhídrico diluido. El pH se ajusta entre 5 y 6 (no debe exceder 6.7) por adición de 20 ml de un buffer de acetato, y la solución se hierve por 3 minutos. Después enfrie la solución, añada un ml de solución de bencidina y un ml de solución ferri-ferrocianuro. Titule con solución de cloruro de zinc estandarizada hasta que el exceso de EDTA sea consumido, como se muestra por el color azul del indicador. Adicione 30 ml de solución de fluoruro de sodio y caliente a ebullición. Retire del calor y, después de 2 o 3 minutos, enfrie la solución y adicione 1 ml adicional de solución de bencidina. Con la solución estándar de zinc, titule el EDTA, el cual fue liberado del complejo de aluminio y el cual es equivalente al aluminio presente en la muestra.

CAPITULO III

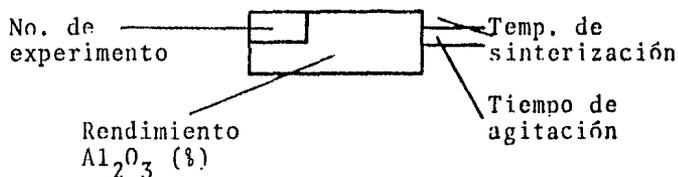
En los cuadros I, II, III, se observan los rendimientos de Al_2O_3 (%), obtenidos al desarrollar el proceso descrito en el Capítulo II.

Los resultados son válidos, solamente bajo las siguientes condiciones:

| | | |
|------------|--|--|
| constantes | Temp. de sinterización | 1000 - 1150 °C |
| | Rango de relación CaO/SiO_2 | 1.85 - 2.15 |
| | Rango de relación $\text{Na}_2\text{O/Al}_2\text{O}_3$ | 0.84 - 1.22 |
| | Concentración de la solución lixiviante | 35 g Na_2O /l como NaOH 35 g Na_2O /l como Na_2CO_3 |
| | Temp. de lixiviación | 70 °C |

| | | |
|-----------|--|---------------------|
| variables | Tiempo de agitación | 15, 30, 45 minutos |
| | Valor de la relación CaO/SiO_2 | 1.85, 2.00, 2.15 |
| | Valor de la relación $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ | 0.84, 1.07, 1.22 |
| | Temp. de sinterización | 1000, 1100, 1150 °C |

La información que dan los cuadros, se muestra en el ejemplo siguiente, para lo cual se considera el ángulo superior derecho;



TEMPERATURA DE SINTERIZACIÓN 1000 °C

En el cuadro I, se observa que en la mayoría de los experimentos, el rendimiento de Al_2O_3 aumenta de manera directa al incremento en el valor de la relación molar $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Los experimentos que no siguen éste comportamiento son: 2, 14, 20, y 23.

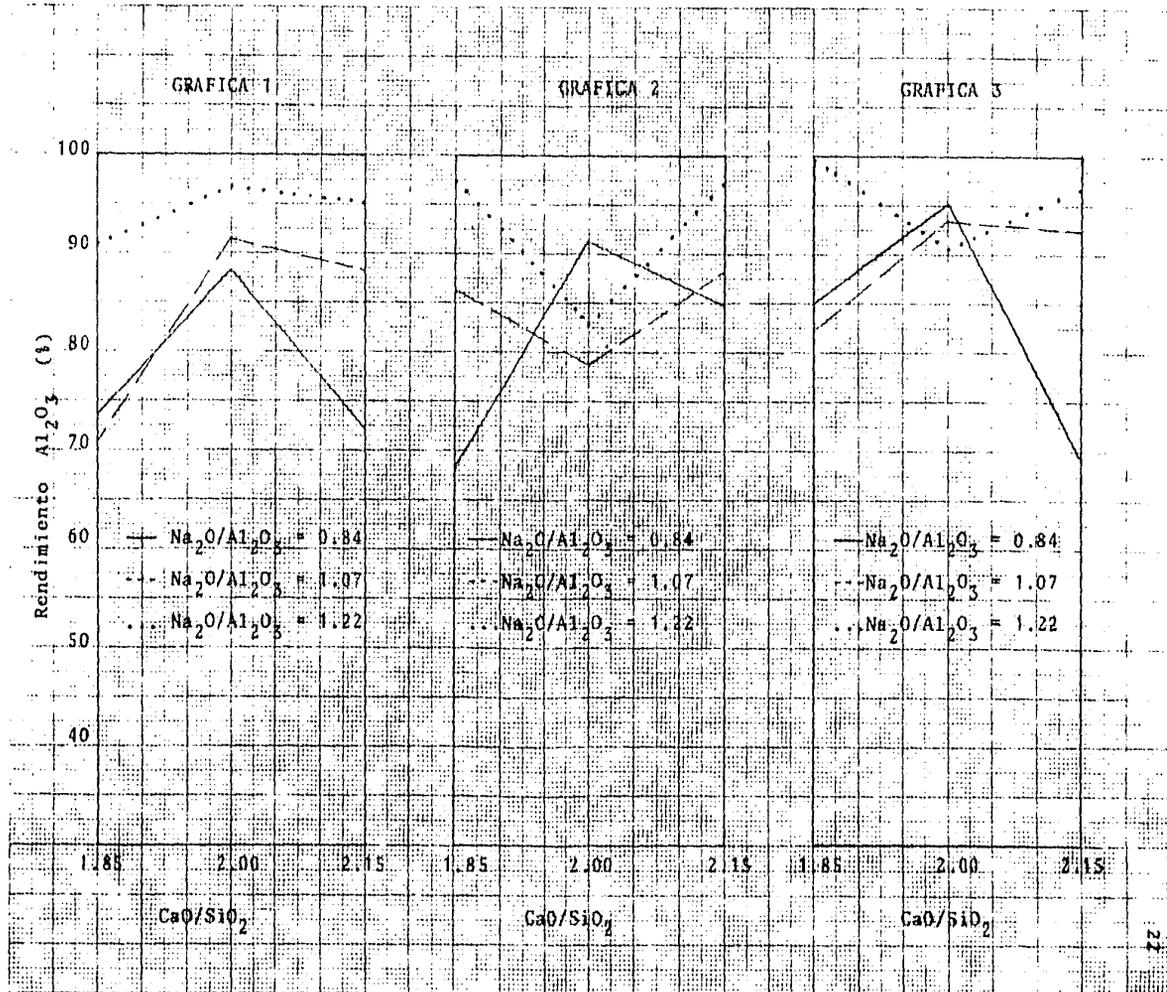
Para el tiempo de 45 minutos y la relación molar CaO/SiO_2 es constante e igual a 2.00, el rendimiento de Al_2O_3 , disminuye conforme se incrementa el valor de la relación molar $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

CUADRO I

Rendimiento Al_2O_3

(%)

| SiO ₂ | Na ₂ O | | Al ₂ O ₃ | | | |
|------------------|-------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|---------|
| | CaO | Al ₂ O ₃ | CaO | Al ₂ O ₃ | | |
| | 0.84 | | 1.07 | | 1.22 | |
| 1.85 | 1 | 73.6 | 2 | 71.0 | 3 | 1000 °C |
| | | | | | | 15 min |
| 2.00 | 4 | 88.2 | 5 | 91.5 | 6 | |
| 2.15 | 7 | 72.1 | 8 | 88.2 | 9 | |
| 1.85 | 10 | 68.1 | 11 | 86.3 | 12 | 1000 °C |
| | | | | | | 30 min |
| 2.00 | 13 | 91.2 | 14 | 78.6 | 15 | |
| 2.15 | 16 | 84.9 | 17 | 88.2 | 18 | |
| 1.85 | 19 | 85.0 | 20 | 82.3 | 21 | 1000 °C |
| | | | | | | 45 min |
| 2.00 | 22 | 95.2 | 23 | 93.5 | 24 | |
| 2.15 | 25 | 69.1 | 26 | 92.5 | 27 | |



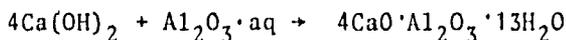
En las gráficas 1, 2, y 3, se representa el efecto que provoca en el rendimiento de Al_2O_3 , la variación en el valor de la relación molar CaO/SiO_2 ; a tres tiempos de agitación y tres valores de la relación molar Na_2O/Al_2O_3 .

En esta serie de gráficas, se observan dos comportamientos:

a) El rendimiento, aumenta cuando el valor de CaO/SiO_2 cambia de 1.85 a 2.00, para disminuir posteriormente cuando $CaO/SiO_2 = 2.15$, las causas de esto pueden ser:

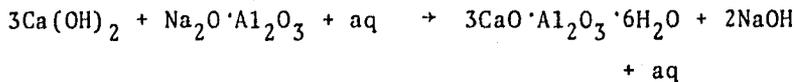
a.1) Aumento- El valor de $CaO/SiO_2 = 2.00$, corresponde a la cantidad estequiométrica.

a.2) Descenso- La presencia de un exceso de CaO .

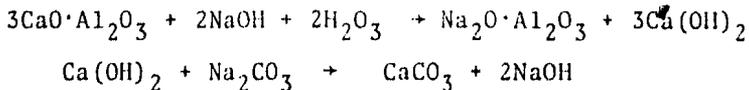


b) Cuando CaO/SiO_2 cambia de 1.85 a 2.00, el rendimiento de Al_2O_3 disminuye, pero se incrementa cuando se aumenta el valor de CaO/SiO_2 hasta 2.15;

b.1) Disminución- La presencia de Na_2O en exceso, afecta la descomposición del silicato de calcio (II).



b.2) Incremento- Quizás es debido a la presencia de Na_2CO_3 , ya que, el aluminato de calcio, formado durante el proceso de sinterización, se disuelve, como se indica en la reacción de abajo.



A esta temperatura de sinterización, se observa en general que, los mayores rendimientos corresponden a un tiempo de agitación de 45 minutos.

TEMPERATURA DE SINTERIZACION 1100°C

Se observa para los tres tiempos que el mejor rendimiento se presenta cuando $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1.85$ y $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.84$.

Para los tiempos de 15 y 30 minutos, los rendimientos más altos se presentan cuando $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1.85$ y cuando $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ toma los valores de 0.84 y 1.22. Esto también sucede para 45 minutos, pero solamente para la combinación de relaciones $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1.85$ y $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.84$. Para el valor de $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.22$, también se obtiene un rendimiento alto pero aquí $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 2.15$.

Los rendimientos obtenidos para 30 minutos, son muy similares a los obtenidos por Ornelas (2), principalmente para los valores de $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 2.00$ y $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 2.15$.

CUADRO II

Rendimiento Al_2O_3
(%)

| $\frac{CaO}{SiO_2}$ | $\frac{Na_2O}{Al_2O_3}$ | | | | | | |
|---------------------|-------------------------|------|------|------|----|------|-------------------|
| | 0.84 | 1.07 | 1.22 | | | | |
| 1.85 | 28 | 98.8 | 29 | 72.2 | 30 | 94.3 | 1100 °C 15 min |
| 2.00 | 31 | 68.3 | 32 | 83.2 | 33 | 71.7 | |
| 2.15 | 34 | 70.3 | 35 | 78.7 | 36 | 67.2 | |

| | | | | | | | |
|------|----|------|----|------|----|------|-------------------|
| 1.85 | 37 | 92.8 | 38 | 70.7 | 39 | 92.5 | 1100 °C 30 min |
| 2.00 | 40 | 55.1 | 41 | 77.9 | 42 | 64.1 | |
| 2.15 | 43 | 78.6 | 44 | 72.8 | 45 | 75.3 | |

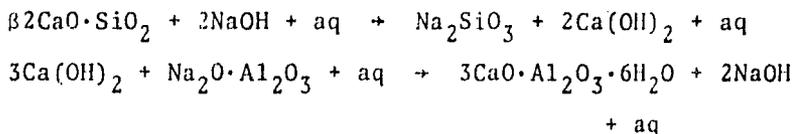
| | | | | | | | |
|------|----|------|----|------|----|------|-------------------|
| 1.85 | 46 | 92.8 | 47 | 63.6 | 48 | 89.9 | 1100 °C 45 min |
| 2.00 | 49 | 76.5 | 50 | 68.8 | 51 | 84.9 | |
| 2.15 | 52 | 74.5 | 53 | 90.2 | 54 | 92.2 | |

Las gráficas 4, 5 y 6, corresponden a esta serie de experimentos, en éstas se trata de ejemplificar, el efecto que provocan la variación en el valor de la relación molar $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y en el tiempo de agitación, sobre el rendimiento de Al_2O_3 , cuando mantenemos constantes los valores de la relación molar CaO/SiO_2 .

Los comportamientos que se observan en estas gráficas son tres:

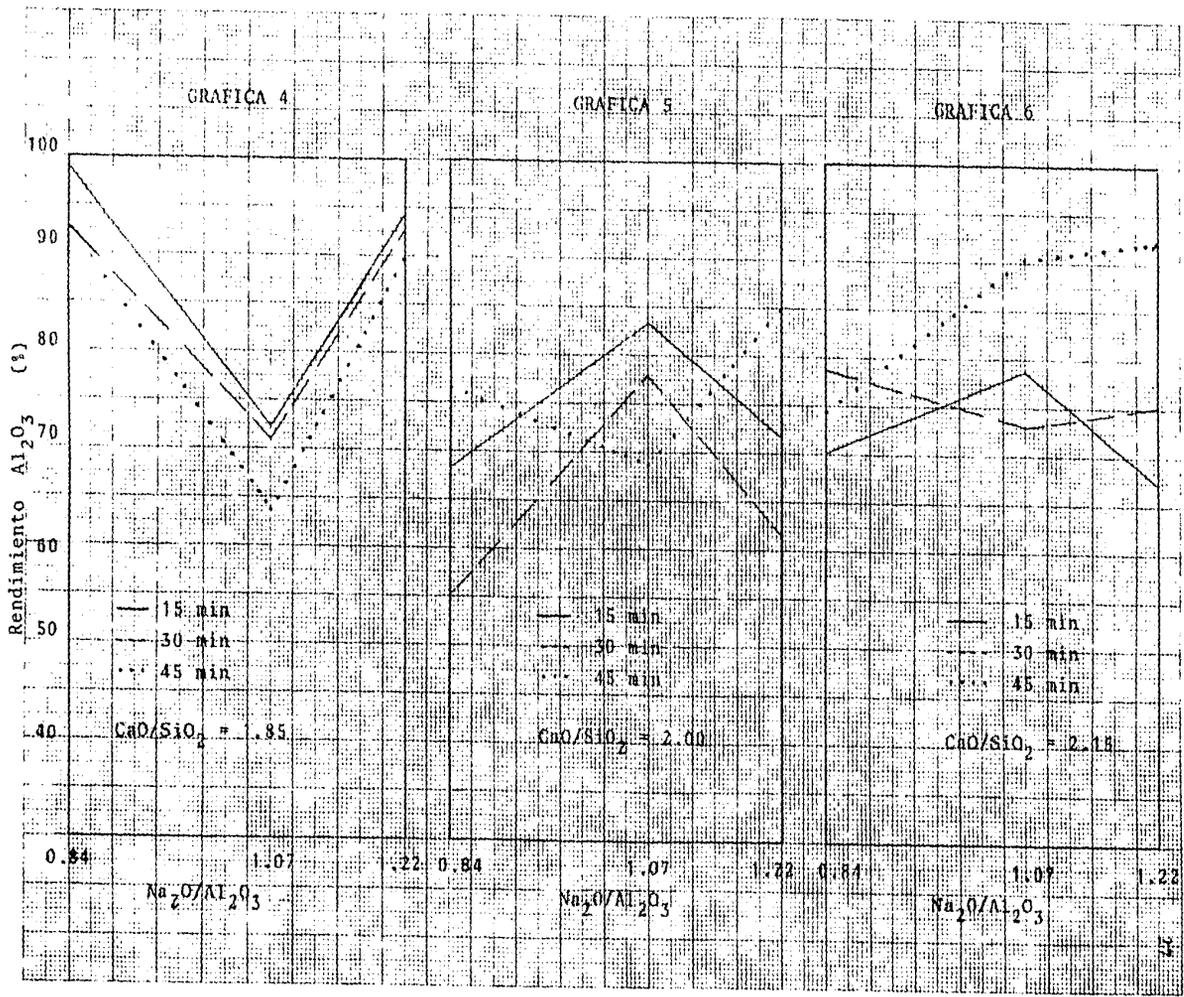
- a) Se observa un decremento en el rendimiento de Al_2O_3 , cuando $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.84$ cambia a $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.07$. Para $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.22$ el rendimiento de Al_2O_3 , se incrementa.

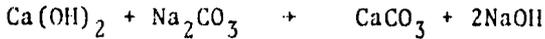
- a.1) Decremento- La presencia de un exceso de Na_2O , afecta la descomposición del silicato de calcio (II).



También puede ser debido, a que se tiene una cantidad subestequiométrica de CaO .

- a.2) Incremento- La presencia de Na_2CO_3 , provoca que el aluminato de calcio, proveniente de la sinterización, se disuelva.

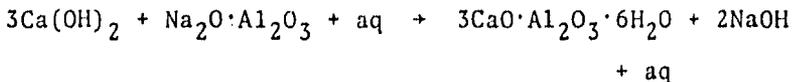




b) El aumento en el valor de $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 0.84 a 1.07, provoca un incremento en el rendimiento de Al_2O_3 , pero para $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.22$, el rendimiento sufre una disminución.

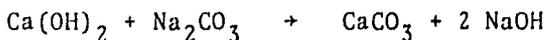
b.1) Incremento- El valor de la relación molar CaO/SiO_2 igual a 2.00, corresponde a la cantidad estequiométrica de CaO .

b.2) Decremento- La presencia de Na_2O en exceso, favorece la descomposición del $\beta 2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, de acuerdo a las siguientes reacciones;



c) La línea del rendimiento de Al_2O_3 , crece de manera directamente proporcional, al incremento en el valor de la relación molar $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

c.1) El aluminato de calcio, proveniente de la sinterización, se disuelve, de acuerdo a las siguientes reacciones:



debido a la presencia de Na_2CO_3 .

TEMPERATURA DE SINTERIZACIÓN 1150 °C

En el cuadro III, se observa que a excepción de los experimentos 67 y 78, los mejores rendimientos se obtienen cuando $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 2.00$, esto es para los tres tiempos.

El rendimiento de Al_2O_3 , disminuye cuando el valor de la relación molar $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ cambia de 0.84 a 1.07, pero se incrementa cuando $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ alcanza un valor de 1.22, solamente el experimento 78 no obedece éste comportamiento.

A esta serie de experimentos, corresponden las gráficas 7, 8 y 9, en las cuales, se muestra el efecto provocado en el rendimiento de Al_2O_3 , cuando varía el valor de la relación molar CaO/SiO_2 y el tiempo de agitación, y mantenemos constantes los valores de la relación molar $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

En éste conjunto de gráficas se observan dos tipos de comportamiento;

a) El rendimiento de Al_2O_3 , disminuye en forma inversa mente proporcional, al incremento en el valor de la relación molar CaO/SiO_2 .

a.1) Puede deberse a que el CaO no reaccionó completamente, o bien a la cantidad sobreestequiométrica.



b) Al cambio de valor de la relación molar CaO/SiO_2 , comprendido entre 1.85 y 2.00, corresponde un incremento

CUADRO III

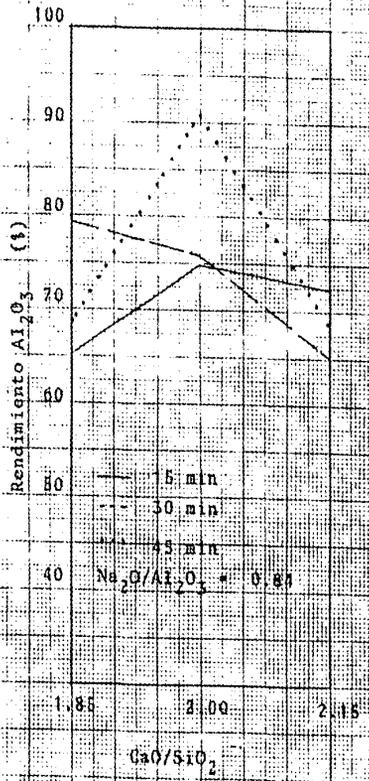
Rendimiento Al_2O_3
(%)

| $\frac{CaO}{SiO_2}$ | $\frac{Na_2O}{Al_2O_3}$ | | | | | | |
|---------------------|-------------------------|------|------|------|----|------|-------------------|
| | 0.84 | 1.07 | 1.22 | | | | |
| 1.85 | 55 | 65.1 | 56 | 61.4 | 57 | 73.6 | 1150 °C 15 min |
| 2.00 | 58 | 74.9 | 59 | 72.8 | 60 | 99.3 | |
| 2.15 | 61 | 67.4 | 62 | 48.2 | 63 | 71.0 | |

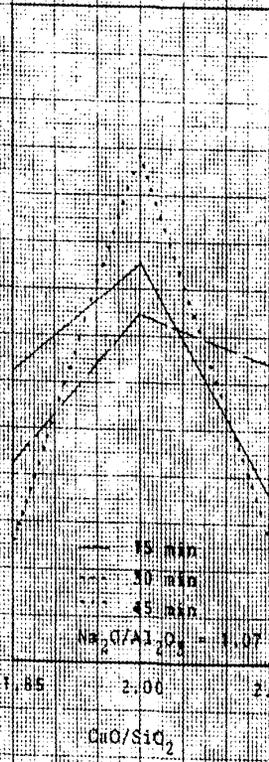
| | | | | | | | |
|------|----|------|----|------|----|------|-------------------|
| 1.85 | 64 | 79.4 | 65 | 51.3 | 66 | 73.6 | 1150 °C 30 min |
| 2.00 | 67 | 75.9 | 68 | 67.4 | 69 | 91.1 | |
| 2.15 | 70 | 65.2 | 71 | 62.2 | 72 | 78.4 | |

| | | | | | | | |
|------|----|------|----|------|----|------|-------------------|
| 1.85 | 73 | 68.7 | 74 | 42.8 | 75 | 97.4 | 1150 °C 45 min |
| 2.00 | 76 | 90.9 | 77 | 84.1 | 78 | 75.8 | |
| 2.15 | 79 | 68.6 | 80 | 44.3 | 81 | 67.5 | |

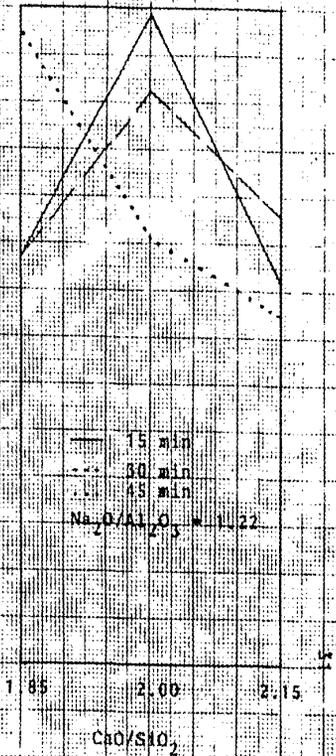
GRAFICA 7



GRAFICA 8

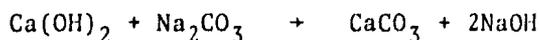
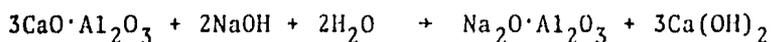


GRAFICA 9



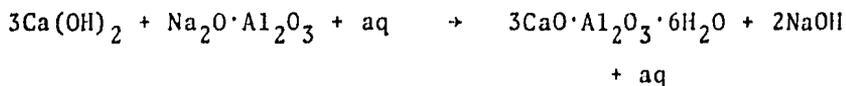
en el rendimiento de Al_2O_3 . Para el valor de CaO/SiO_2 igual a 2.15, se observa una disminución.

b.1) Incremento- Durante el proceso de sinterización, se forma el $3CaO \cdot Al_2O_3$, la disolución de este aluminato, se favorece con la presencia de Na_2CO_3 , como se indica en las siguientes reacciones:

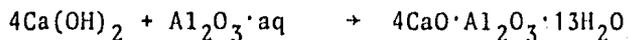


b.2) Incremento- El valor de $CaO/SiO_2 = 2.00$, corresponde a la cantidad estequiométrica.

b.3) Disminución- Un exceso de Na_2O , favorece la descomposición del $\beta 2CaO \cdot SiO_2$, como lo muestra la reacción siguiente;



b.4) Disminución- La presencia de un exceso de CaO , debido a la cantidad sobreestequiométrica, o bien a que no reaccionó totalmente el CaO .



Casi tres cuartas partes del total de experimentos, permitieron obtener rendimientos de Al_2O_3 , superiores al 70%, las causas de esto son:

- 1) Los sinters fuertemente porosos, pueden resistir flujo progresivo, reduciendo las pérdidas de Al_2O_3 .
- 2) Debido al enfriamiento lento, se forman cristales grandes de $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\beta\text{2CaO}\cdot\text{SiO}_2$, con esto se favorece el proceso de lixiviación, debido a la lenta descomposición del $\beta\text{2CaO}\cdot\text{SiO}_2$.

CONCLUSIONES

En el 74% de los experimentos, se obtuvo un rendimiento de Al_2O_3 mayor al 70%; mientras que rendimientos mayores al 50%, se obtuvieron en un 22.2% de los experimentos.

Para las temperaturas de sinterización de 1000 °C y 1100 °C, el rendimiento de Al_2O_3 , aumenta a medida que se incrementa el tiempo de agitación. Sin embargo, para la temperatura de sinterización de 1150 °C, los mejores rendimientos se obtuvieron para un tiempo de agitación de 30 minutos. Esto se puede explicar a partir del modelo de reducción del núcleo (16).

En general los mejores rendimientos se obtuvieron para un valor de la relación molar $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.22$, mientras que para los valores de CaO/SiO_2 , no se observó una predominancia, para todas las temperaturas.

Los rendimientos más altos fueron: 99.5% y 99.3%, los cuales se obtuvieron bajo las condiciones siguientes:

| Rendimiento Al_2O_3 (%) | Temperatura de sinterización °C | $\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2}$ | $\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$ | Tiempo de agitación min |
|--|---------------------------------------|-----------------------------------|---|-------------------------------|
| 99.5 | 1000 | 1.85 | 1.22 | 45 |
| 99.3 | 1150 | 2.00 | 1.22 | 15 |

Se concluye que las primeras condiciones son las más recomendables. El rendimiento puede considerarse igual, sin embargo, tomando en cuenta, la actual crisis mundial, la diferencia en el consumo de energía si es importante, ya que, la diferencia en el tiempo de agitación es de 30 minutos, en cambio la diferencia de tiempo para alcanzar la temperatura de 1150 °C, en comparación con el necesario para 1000 °C, es de 75 minutos. Aquí no se está considerando el proceso de enfriamiento.

APENDICE A

Base de cálculo: 100 g de mineral

¿Cuántos g de CaO, se requieren para tener una relación molar $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1.85$?

$$\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1.85$$

despejamos

$$\text{CaO} = 1.85 \times \text{SiO}_2$$

del análisis químico, sabemos que hay 0.867 moles de SiO_2

$$\text{CaO} = 1.85 \times 0.867$$

$$= 1.604 \text{ moles necesarios de CaO}$$

del análisis químico, se observa que en el mineral se encuentran presentes 0.159 moles de CaO, por lo que

$$\begin{array}{r} 1.604 \text{ moles necesarios de CaO} \\ - 0.159 \text{ moles presentes de CaO} \\ \hline 1.445 \text{ moles de CaO por agregar} \end{array}$$

$$1.445 \text{ moles CaO} \times 56.08 \text{ g/mol CaO} = 81.02 \text{ g de CaO}$$

$$81.02 \text{ g CaO} \times \frac{\text{PM}(\text{CaCO}_3)}{\text{PM}(\text{CaO})} = 81.02 \times 1.78$$

$$= 144.62 \text{ g de CaCO}_3$$

De forma análoga, se hicieron los cálculos para los valores de 2.00 y 2.15.

Base de cálculo: 100 g de mineral

¿Cuántos g de Na_2CO_3 , se requieren para tener una relación molar $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.07$?

NOTA: Se debe aclarar que Na_2O , realmente es la suma de $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$.

$$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.07$$

despejamos

$$\text{Na}_2\text{O} = 1.07 \times \text{Al}_2\text{O}_3$$

del análisis químico, sabemos que hay 0.172 moles de Na_2O

$$\text{Na}_2\text{O} = 1.07 \quad 0.1724$$

$$= 0.185 \text{ moles necesarias de } \text{Na}_2\text{O}$$

del análisis químico, se observa que 0.1455 moles de Na_2O , están presentes en el mineral, por lo que:

$$\begin{array}{r} 0.185 \quad \text{moles necesarios de } \text{Na}_2\text{O} \\ 0.1455 \quad \text{moles presentes de } \text{Na}_2\text{O} \\ \hline \end{array}$$

$$0.0395 \quad \text{moles de } \text{Na}_2\text{O} \text{ por agregar}$$

$$0.0395 \text{ moles de } \text{Na}_2\text{O} \times 61.97 \text{ g/mol } \text{Na}_2\text{O} = 2.4 \text{ g } \text{Na}_2\text{O}$$

$$2.4 \text{ g } \text{Na}_2\text{O} \times \frac{\text{PM } (\text{Na}_2\text{CO}_3)}{\text{PM } (\text{Na}_2\text{O})} = 2.4 \times 1.72$$

$$= 4.125 \text{ g de } \text{Na}_2\text{CO}_3$$

De manera análoga, se hizo el cálculo para $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.22$

BIBLIOGRAFIA

1. Fonseca, Jorge & Peña, M. Angel.
Aspectos Importantes de la Metalurgia no Ferrosa.
CINVESTAV - IPN.
1983. P 204 - 241
2. Ornelas, Jorge.
Obtención de alúmina, a partir de nefelinas. 1er
Simposium Nacional sobre Obtención de Alúmina a
partir de Minerales no Bauxíticos.
Departamento de Ingenieria Química Metalúrgica.
UNAM 1982.
3. Ingenieros del Grupo Pechiney.
Enciclopedia del Aluminio.
Vol. 1. Ed. Urmo.
Bilbao. 1967. P 112 - 128
4. C. V. Phillips & K. J. Wills.
Review of methods available for extraction and
production of smelter-grade alumina from United
Kingdom indigenous resources, with particular
reference to the micaceous residues of the
china clay industry.
Camborne School of Mines.
1979. P 153 - 159
5. Noworyta, A.
On the removal of silica from aluminate solutions;
mechanism and kinetics of the proces.
Hydrometallurgy.
7 (1981) P 99 - 106

6. Lainer, A. I.
An examination of equilibrium states in systems $\text{Na}_2\text{O Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O Fe}_2\text{O}_3\text{-3CaO MgO 2SiO}_2$, at 1200°C.
The Soviet Journal of Non Ferrous Metals.
10 (1969) No. 8 P 49 - 51
7. Arlyuk & Smirnov.
An examination of the kinetics of leaching aluminate sinters.
Tsvetnye Metally.
11 (1970) No. 6 P 32 - 33
8. Arlyuk & Smirnov.
Thermodynamic analysis of the causes of alumina loss when leaching sinters.
Tsvetnye Meyally.
11 (1970) No. 3 P 40 - 45
9. Arlyuk & Kudinov.
Increasing alumina recovery when leaching nepheline sinters.
The Soviet Journal of Non Ferrous Metals.
13 (1972) No. 8 P 43 - 46
10. Hussein, M. K. Chemie der Erde.
33 (1974) P 96 - 98
11. Tkacheva, Z. S.
Effect of cooling rate on the quality of nepheline sinters.
Tsventye Metally.
5 (1964) No. 8 P 62 - 65
12. Abranov, V. Ya.
An examination of the kinetics and features underlying the mechanism of leaching nepheline sinters.

The Soviet Journal of Non Ferrous Metals.
12 (1971) No. 9 P 29 - 31

13. Smirnov, M. N.
Decomposition of dicalcium silicate and silica passage to solution when leaching fine-ground aluminate sinters.
Tsvetnye Metally.
7 (1966) P 56 - 64
14. Obregón, A.
Métodos de análisis químico de rocas y materiales similares.
UNAM 1977.
15. Sajo, I.
Acta Chimia Academia Scientiarum Hungaricae-
Vol. VI. P 251 - 262
Hungria. 1955.
16. Sohn, Wadsworth.
Rate Processes of Extractive Metallurgy.
Plenum Press. New York.
1979. P 97 - 103.