

Fig. 12



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

**"APLICACION DEL METODO DE SEGREGACION
EN LA OBTENCION DE ALUMINA
A PARTIR DE ARCILLAS".**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO METALURGICO
P R E S E N T A
MIGUEL ANGEL MACEDO GOMEZ

1 9 8 6



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.

I N D I C E

Pág.

INTRODUCCION

IMPORTANCIA DEL TRABAJO EXPERIMENTAL	1
--------------------------------------	---

CAPITULO I.

PROBLEMATICA DE LA OBTENCION DE ALUMINA A PARTIR DE MATERIALES NO BAUXITICOS.	2
--	---

I.1 Demanda de materias primas utilizadas en la industria del aluminio.	2
I.2 Posibles fuentes no bauxíticas para la obtención de alúmina.	5

CAPITULO II.

CARACTERIZACION DE LA MATERIA PRIMA.	10
II.1 Arcillas.	10
II.2 Análisis Químico.	15
II.3 Análisis térmico diferencial.	15
II.4 Análisis termogravimétrico.	17
II.5 Difracción de rayos X.	18
II.6 Espectroscopia de infrarojo.	21

CAPITULO III.

Pág.

APLICACION DE LOS PRODUCTOS DE LA HIDROLISIS DEL CLORURO DE SODIO.

23

III.1	Hidrólisis del cloruro de sodio en presencia de sílice.	23
III.1.1	Naturaleza de los productos de reacción.	25
III.2	Oxido de Sodio (Na_2O).	26
III.3	Reacción del Na_2O con SiO_2 y Al_2O_3 .	28
III.4	Obtención de compuestos solubles.	30
III.5	El proceso de segregación.	34
III.5.1	Mecanismo del proceso de segregación.	35

CAPITULO IV.

EXPERIMENTAL.

37

IV.1	Descripción del experimento.	37
IV.1.1	Titulación de cloruro de hidrógeno desprendido.	39
IV.2	Diseño del experimento.	41
IV.3	Procedimiento.	41

CAPITULO V

RESULTADOS.

43

V.1	Identificación de las fases formadas durante la reacción.	43
V.1.1	Difractogramas de rayos X.	43
V.1.2	Espectros de infrarojo.	47
V.2	Gráficas de titulación de cloruro de hidrógeno.	52

CAPITULO VI.

Pág.

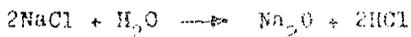
	CONCLUSIONES.	57
VI.1	Discusión.	57
VI.2	Recomendaciones para trabajos futuros.	59
	Bibliografía.	61

RESUMEN

En éste trabajo se estudia la posibilidad de aplicar el método de segregación en la obtención de alúmina a partir de arcillas caoliníticas.

Para ésto se tratan materiales brecciosos, cuya composición mineralógica es principalmente caolinítica y una pequeña cantidad de alunita, siendo el contenido de Fe del orden de 0.2 %.

En un aparato consistente de un horno, se hace pasar una corriente de H_2 húmedo, con una presión de vapor de agua conocida sobre una manecilla conteniendo la arcilla mezclada de cloruro de sodio. En éstas condiciones el cloruro de sodio se hidroliza de acuerdo con la reacción.



El Na_2O se difunde en la red de la sílice formando algún silico-aluminato complejo.

Este compuesto podría ser un producto a partir del cual se obtenga alúmina por lixiviación alcalina.

Nota: El término segregación se emplea para la tostación clorante de minerales utilizando cloruro de hidrógeno. Sin embargo, en este trabajo el producto de la hidrólisis de cloruro de sodio (Na_2O) se empleó para la formación de silico-aluminatos de sodio.

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

IMPORTANCIA DEL TRABAJO EXPERIMENTAL.

En nuestro país se localizan grandes yacimientos arcillosos con altos contenidos de caolín, siendo la mayoría de ellos utilizados por la Industria Papelera de refractarios, hulera, de pintura, etc. pero no se ha llegado a la obtención de sus componentes para tener así, un mayor aprovechamiento industrial de dichas arcillas.

México es un país en desarrollo y por tanto necesita cada vez de mayor cantidad de productos que no los hay, o que no se producen en el país aunque se cuente con la materia prima requerida. Una de las causas que impide la obtención de éstos productos, es que es difícil y costosa su separación comercial, además de la carencia de tecnología propia y el alto costo de tecnología extranjera.

Dado lo anterior, el desarrollo tecnológico metalúrgico del país se hace indispensable, si queremos un buen aprovechamiento de nuestras materias primas.

La finalidad de éste trabajo fué llevar a cabo un estudio experimental exploratorio tratando arcillas mediante el método de segregación empleado en el beneficio de minerales silíceos de cobre para la obtención de cobre.

El interés principal radica en buscar un método para el tratamiento de minerales arcillosos para la obtención de alúmina, materia prima para la obtención de aluminio.

C A P I T U L O I.

PROBLEMATICA DE LA OBTENCION DE ALUMINA A PARTIR DE MATERIALES NO BAUXITICOS.

I.1 Demanda de materias primas utilizadas en la Industria del Aluminio.

A nivel mundial la industria del aluminio ha crecido en los últimos años a una tasa promedio actual de 8% anual.

En 1979 la producción mundial del aluminio primario-fué de 15 millones de toneladas (1).

El crecimiento de la producción mundial durante 1974-1978 fué de 2.8% anual y se estima alcance un promedio entre 3 y el 5% anual durante 1980-1983 (1), ya que la demanda mundial tradicional ha sido del 8%, se limitarán las posibilidades de suministro con sus consecuencias de elevación de precios y posiblemente se restringirá el crecimiento.

La producción mundial de aluminio primario se obtiene prácticamente en su totalidad mediante el proceso Hall-Héroult, por medio de la electrólisis de alúmina disuelta en criolita.

De acuerdo con éste procedimiento para obtener una tonelada de aluminio, se requiere un poco menos de dos toneladas de alúmina. Casi toda la alúmina producida es extraída de minerales con contenidos del 45 al 55% de Al_2O_3 , (tabla 1)(2), tales como bauxitas y lateritas. Aunque una parte de ésta alúmina es usada para obtener aluminio, el consumo de bauxitas, lateritas en el presente sobrepasa los 100 millones de toneladas.

Tabla No. 1 Análisis Químico de los principales yacimientos de bauxita en el mundo (2).

Componentes	Europa		América	
	Francia	Yugoslavia	Jamaica	Surinam
Al ₂ O ₃	54-60	54-60	48-50	56-61
SiO ₂	2,5-5	2,5-5,5	0,5-0,7	2-6
Fe ₂ O ₃	19-28	20-28	19-20	1,5-6
TiO ₂	2,5-3	2,8-4	2,5	1,5-2,5
CaO	0,1-0,5	0,1-2	0,2-0,8	0,1
P ₂ O ₅	0,15	0,1-0,2	0,2-0,3	0,1
V ₂ O ₅	0,06-0,07	0,05	0,05	0,02
Cr ₂ O ₃	0,05-0,07	0,07-0,1	0,05	0,04
ZnO	0,01	0,01-0,02	0,03	0,01
Pérdida por calcinación	11-13 Bohemita	11-15 Bohemita	25-28 Hidra - gilita	30-32 Hidra - gilita
Mineral de - mayor proporción				

CONTINUACION...

Componentes	Asia		Africa	
	Indonesia	Malasia	Ghana	Guinea
Al ₂ O ₃	51-56	56-58	52-54	59-62
SiO ₂	2-6	2,5-5	1,5-2	0,5-1
Fe ₂ O ₃	9-15	7-8	14-18	2-5
TiO ₂	0,5-1,5	0,6-0,7	1,5-2	2,5-4
CaO	0,1	0,1	0,1-0,3	0,1
P ₂ O ₅	0,04-0,12	0,03-0,07	0,1	0,1
V ₂ O ₅	0,02	0,01	0,03-0,06	0,05
Cr ₂ O ₃	0,02	0,01	0,01-0,05	0,06-0,12
ZnO	0,01-0,03	0,01	0,01	0,01
Pérdida por calcinación	28-31 Hidra - gilita	30-32 Hidra - gilita	27-29 Hidra - gilita	29-32 Hidra - gilita
Mineral de - mayor proporción				

CONTINUACION...

Componentes	Australia	
	Weipa	Kimberly
Al_2O_3	57-60	50-59
SiO_2	3-5,5	1-5
Fe_2O_3	6-8,5	7-10
TiO_2	2-3	0,5-5
CaO	0,1	0,1
P_2O_5	0,05-0,1	0,05-0,4
V_2O_5	0,02-0,05	0,1-0,3
Cr_2O_3	0,02-0,05	0,03-0,07
ZnO	0,01	0,01-0,02
Pérdida por calcinación	26-30	26-30
Mineral de - mayor propor- ción	Hidra - gilita	Hidra - gilita

Se estima que para el año 2000 el consumo de bauxitas y lateritas será 5 veces mayor que el actual, lo cual significa que si no se utilizan otras materias primas las reservas estimadas en 1975 de 17 mil toneladas de dichos minerales se verán agotadas entre los años 2010 y 2030 (3).

En conclusión, es necesario el estudio de nuevas rutas para producción de alúmina con factibilidad económica debido al aumento de consumo de aluminio.

A pesar de que México cuenta con yacimientos de arcillas en el estado de Chiapas, con un contenido de gibbsita hasta el 26%, según un estudio de la Comisión Federal de Electricidad, éstas son de bajo grado (más de 7% de SiO_2) y no es factible su tratamiento mediante el proceso Bayer (3).

Prácticamente la totalidad de alúmina empleada en el país es importada y su demanda en el país crece, como lo muestran las tablas 2 y 3.

Por tanto, se hace imprescindible la creación de una tecnología aplicada a minerales nacionales y crear procesos que sean competibles con el proceso Bayer.

En síntesis, éste trabajo representa uno de esos esfuerzos por desarrollar la tecnología para la obtención de alúmina utilizando recursos minerales no explotados.

I.2 Posibles fuentes no bauxíticas para la obtención de alúmina.

Los procesos para obtener alúmina pueden dividirse en dos:

Alcalinos y Ácidos. Los minerales empleados en dichos procesos se clasifican de igual manera.

TABLA 2
 IMPORTACION DE ALUMINA (Al_2O_3) EN MEXICO
 PERIODO 1970-1980

AÑO	VOLUMEN Ton.	VALOR \$	VALOR \$/Ton.
1970	74,067	71,094,000	960
1971	82,253	73,559,000	894
1972	80,706	76,572,996	994
1973	86,429	94,639,755	1,095
1974	92,151	114,343,295	1,241
1975	85,155	153,691,596	1,805
1976	93,055	206,668,779	2,221
1977	96,107	370,707,303	3,857
1978	93,760	418,485,059	4,463
1979	96,783	472,121,352	4,878
1980	87,790	545,506,231	6,214
+ 1983	91,907	4301,247,600	46,800

FUENTE: Anuario Estadístico de la Minería Mexicana.

+ Valores Estimados.

TABLA 3
 PROYECCION DE LA DEMANDA
 (1981-1985)

AÑO	DEMANDA (Al_2O_3) TON.
1982	90,535
1983	91,907
1984	93,279
1985	94,651

Los minerales alcalinos incluyen los silico-aluminatos de metales alcalinos y alcalinotérreos, tal como las anortositas y nefelinas. Estos minerales deben tratarse mediante procesos de tipo alcalino.

Los minerales ácidos incluyen silico-aluminatos con bajo contenido de metales alcalino y alcalinotérreos y para su tratamiento se utilizan ácidos tal como el sulfúrico, el sulfuroso, el clorhídrico ó el nítrico.

Estos dos tipos de procesos presentan ventajas y desventajas:

En los procesos alcalinos el óxido férrico es insoluble y puede eliminarse en los lados rojos, pero la sílice es atacada provocando pérdidas de álcali y alúmina.

Los procesos ácidos sí disuelven el óxido de hierro pero no la sílice.

A pesar de las investigaciones realizadas, éstos procesos son económicamente incompetentes con el proceso Bayer tradicional, debido a múltiples razones como éstas:

1. Recuperación no económica de ácido y álcali empleados en el proceso.
2. El contenido de hierro de la alúmina obtenida de éstos procesos, no debe exceder del 0.02% para poder ser tratados por electrólisis en el proceso Hall-Hèroult.
3. Las disoluciones de los materiales no bauxíticos sólo se llevan a cabo en condiciones extremas, por tanto, los equipos son de alto costo y éstos procesos sólo pueden llevarse a nivel piloto.
4. Casi todos éstos procesos son incompetibles respecto al consumo de energía por toneladas de alúmina con

el proceso de Bayer debido al bajo contenido de alúmina de éstos minerales no bauxíticos. (Ver cuadro no. 1) (4).

C U A D R O 1 (4)

ENERGIA CONSUMIDA EN VARIOS PROCESOS PARA LA
OBTENCION DE ALUMINA

Proceso	Energía consumida MJ/Ton Al_2O_3
Proceso Bayer en bauxita	3.0 - 4.0
Proceso Pechiney H^+ en arcillas	6.5 - 9.5
Proceso con ácido nítrico en caolines	11.5 - 12.0
Proceso con ácido clorhídrico en caolines	12.0 - 12.5
Proceso con carbonato de calcio en nefelina o anortosita.	10.0 - 11.0 12.0 - 14.0
y 4.0 - 5.5, incluyendo la energía necesaria para la producción de sosa cáustica y carbonato de calcio en el proceso.	

Es necesario desarrollar tecnología propia para la producción de alúmina, utilizando los recursos minerales no explotados.

Basándonos en la forma en que se encuentran las arcillas nacionales, debemos poner atención en dos factores básicos para el desarrollo de un proceso para la obtención de alúmina:

- a) Eliminación de impurezas.
- b) Tipo de proceso de extracción de alúmina.

El estudio de la factibilidad química de los procesos involucrados, se hace necesario para tratar de evaluar posteriormente la economía del proceso a nivel piloto.

El desarrollo de un proceso nacional que sea rentable para la obtención de alúmina, ofrece buenas perspectivas y su implantación dependerá de la optimización de cada una de las etapas que lo constituyan.

C A P I T U L O II

CARACTERIZACION DE LA MATERIA PRIMA.

II.1 Arcillas.

La arcilla es un material natural de textura fina, - cuando se moja es plástica y cuando está seca es dura y - compacta.

La arcilla es esencialmente un producto de la ero- sión natural sobre rocas ígneas y algunos tipos de rocas - metamórficas. Bajo condiciones de erosión química y bioquí - ca las arcillas pueden también provenir de rocas sedimenta - rias.

Los principales minerales que constituyen a las arcil - las son silicatos hidratados de aluminio que forman capas cristalinas. Los silicatos en capas cristalinas están for - mados por combinaciones de dos unidades estructurales: Un tetraedro silicio-oxígeno y un octaedro aluminio-hidróxido.

Las condiciones bajo las cuales se encuentra en la - naturaleza son:

- 1). Arcillas producidas por el interperismo de mine - rales.
- 2). Los minerales originales, alterados pueden ser - transportados por el viento y redepositados, dan - do origen a un yacimiento de arcillas.

Los minerales que al erosionarse dan lugar a la arcil - la son: Feldespatos, algunos minerales ferromagnesianos - (olivino, piroxenas, anfíbolos y mica) entre otros.

Se presenta la tabla 4 (5), que contiene una clasifi - cación de los minerales arcillosos.

TABLA 4. CLASIFICACION DE MINERALES ARCILLOSOS. (5).

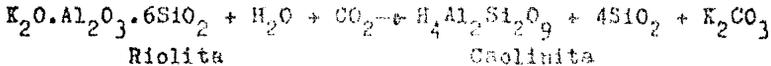
GRUPO (x = carga por fórmula unitaria)	SUBGRUPO	EJEMPLOS Y FORMULAS Q.
CAOLINITA-SERPENTINA (x = 0)	CAOLINITAS	caolinita... $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ haloisisita..... ... $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot nH_2O$
	SERPENTINAS	crisotilo, lizardita y - antigorita... $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$
PIROFILITA-TALCO (x = 0)	PIROFILITAS	pirofilitas... $H_2Al_2(SiO_3)_4$
	TALCOS	talco... $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$
MONTMORILLONITA-SAPONITA (x = 0.25-0.60)	MONTMORILLONITAS	montmorillonita..... $(Na, Ca)_{0.33}(Al, Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$ beidellitita..... $(Na, Ca/2)_{0.33}Al_2(Al, Si)_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$ nontronita..... $Na_{0.33}Fe_2(Al, Si)_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$
	SAPONITAS	saponita..... $(Mg, Al, Fe)_3(Al, Si)_4O_{10}(OH)_2$ hectorita..... $Na_{0.33}(Mg, Li)_3Si_4O_{10}(F, OH)_2$ sauconita..... $Na_{0.33}Zn_3(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4H_2O$

TABLA 4. CLASIFICACION DE MINERALES ARCILLOSOS. (Continuación).

VERMICULITA ($x \approx 0.60-0.9$)	VERMICULITAS DIOCTAEDRICAS VERMICULITAS TRIOCTAEDRICAS	vermiculita dioctaédrica vermiculita trioctaédrica (ambas con la siguiente - fórmula general)..... $(Mg, Fe, Al)_3 (Al, Si)_4 O_{10} (OH)_2$ - $4H_2O$
MICA ($x \approx 1$)	MICAS DIOCTA - EDRICAS MICAS TRIOCTA- EDRICAS	moscovita.. $H_2KAl_3(SiO_4)_3$ paragonita..... $NaAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$ biotita..... $H_2K (Mg, Fe)_3Al(SiO_4)_3$ flogopita..... $H_2 KMg_3Al(SiO_4)_3$
MICA FRAGIL ($x \approx 2$)	MICAS FRAGILES DIOCTAEDRICAS MICAS FRAGILES TRIOCTAEDRICAS	margarita.. $CaAl_4Si_2O_{10}(OH)_2$ clintonita..... ... $Ca(Mg, Al)_3(Al_3Si)O_{10}(OH)_2$
CLORITA (x variable)	CLORITAS DIOCTAEDRICAS CLORITAS TRIOC- TAEDRICAS	pennina..... $(Mg, Fe, Al)_6 (Si, Al)_4 O_{10} (OH)_8$ clinoclora..... $H_3Mg_5Al_2Si_3O_{18}$

El caolín es una arcilla en la que su principal componente es la caolinita; los caolines se derivan principalmente de rocas riolíticas, la descomposición es debida al interperismo seguido de una alteración hidrotermal.

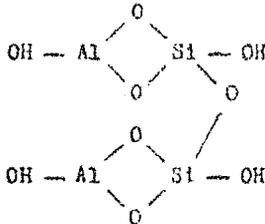
La riolita, roca ultra-básica (silico-aluminato de sodio y/o potasio hidratado) con fórmula general $K_2Al_2(OH)_4 \cdot 6SiO_2$, al alterarse por causas de origen hidrotermal o meteórico produce caolín, esto si corrientes hidrotermales se hallan acompañadas de dióxido de carbono; y si contienen anhídrido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



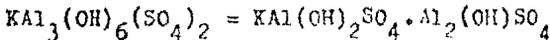
Riolita

Caolinita

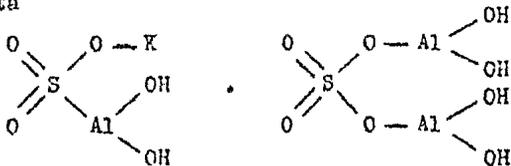
Caolinita



Como ya se indicó cuando las corrientes hidrotermales se hallan saturadas de anhídrido sulfúrico dan lugar a la formación de alunita con la siguiente fórmula general.



Alunita



Frecuentemente este tipo de alteraciones, son simultáneas, o se suceden una a otra, teniendo como consecuencia de la alteración de la Riolita, una mezcla de especies constituidas por caolín, alunita, cuarzo, feldespato y otras impurezas de los constituyentes originales de la roca.

II.2 Análisis Químico.

La arcilla empleada fué una arcilla caolinítica cuyo análisis químico es el siguiente:

Componente	%
Si O ₂	55.02
Al ₂ O ₃	31.87
Fe ₂ O ₃	0.42
MgO	0.31
P.C.	12.14
Total	98.92

(P.C.) = Pérdidas por calcinación.

Como se observa ésta arcilla contiene poco hierro - por lo que la eliminación de hierro no es un problema - serio.

II.3 Análisis Térmico Diferencial.

El análisis térmico diferencial determina el intervalo de temperaturas en la cual tienen lugar las reacciones térmicas en un material, cuando éste se calienta continuamente a una temperatura así como también la intensidad y - el carácter general de tales reacciones. En el caso de los minerales arcillosos, el análisis térmico diferencial - muestra las características de las reacciones endotérmicas debidas a la deshidratación y la pérdida de estructura - cristalina y las reacciones exotérmicas debidas a la formación de nuevas fases.

Los resultados del análisis térmico se presentan en forma de curva continua se trazan temperaturas de horno - contra pérdidas de peso a una velocidad de calentamiento

fija, en donde las reacciones endotérmicas, muestran desviaciones hacia abajo y las reacciones exotérmicas muestran desviaciones hacia arriba, la diferencia que presenta el cambio de peso a la temperatura y la línea basal es por tanto, una medida de la intensidad de la reacción térmica.

La técnica de análisis térmico diferencial usada hoy en día es la siguiente: La muestra a estudiar se coloca en un portamuestras y un material inerte usualmente óxido de aluminio calcinado, se coloca en otro portamuestras.

Una junta termopar diferencial es colocada en el centro de la muestra y la otra junta en el centro del material inerte, los portamuestras y el termopar se introducen en un horno controlado, tal que produzca un incremento de temperatura a una velocidad uniforme.

La temperatura del material inerte aumenta regularmente a medida que aumenta la temperatura del horno.

Cuando una reacción térmica tiene lugar en la muestra, es mayor o menor que la del material inerte dependiendo de la reacción exotérmica o endotérmica durante un intervalo de tiempo hasta que la reacción ha finalizado y la temperatura de la muestra otra vez se iguale con la temperatura del horno. Consecuentemente, para un intervalo de tiempo, la temperatura de la junta del termopar diferencial es diferente de la temperatura de la otra junta, una fuerza electromotriz (fem) se establece en el circuito del termopar diferencial la cual es registrada como una función del tiempo ó de la temperatura del horno. La dirección de la fem en el circuito depende si la temperatura de la muestra está por arriba o por abajo de la del material - -

inerte y consecuentemente el mecanismo registrador se mueve en direcciones opuestas por las reacciones endotérmicas y exotérmicas.

Una curva típica ATD para un caolín purificado y con una alta cristalinidad se muestra en la Fig. No. 1 (6).

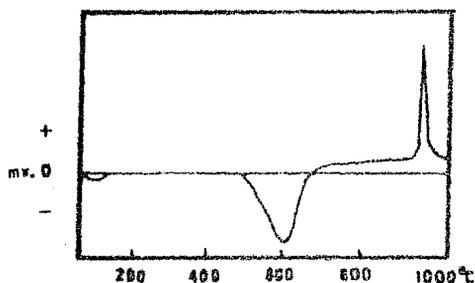


Fig. No. 1 Curva ATD para caolín purificado y con una alta cristalinidad (6).

Los milivoltios producidos por el termopar diferencial son graficados contra la temperatura del horno.

La Fig. No. 2 muestra el ATD de nuestra materia prima.

II.4 Análisis Termogravimétrico.

La termogravimetría es una técnica de análisis térmico en el cual, por medio de un aparato conocido como termo balanza, se puede detectar y registrar los cambios de masa

de una sustancia que está siendo calentada en función de -
la temperatura, del tiempo, o también en caso de que la -
sustancia se mantenga isotérmicamente como una función del
tiempo (6).

La Fig. No. 3 muestra el análisis termogravimétrico
de la materia prima empleada.

II.5 Difracción de Rayos X.

La difracción de rayos X es una de las herramientas
más poderosas para el estudio de la estructura de los mate-
riales. Los sólidos cristalinos actúan como rejillas tridi-
mensionales de difracción para rayos X.

En algunos cristales los átomos constituyentes están
arreglados en un patrón ordenado y hay series de planos de
átomos igualmente espaciados en el cristal. Si un haz de -
rayos X de longitud de onda conocida (λ), incide en el -
cristal, será difractado con varios ángulos de acuerdo -
con la ecuación de difracción de Bragg (7).

$$n \lambda = 2 d \sin \theta$$

Donde n es un número entero y d es la distancia en -
tre los planos de un dado grupo de átomos.

Para analizar las muestras en el difractómetro es -
necesario molerlas en un mortero de ágata hasta el tamaño
de - 325 mallas.

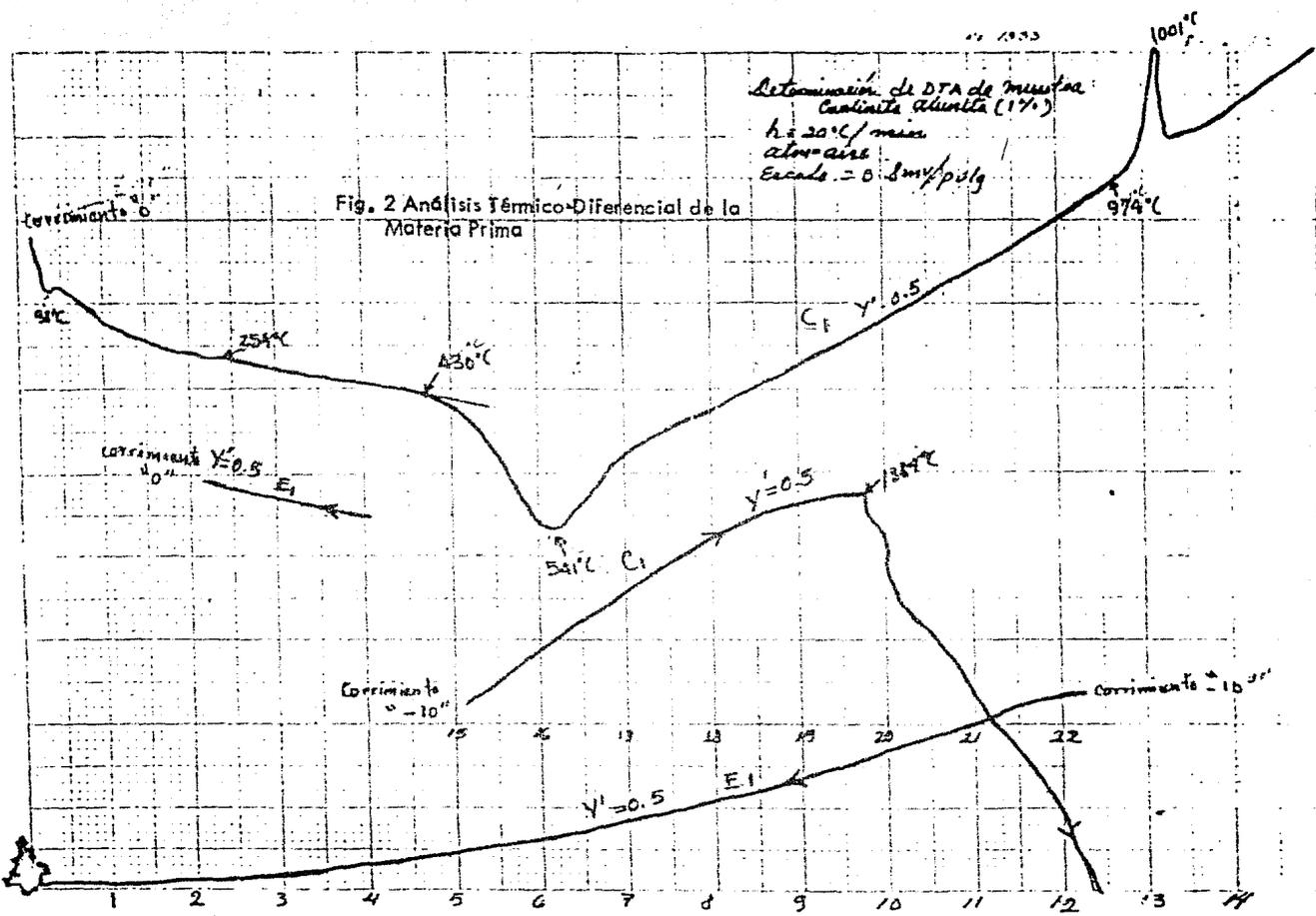
Por medio de los análisis térmico diferencial, termo-
gravimétrico y de difracción de rayos X, podemos darnos -
cuenta que la alúmina presente en la arcilla se encuentra
principalmente como:

- Constituyente de la caolinita.
- Constituyente de la alunita.
- Alúmina de fuente no caolinítica o alunitica.

19 1953

Determinación de DTA de muestra
Carbónita aluvial (1%)
h = 20°C/masa
alovaire
Escala = 0.8mV/pulg

Fig. 2 Análisis Térmico-Diferencial de la
Materia Prima



PART NO. 990449

RUN NO. DATE.
 OPERATOR
 SAMPLE
 ATM. *Air*
 FLOW RATE *60 ml/min*

T-AXIS
 SCALE °C/min 100
 PROG RATE C/min
 HEAT COOL 150
 SHEET 9

DTA-DSC
 SCALE °C/min
 (mg/200)/10
 WEIGHT mg
 REFERENCE

TGA
 SCALE mg/min 1.0
 SUPPRESSION mol/6.0
 WEIGHT mg
 TIME CONST min 1
 dy, (mg/min)/10 0.2

TMA
 SCALE mls in C.P.
 MODE
 SAMPLE SIZE
 LOAD g
 dy, (10X), (mls/min)/10

MEASURED VARIABLE

$\Delta m(\frac{m}{g})$

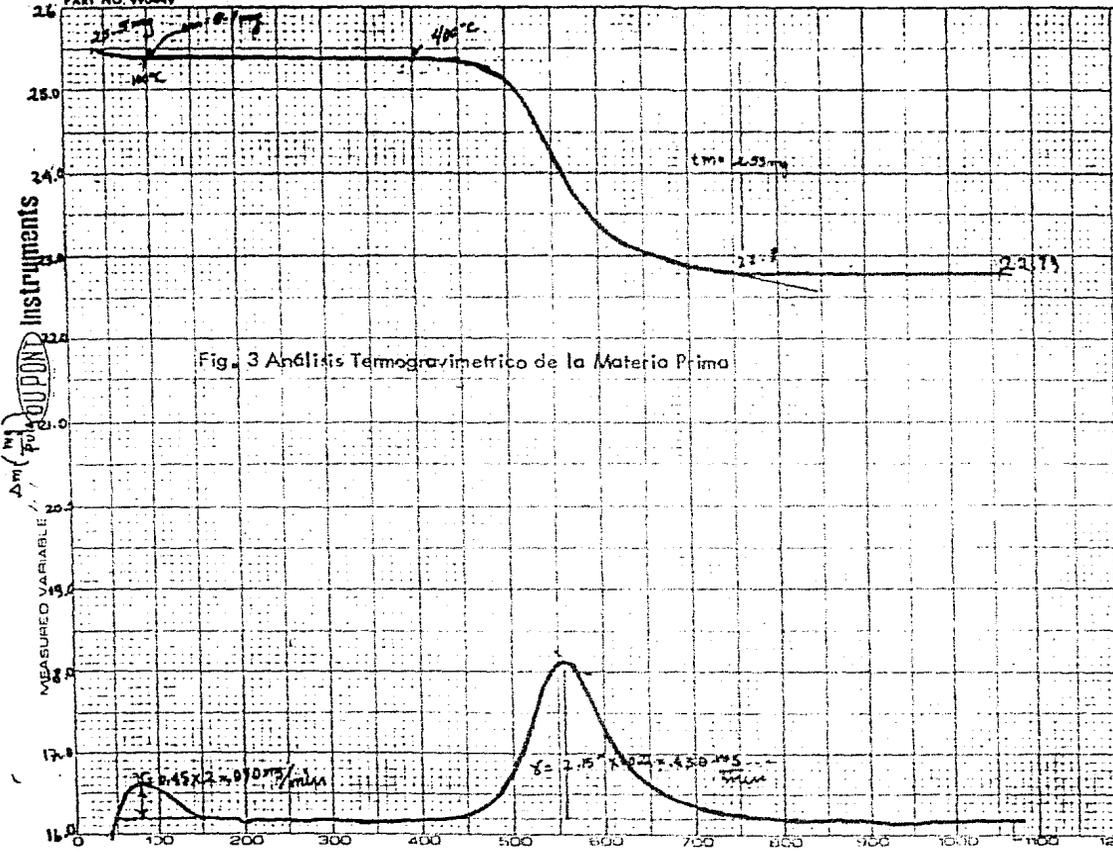


Fig. 3 Análisis Termogravimétrico de la Materia Prima

TEMPERATURE, °C (CHROMEL/ALUMEL)

La cantidad de alunita y caolinita en la arcilla es:

Caolinita 73.93 %

Alunita - 4.03 %

II.6 Espectroscopia de Infrarojo.

Esta técnica se utilizó sólo para comparar la materia prima a procesar y las muestras ya procesadas, ésto es, no se empleó para la caracterización de la materia prima, y la describiremos muy superficialmente.

Espectro vibracional.

A una temperatura determinada los átomos que forman una molécula están en continuo movimiento vibracional, éstos movimientos incluyen el alargamiento y contracción de enlaces, de cambios de ángulos de enlace a través de movimientos oscilantes de flexión y torsión de una parte de la molécula con respecto a otra.

Todas las vibraciones de una molécula se pueden describir como una combinación de ciertos números de modos fundamentales de vibración (8).

Una molécula lineal tiene $3n-5$ modos fundamentales de vibración, donde n es el número de átomos en la molécula. Una molécula no lineal tiene $3n-6$ modos fundamentales de vibración.

Cuando una molécula absorbe un fotón de radiación infraroja empieza a existir una vibración correspondiente a uno de los modos fundamentales de la molécula.

De aquí transiciones entre estados vibracionales pueden acompañarse por cambios en estado rotacional, y una transición dada ocurre en un estrecho rango de energías que corresponden a una banda de absorción. Cada una

de las 3n-6 vibraciones puede esperarse que absorban fotones teniendo 3n-6 longitudes de onda diferentes, correspondientes a transiciones entre estados vibracionales de cada modo fundamental y el espectro de infrarrojo, de una molécula, consiste de un número de bandas centradas a diferentes longitudes de onda.

Por convención, la posición de las bandas se indica en unidades de número de onda (ν) las cuales se expresan en cm^{-1} . Sin embargo, las unidades verdaderas de frecuencia ($\bar{\nu}$) se expresan en seg^{-1} , pero la longitud de onda (λ) medida en micrometros (μm), también se utiliza para indicar la posición de las bandas. La relación entre éstas unidades es la siguiente:

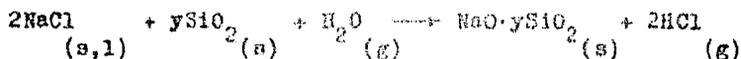
$$\nu = 1/\lambda; \quad \bar{\nu} = c/\lambda \quad (c = \text{Velocidad de la luz}).$$

CAPITULO III

APLICACION DE LOS PRODUCTOS DE LA HIDROLISIS DEL CLORURO DE SODIO.

III.1 Hidrólisis del cloruro de sodio en presencia de sílice.

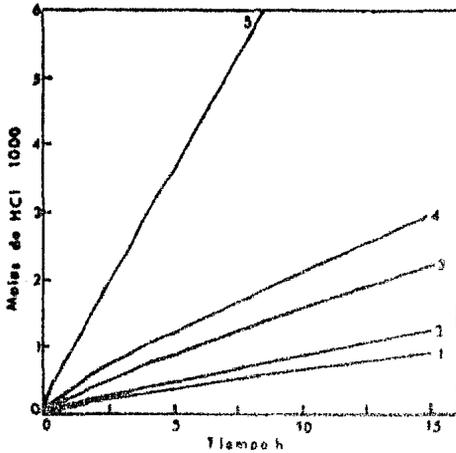
Se ha estudiado la hidrólisis del cloruro de sodio - en presencia de la sílice en un rango de temperatura de - 600-1000 C. La constante de equilibrio Kp para la reacción.



Para $y=z$ se ha calculado como una función de la - temperatura y comparando con valores experimentales.

$$K_p = \frac{a_{\text{Na}_2\text{O}} \cdot a_{\text{SiO}_2}^y \cdot a_{\text{HCl}}^2}{a_{\text{NaCl}}^2 \cdot a_{\text{SiO}_2}^y \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

La producción de $\text{HCl}_{(g)}$ se muestra como una función - del tiempo a diferentes temperaturas en la Fig. No. 4 (9).



Condiciones Experimentales:

Carga 5g de cuarzo -
(-100+200 mallas)

5g de NaCl.

Flujo de Nitrógeno $3\frac{1}{2}$ (NTP)

$P_{H_2O} = 0.21$ Atm

Temperatura Curva 1 650 C

Curva 2 700 C

Curva 3 750 C

Curva 4 775 C

Curva 5 850 C

Fig. 4 Producción de $HCl_{(g)}$ en función del tiempo -
de reacción a diferentes temperaturas (9).

Valores promedio aproximados de p_{HCl} para diferentes etapas de la reacción se pueden calcular de las distintas curvas de la Fig. No. 4, valores de p_{HCl} para la curva 4 - se dan en la tabla 5 (9).

Período de tiempo h	$p_{\text{H}_2\text{O}}$ atm	p_{HCl} atm x 10^4	$p_{\text{HCl}}^2 / p_{\text{H}_2\text{O}}$ atm x 10
0-0.5	0.215	21.98	22.47
0.5-1.0	0.216	13.40	8.31
1-2	0.216	11.12	5.72
2-3	0.216	10.11	4.75
4-5	0.215	8.77	3.57
7-22	0.215	8.66	3.47
22-30	0.215	7.65	2.71
31-47	0.216	7.64	2.70
51-52	0.216	7.68	2.73

Tabla 5. Variación del p_{HCl} y $p_{\text{HCl}}^2 / p_{\text{H}_2\text{O}}$ con -
al tiempo (9).

Claramente se observa que la presión parcial del -
cloruro de hidrógeno es alta al inicio de la reacción de-
creciendo progresivamente hasta un valor constante de -
 7.65×10^{-4} atm.

III.1.1 Naturaleza de los productos de reacción.

Para tener un mayor entendimiento del mecanismo de hi-
drólisis, se han llevado a cabo investigaciones para tratar
de identificar los productos condensados de la hidrólisis.

Los resultados obtenidos en análisis químicos de va-
rios productos, muestran que en el caso del producto silica-
to de sodio soluble en agua, la razón $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ varía entre
2:1 y 3:1, la mayoría de los valores se aproximan a la me-
nor razón, sugiriendo que el producto de la reacción se -

aproxima en composición a un disilicato de sodio (9).

Análisis de difracción de rayos X indicaron que el producto es amorfo. Una muestra tratada a 750°C y mantenida a 600°C durante 36 h, mostró un difractograma con trisilicato de sodio ($\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$).

Análisis de espectroscopia de infrarojo de muestras - de $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (cristalino), $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (amorfo) y $\text{NaCl} + \text{SiO}_2$ - (cuarzo) calentadas a 750°C por 3 días en una corriente de vapor de agua a 1 atm, mostraron por comparación de los espectros la presencia de disilicato de sodio amorfo en tercera muestra.

Una porción del diagrama de fases del sistema - - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2$ muestra las distintas fases ya antes mencionadas, Fig. No.5 (10).

III.2 Oxido de sodio (Na_2O).

El producto que interesa en este trabajo es el óxido de sodio, que puede ser producido por descomposición térmica del carbonato de sodio, por supuesto, por oxidación del metal; pero la reacción que ha sido susceptible de aplicar comercialmente, en el proceso llamado TORCO segregación, el cual envuelve la hidrólisis térmica del cloruro de sodio es la siguiente:



El agente clorante en los procesos de segregación es el cloruro de hidrógeno producido por la reacción del cloruro de sodio con agua y sílice o silico-aluminatos minerales (11).

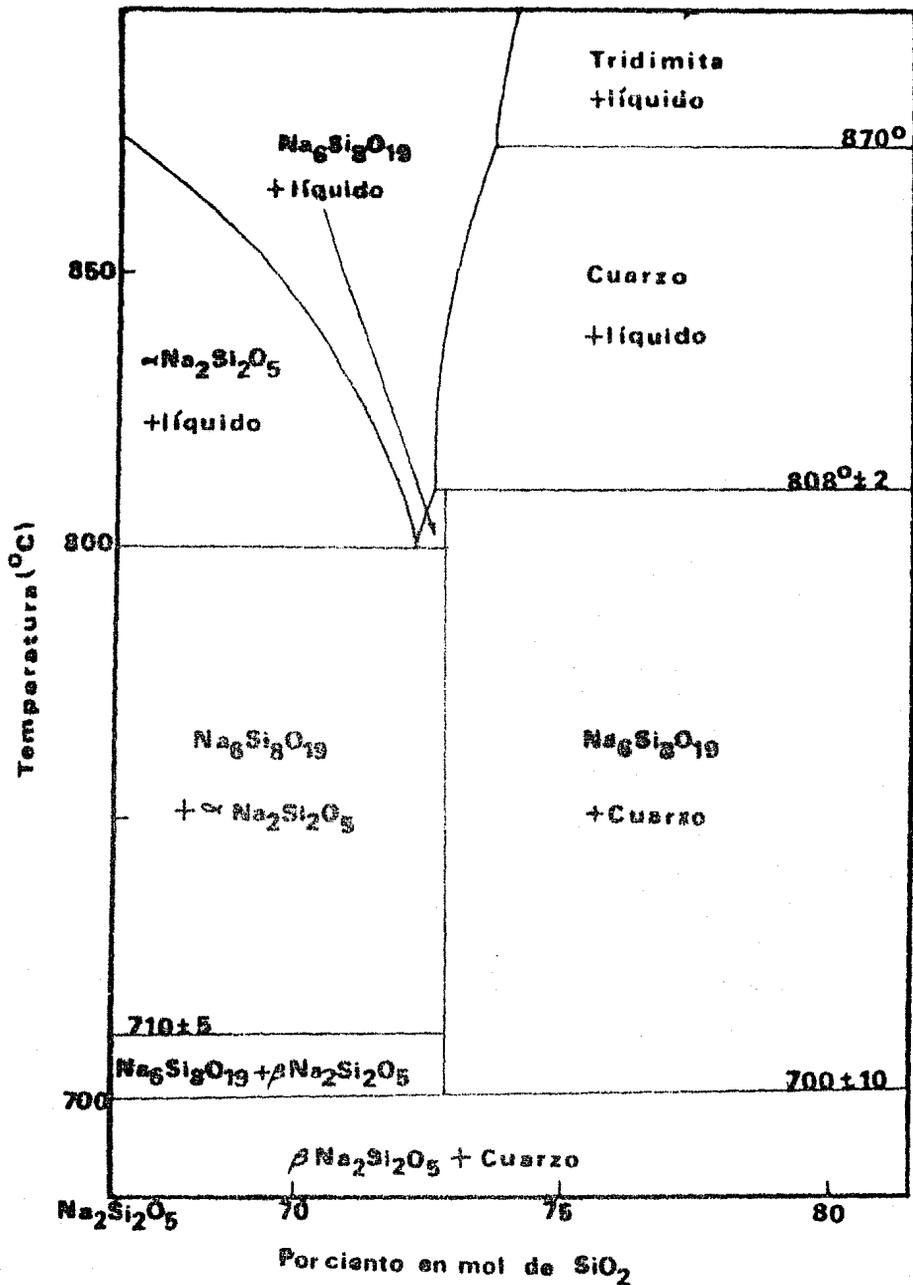
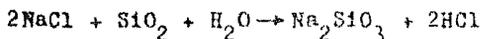


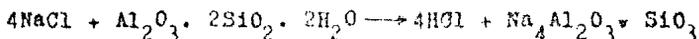
Fig.5. Porción del diagrama de equilibrio $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ - SiO_2

III.3 Reacción del Na_2O con SiO_2 y Al_2O_3 .

La primera reacción propuesta que muestra la generación de $\text{HCl}_{(g)}$ en los procesos de segregación es:



Y se ha encontrado que las arcillas juegan un importante papel en la producción de $\text{HCl}_{(g)}$, la reacción propuesta es la siguiente: (11).



Parece que la presencia de silicatos y silico-aluminatos no es esencial para la producción de cloruro de hidrógeno, la presencia de estos minerales influye en la eficiencia de las reacciones de producción de $\text{HCl}_{(g)}$.

El óxido de sodio (Na_2O) producido en la hidrólisis del cloruro de sodio puede formar junto con Al_2O_3 y SiO_2 óxidos ternarios como se observa en la última reacción propuesta; y es lo que se busca de este trabajo al hidrolizar NaCl para producir Na_2O en presencia de arcilla para obtener un silico-aluminato de sodio soluble.

La Fig. No.6 (12) representa el diagrama ternario $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, en el cual se observan compuestos que se podrían formar en la hidrólisis de NaCl en presencia de arcilla.

El área del diagrama más importante, es la comprendida para los compuestos albita y nefelina, los demás compuestos no son de interés por su insolubilidad.

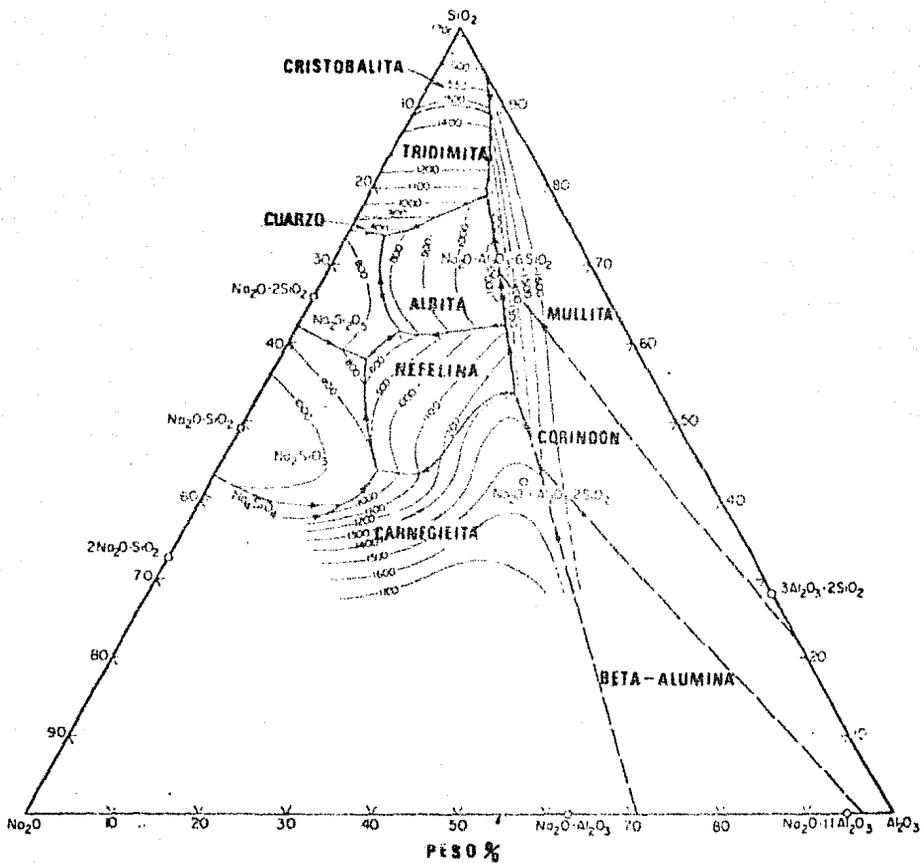


Fig. 6 Diagrama para el sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_3$ (12).

III.4 Obtención de compuestos solubles.

En la industria del vanadio se ha practicado por muchos años la tostación de minerales de vanadio con sales de sodio, con la intención de producir vanadatos solubles en agua para su fácil extracción.

El óxido de sodio (Na_2O) reacciona con el pentóxido de vanadio a alta temperatura para formar varios vanadatos de sodio. Una serie de estos compuestos y su relativa tendencia para formarse a partir de óxidos se muestra en el diagrama de Ellingham de la Fig. No.7 (11).

Se puede ver en el diagrama que un incremento de temperatura tiene poco efecto en la energía libre de formación de los vanadatos de sodio dentro del rango de temperatura mostrado. También en este diagrama se muestran algunos silicatos de sodio, también se pueden formar óxidos ternarios como la jadeita ($1/2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1/2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$).

El óxido de sodio para obtener éstos compuestos es producido por la hidrólisis del cloruro de sodio.



La tabla 6 contiene los cálculos del cambio de energía libre y entalpía estándar para la reacción anterior.

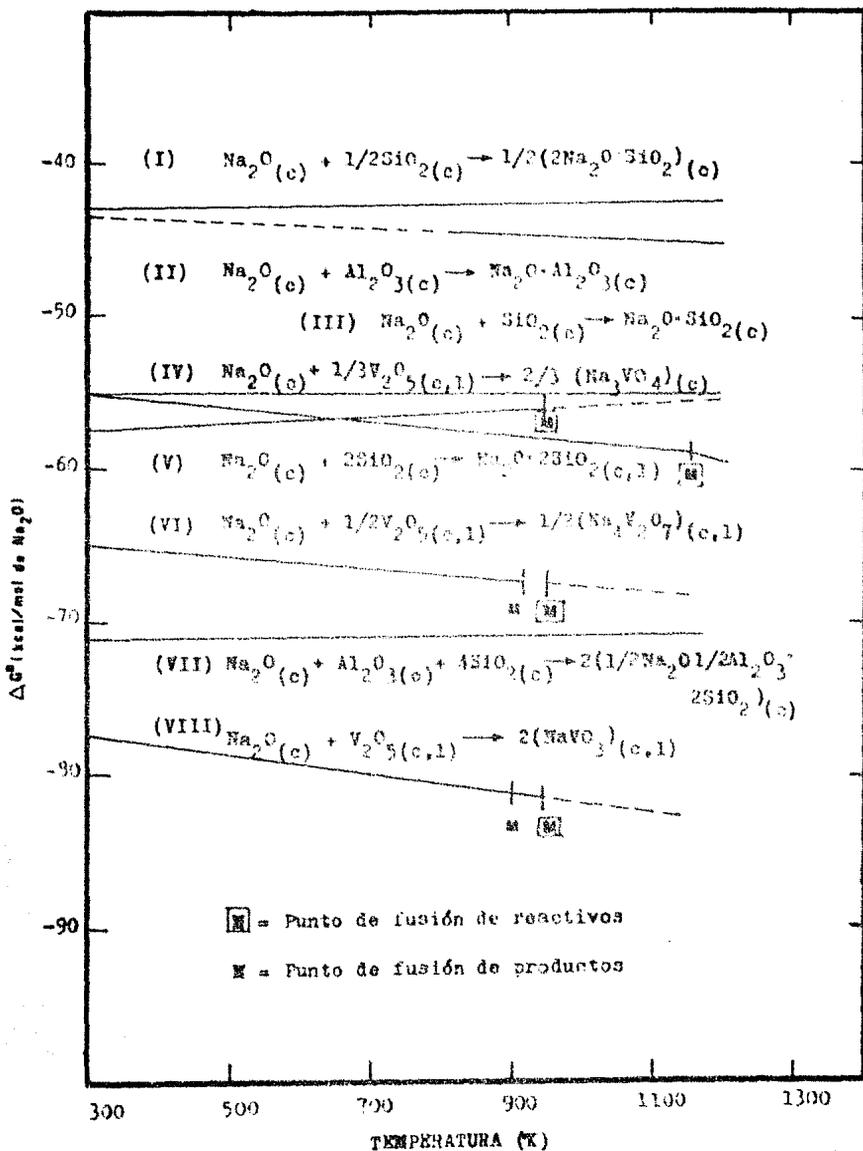


Fig. 7 Diagrama de Ellingham de varios vanadatos, silicatos y aluminatos de sodio (11).



Temperatura	ΔG°	ΔH°
°C	Cal/mol	Cal/mol
25	104725	120800
50	103363	120523
100	100708	119961
327	94891	110565
527	89991	110053
727	85237	109422
825	83250	98085
875	82729	97829
900	82473	97706
920	82270	97610

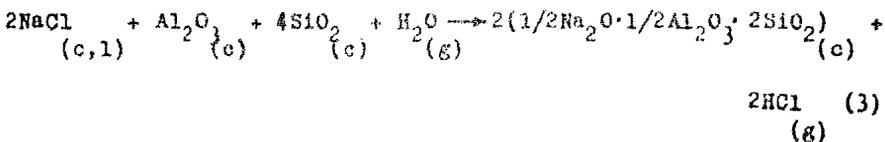
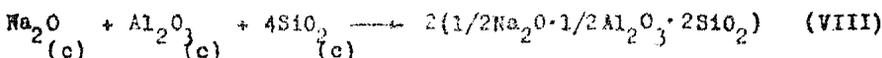
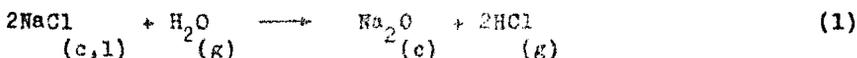
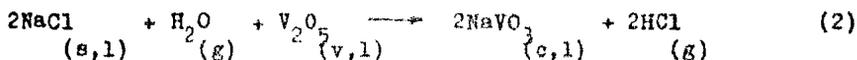
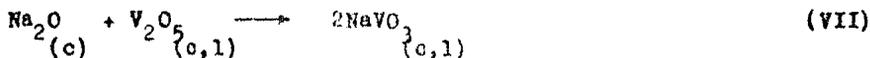
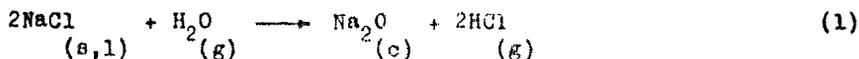
Tabla 6. Datos Termodinámicos para la hidrólisis del cloruro de sodio (11).

Los datos de ésta tabla indican que la termodinámica de la hidrólisis a alta temperatura del cloruro de sodio, - para reactivos y productos con actividades igual a 1, es - desfavorable a la temperatura mostrada.

La reacción de hidrólisis puede sumarse a algunas de las reacciones presentadas en el diagrama de Ellingham.

Obviamente las reacciones que muestran un cambio de - energía libre más negativo (ΔG°) son termodinámicamente - más favorables.

Este es el caso para las reacciones VII y VIII -
cuando las sumamos a la reacción (1) de hidrólisis:



Para estas reacciones a 850 °C :

$$\Delta G_2^\circ = \Delta G_1^\circ + \Delta G_{\text{VII}}^\circ = 83 + (-82.7) = 0.3 \text{ Kcal}$$

$$\Delta G_3^\circ = \Delta G_1^\circ + \Delta G_{\text{VIII}}^\circ = 83 + (-71.0) = 12 \text{ Kcal}$$

Todas las demás reacciones mostradas en el diagrama -
de Ellingham serán menos favorables al equilibrio cuando se
les suma la reacción (1).

III.5 El proceso de segregación.

Muchos materiales del tipo de óxidos refractarios de bajo grado o silicatos minerales, no pueden ser económicamente tratados por métodos convencionales y grandes esfuerzos se han gastado en la investigación de procesos alternativos de extracción, una de estas alternativas es el proceso de segregación (13).

El proceso de segregación comprende el calentamiento de un mineral con un agente de cloración (sal de haluro) en la presencia de carbón (hulla ó coque). Por una serie compleja de reacciones el valor metálico se extrae por cloración del mineral y se deposita como partículas metálicas sobre el carbón. El metal es de ésta manera efectivamente removido de su original posición en el mineral y segregado en la reducida área de las partículas de carbón.

Las reacciones que toman lugar en el proceso son las siguientes:

1. La sal de haluro reacciona en la mezcla y junto con la sílica ó silico-aluminatos presentes en el mineral para formar cloruro de hidrógeno gaseoso. (Aquí se observa la aplicación de la hidrólisis del cloruro de sodio).

2. El cloruro de hidrógeno, ataca al valor metálico en el mineral formando un cloruro volátil. (Aquí se observa la aplicación del $\text{HCl}_{(g)}$ producto de la hidrólisis de NaCl).

3. El cloruro metálico se reduce por medio de hidrógeno en la vecindad de las partículas de carbón para formar el metal segregado, mientras que al mismo tiempo el cloruro de hidrógeno se regenera. La fuente de hidrógeno son carbonáceos volátiles en el agente reductor y la reducción debida

al carbón del vapor de agua presente en el sistema. El metal segregado se encuentra en una forma adecuada para su concentración por métodos convencionales (flotación, lixiviación, etc.).

Algunos metales pueden formar cloruros u oxiclорuros volátiles (Sb, Bi, Co, Cu, Au, Pb, Ni, Ag, Sn, Ti) y pueden ser tratados por el proceso de segregación.

El tratamiento de óxidos y silicatos de cobre se ha estudiado extensivamente hasta establecerlo a escala comercial (Proceso Torco) (13).

III.5.1 Mecanismo del proceso de segregación.

El proceso de segregación es extremadamente complejo y comprende la realización de varias reacciones.

El proceso se divide en tres pasos y para el caso de la segregación del cobre son:

- a). Producción de los gases de cloración (hidrólisis).
- b). La cloración de cobre contenido en el mineral.
- c). La precipitación de cobre sobre las superficies del carbón (13).

a). Producción de los gases de cloración.

El agente activo de cloración en la segregación de cobre, es el cloruro de hidrógeno producido por la reacción de cloruro de sodio con vapor de agua y sílice o minerales silico aluminosos presentes en el mineral.

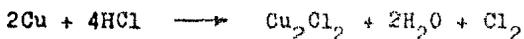
La primera reacción propuesta que muestra la generación HCl es la siguiente:



b). Cloración de minerales de cobre.

El siguiente paso del proceso es la cloración de minerales oxidados de cobre por HCl para formar un cloruro volátil.

Las siguientes reacciones de clorhidrización muestran la producción de cloruro cúprico o cuproso.



c). Reducción del Cloruro Cúprico.

Hay muchos mecanismos posibles para la precipitación de cobre metálico sobre las partículas de carbón y se ha dicho que la reacción principal es la reducción de vapor de cloruro cuproso por hidrógeno en la vecindad de las partículas de carbón.



El cobre precipitado forma una película gruesa y continua alrededor de las partículas de carbón. (13).

C A P I T U L O I V

E X P E R I M E N T A L.

Con el propósito de estudiar la factibilidad de la aplicación del método de segregación en arcillas, antes que nada se procedió a la caracterización de la arcilla empleada, (la cual es un compósito de varias arcillas), mediante análisis térmico diferencial, análisis termogravimétrico, difracción de rayos X y análisis químico cuantitativo.

IV.1 Descripción del experimento.

El aparato usado para llevar a cabo el experimento consiste de un tubo de cuarzo calentado en su parte externa por un horno de resistencia, dicho aparato se muestra en la Fig. No.8. Como fuente de alimentación al burbujeador lleno de agua destilada, se utilizó aire de la línea con la que cuenta el laboratorio, el burbujeador está sumergido en un baño termostático a una temperatura constante de 60 C. En estas condiciones podemos conocer la presión parcial del vapor de agua que será igual a la fracción de vapor de agua contenida en el reactor, esto si no hay condensación del vapor de agua arrastrado. Dicha condensación se evita, rodeando con una resistencia regulada por un reostato la parte superior del burbujeador y el tubo de vidrio extendido hasta el reactor.

El flujo de aire se controla con un rotámetro instalado a la salida del regulador de presión. El calentamiento del reactor se efectuó en un horno de resistencia (Kanthal). Este horno de forma cilíndrica tiene un diámetro interior de 5.8 cm. y una altura de 30 cm. el espesor del aislante térmico es de 11 cm.

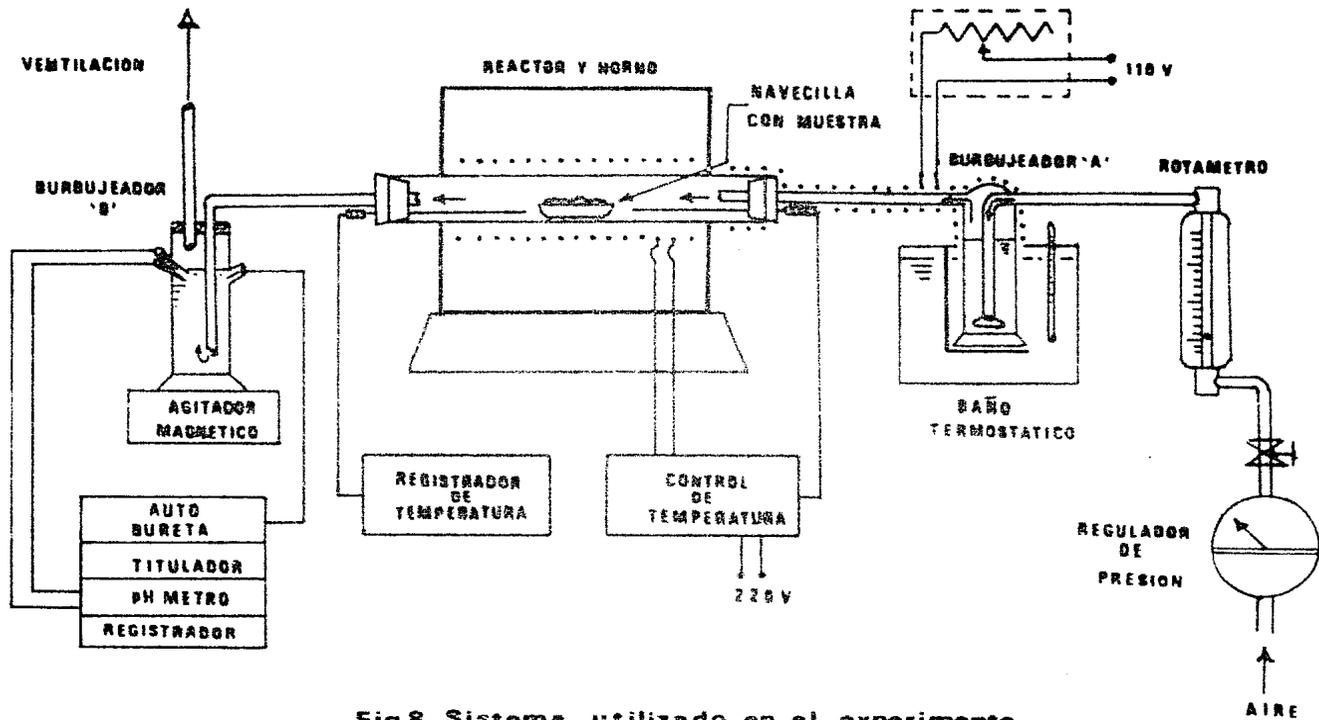


Fig.8. Sistema utilizado en el experimento.

El horno tiene acoplado un controlador de temperatura marca Phillips con un termopar de cromel-alumel.

Además el reactor tiene en su interior también un termopar de cromel-alumel, conectado a un registrador de temperatura.

Se investigó el efecto del tratamiento en diferentes mezclas arcilla-cloruro de sodio a diferentes temperaturas y tiempos. El flujo de aire se mantuvo constante a - - (0.01 l/seg.).

IV.11 Titulación del Cloruro de hidrógeno desprendido.

El cloruro de hidrógeno desprendido se determinó con un titulador automático. Este aparato consta básicamente de cuatro partes. a) Medidor de pH, con un electrodo de vidrio y otro de calomel, b) Autobureta, que es la que se encarga de alimentar el titulante, c) Titulador, acciona el inicio y final de la titulación y d) Registrador; ver Fig. No. 9.

El titulador fué programado para que a medida que se desprende cloruro de hidrógeno mantuviera un pH constante de 4, de tal manera que al acidularse la solución, la autobureta alimenta al álcali necesario para neutralizarla repitiéndose continuamente éste ciclo.

Se obtuvieron varias gráficas de las moles de cloruro de hidrógeno neutralizados en función del tiempo.

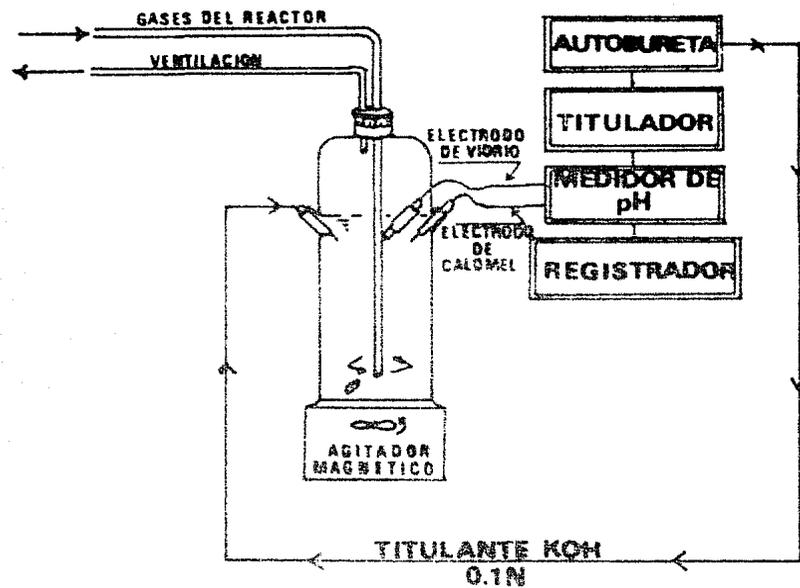


Fig.9. Sistema utilizado para la evaluación del cloruro de hidrogeno desprendido, mediante titulación automática.

IV.2 Diseño del Experimento.

Basándose en las condiciones reportadas en la literatura (9) para llevar a cabo la hidrólisis, se seleccionaron las temperaturas de 700 y 800°C, se utiliza 900°C como temperatura máxima debido a que 810°C es la temperatura de fusión del NaCl. Las mezclas arcilla cloruro de sodio utilizadas fueron 10, 15 y 20 % de NaCl, con tiempos de tratamiento desde 1 hora hasta 5 horas como se muestra en la tabla 7.

Cónc. del NaCl en % en peso	Tiempo (h.)	Temperatura °C
10	4,5	800
15	1,16,2,3	800
20	1,2	700
20	1,2,3	800

Tabla 7. Condiciones en las que se llevó a cabo el experimento.

Nota: Se obtuvieron todas éstas muestras (en total 9) pero sólo se analizaron algunas por rayos X y otras por espectroscopía de infrarrojo.

IV.3 Procedimiento.

1.- La arcilla a tratar se molió y se tamizó, escogiéndose la fracción a-200 mallas, posteriormente se calcinó a 800°C durante 40 min con el fin de eliminar la humedad, el agua de combinación y quemar toda materia orgánica.

2.- Se prepararon mezclas arcilla-sal, procurando el máximo contacto entre las partículas de arcilla y cloruro de sodio. Esto se realizó disolviendo la cantidad necesaria de cloruro de sodio en la suficiente agua para la disolución, después se agregó la cantidad correspondiente de -

arcilla de la mezcla y se evaporó el exceso de agua que quedara con consistencia de pasta.

3.- Se toma una cantidad de poco más de un gramo de mezcla y se coloca en una navecilla de cerámica, se mete a secar en una mufla a 350°C de temperatura durante una hora (para eliminar la humedad y evitar que ésta humedad hidrolíce en parte al cloruro de sodio) al secarse la pasta se deja enfriar y se pesa un gramo pasándolo después a una navecilla de cerámica donde se pulveriza.

4.- Una vez que el horno ha alcanzado una temperatura un poco mayor que la deseada (para que al meter la navecilla fría al horno se equilibren las temperaturas y se obtenga la temperatura deseada) se introduce la navecilla regulando el flujo de aire humedecido de tal manera que no arrastre la muestra.

5.- Una vez introducida la navecilla dentro del horno se coloca el dispositivo que conecta la salida del horno con el titulador automático y se empieza a tomar el tiempo.

6.- Al cumplirse el tiempo establecido, se cierra la alimentación del aire y se saca la muestra tratada y se analiza por difracción de rayos X ó por espectroscopia de infrarrojo.

C A P I T U L O V

RESULTADOS

V.1 Identificación de las fases formadas durante la reacción.

Una vez procesadas las muestras, se procedió a su análisis por difracción de rayos X y espectroscopia de infrarojo, con el fin de identificar los productos de la reacción efectuada.

La difracción de rayos X fué el medio más adecuado para la identificación de los productos, a comparación de la espectroscopia de infrarojo que sólo la utilizamos como medio de comparación de la materia prima con los productos, esto es, posibles cambios de las bandas que representan los tipos de enlaces de los espectros de las muestras con respecto al espectro de la materia prima.

Con la difracción de rayos X pudimos averiguar las fases presentes en las muestras procesadas.

A continuación se describirán los resultados obtenidos por ambas técnicas.

V.1.1 Difractogramas de rayos X.

Se presentan en la tabla 8 tres difractogramas de muestras con distintas concentraciones de NaCl y tratadas en distintas condiciones.

Difractograma	Figura 10	Figura 11	Figura 12
Concentración en por ciento en peso de NaCl.	20	10	15
Tiempo de tratamiento (h)	2	4	1.16*
Temperatura de tratamiento (°C)	700	800	800

+(Se trató durante 70 min porque es el tiempo durante el cual el titulador puede registrar el desprendimiento de HCl).

Tabla 8. Características de las muestras a las que se aplicó difracción de rayos X.

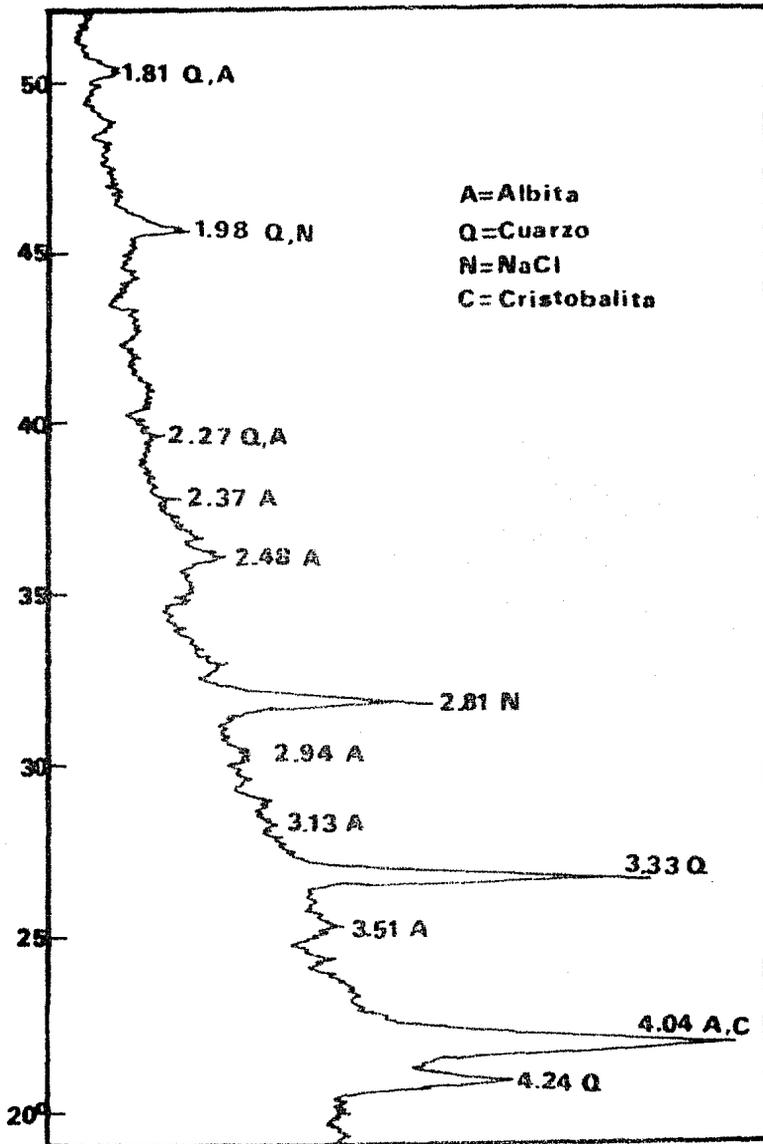


Fig.10 Difractograma de la muestra con 20 % de NaCl
 tratada a 700 °C durante 2 hr.

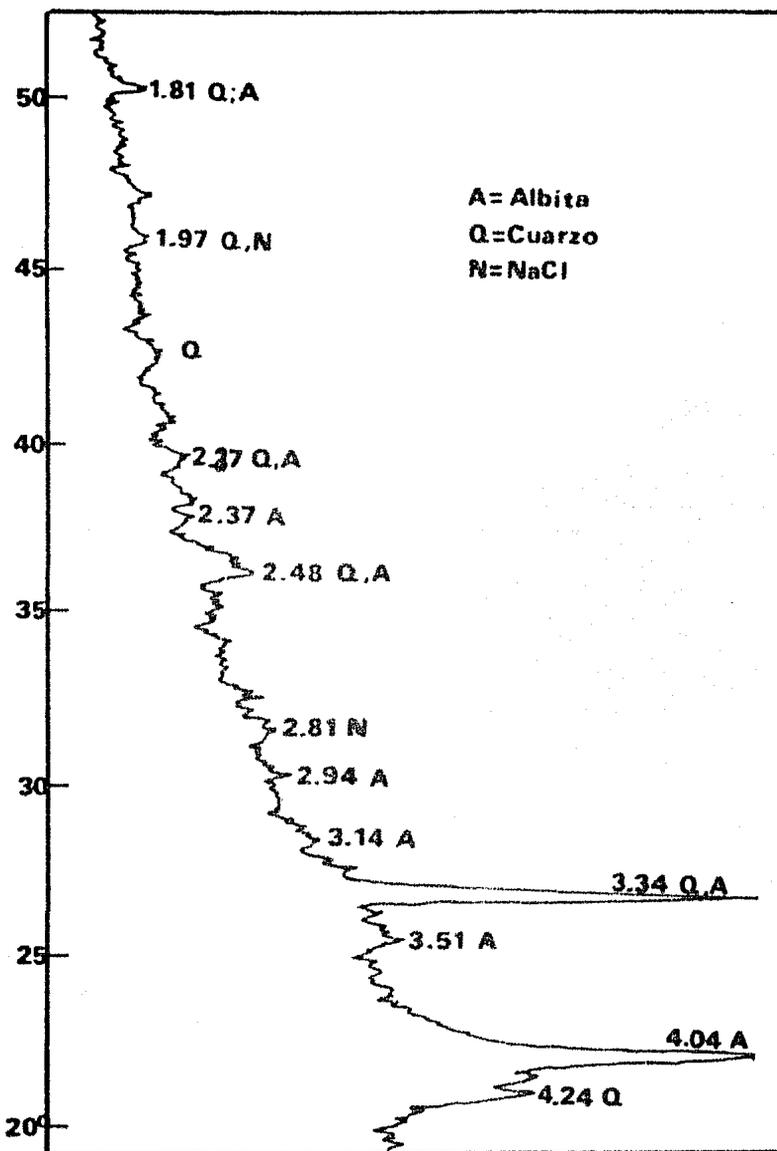


Fig.11 Difractograma de la muestra con 10% de NaCl, tratada a 800°C durante 4 hr.

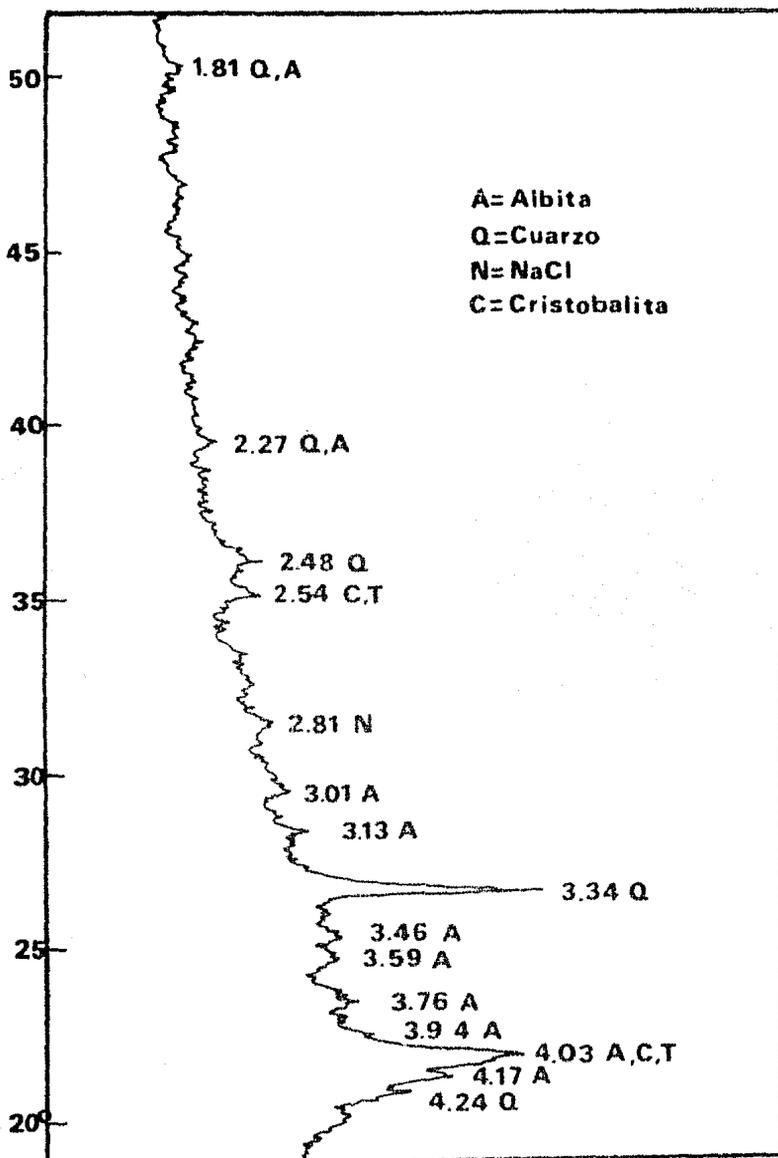


Fig.12 Difractograma de la muestra con 15% de NaCl
 tratada a 800°C durante 1.16 hr.

Las demás muestras corridas presentaron los mismos - resultados, por eso sólo se incluyen éstas tres gráficas.

Los resultados para los tres difractogramas coinciden en las especies encontradas:

- a) Cuarzo
- b) Albita
- c) Cloruro de Sodio
- d) Probable cristobalita

Donde podemos observar que sí se formó una fase - - cristalina albita ($\text{AlNaO}_8\text{Si}_3$).

V.1.2 Espectros de infrarrojo.

Como primer paso se procedió a obtener los espectros de sustancias patrones para compararlos con los espectros de las muestras tratadas, y ver si había semejanza en las bandas, es decir, enlaces similares.

Los espectros patrones corresponden a :

Al_2O_3 Fig. No. 13 y

Na_2SiO_3 Fig. No. 14

Los espectros de las muestras son :

Sin tratar Fig. No. 15

Tratada a 800 C por 4 h. Fig. No. 16

Al comparar el espectro de la muestra procesada con los de los patrones, no coincide ninguna banda con lo que se descarta la posibilidad de tener algún silicato o aluminato como tal, resultante del experimento.

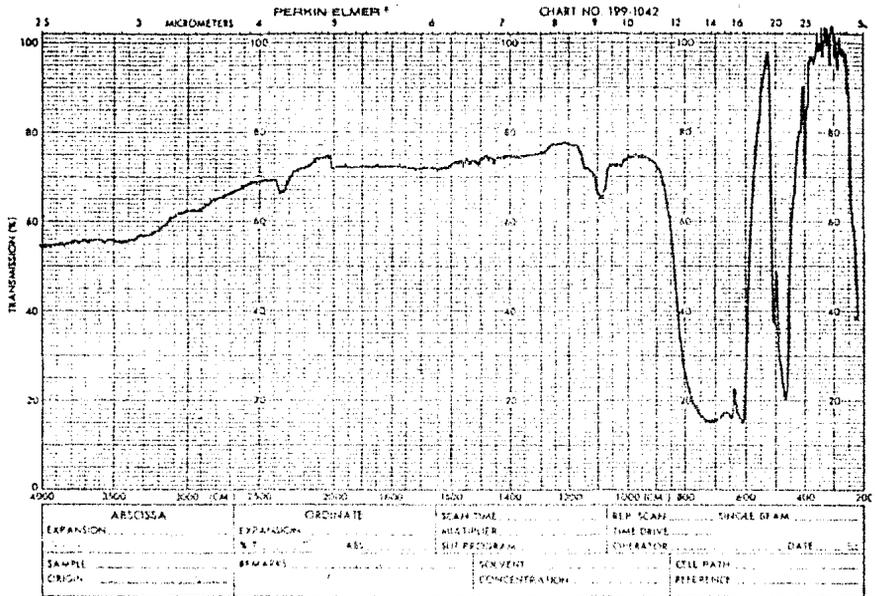


Fig. 1) Espectro de infrarojo una muestra patrón de Al_2O_3 .

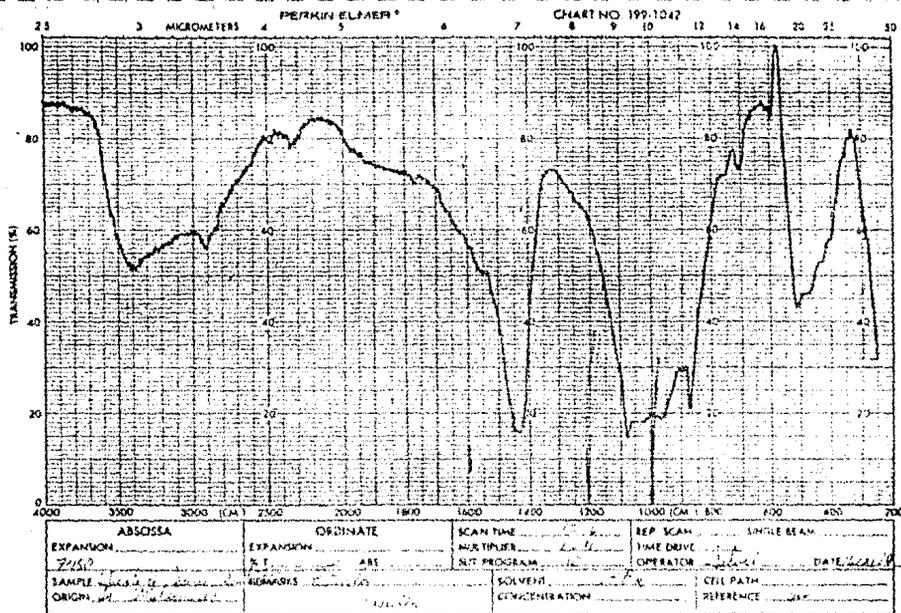


Fig. 14 Espectro de infrarrojo de una muestra de Na_2SiO_3 .

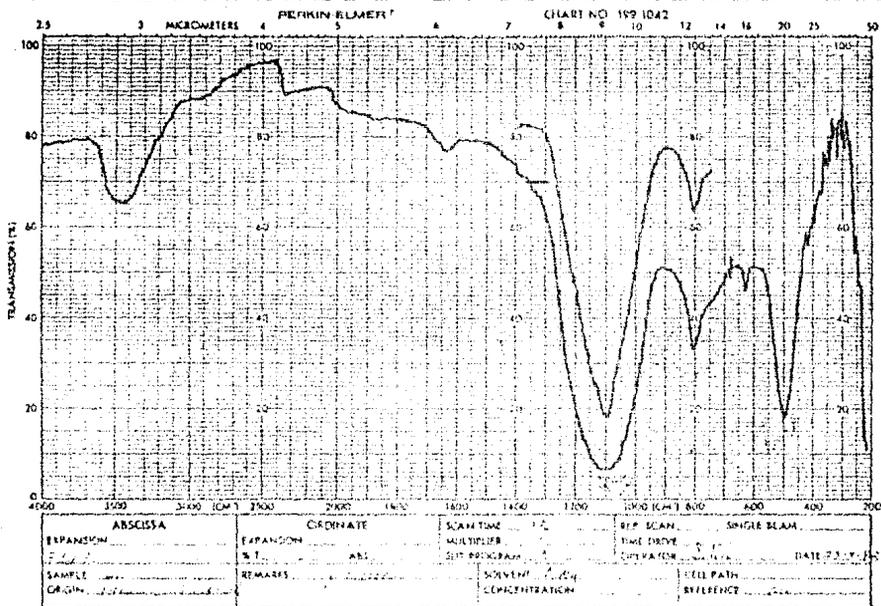


Fig. 15 Espectro de infrarojo de una muestra sin tratar.

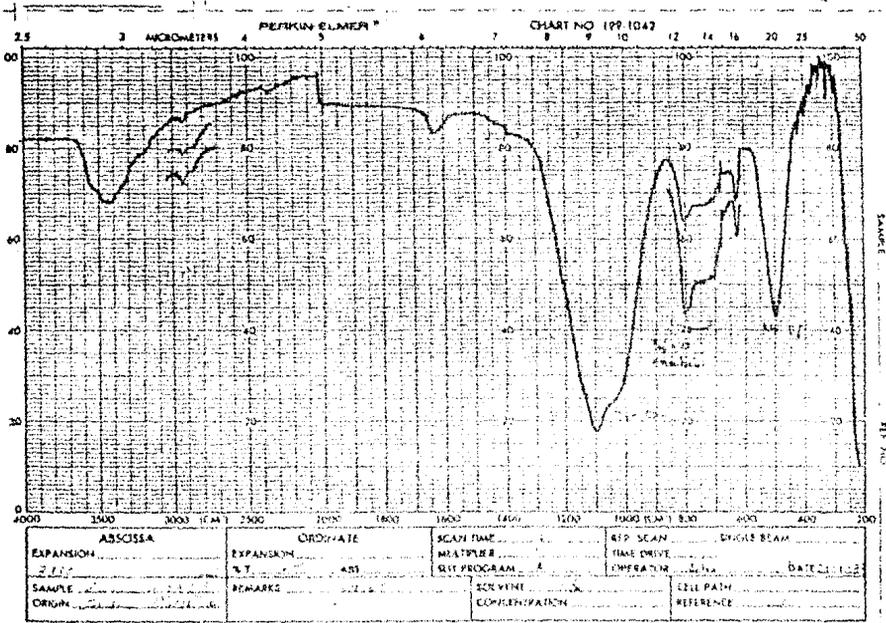


Fig. 16 Espectro de infrarrojo de una muestra con 20% de NaCl tratada a 800°C durante 4 hr.

Comparando los espectros de la muestra sin tratar y la muestra procesada, se observa que la banda que aparece a 800 cm^{-1} en ambos espectros aparece modificada. Esta banda corresponde al enlace (Si-O), y se supone que la modificación es debido a la introducción de sodio en la arcilla y con ésto la posibilidad de obtener algún silicoaluminato de sodio.

En la Fig. No. 17 (14) se muestra el espectro de la albita, para compararlo con los espectros obtenidos de las muestras. Quizás no hallemos mucha similitud porque el espectro de la bibliografía es de un compuesto puro y nuestros productos no lo son.

V.2 Gráficas de titulación de cloruro de hidrógeno.

Se efectuó la medición del cloruro de hidrógeno desprendido en la reacción, titulando con la bureta automática con una solución 0.1 N de hidróxido de potasio, manteniéndose constante un $\text{pH}=4$.

Para una presión del vapor de agua de 149.38 mm de Hg a $60\text{ }^\circ\text{C}$, se obtuvieron dos gráficas de moles de cloruro de hidrógeno gastados en función del tiempo, la Fig. No.18 corresponde a una muestra con 15 % de NaCl tratada a $700\text{ }^\circ\text{C}$ durante 70 min y la Fig. No. 19 pertenece a una muestra con la misma concentración y tiempo, pero tratada a $800\text{ }^\circ\text{C}$.

En ambas curvas se observa en los primeros 12 minutos un desprendimiento lento de cloruro de hidrógeno, ésto debido a que al meter las muestras al reactor desciende la temperatura y el desprendimiento rápido de cloruro de hidrógeno se lleva a cabo cuando alcanza el equilibrio - -

ALBITE

41578P



Mol. Wt. 262.22



Source of Sample: Carter Oil Company
Tulsa, Oklahoma

Spectrum determined at: Carter Oil Company
Tulsa, Oklahoma

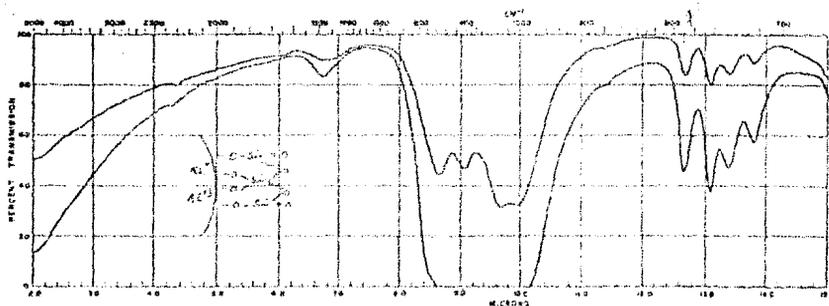


Fig. 17 Espectro de infrarojo de la Albite. (14).

térmico dentro del reactor. A partir de este punto, las curvas toman la forma de las gráficas reportadas en la literatura, es decir, rápido desprendimiento de cloruro de hidrógeno, al principio de la reacción, decreciendo dicho desprendimiento progresivamente hasta permanecer constante.

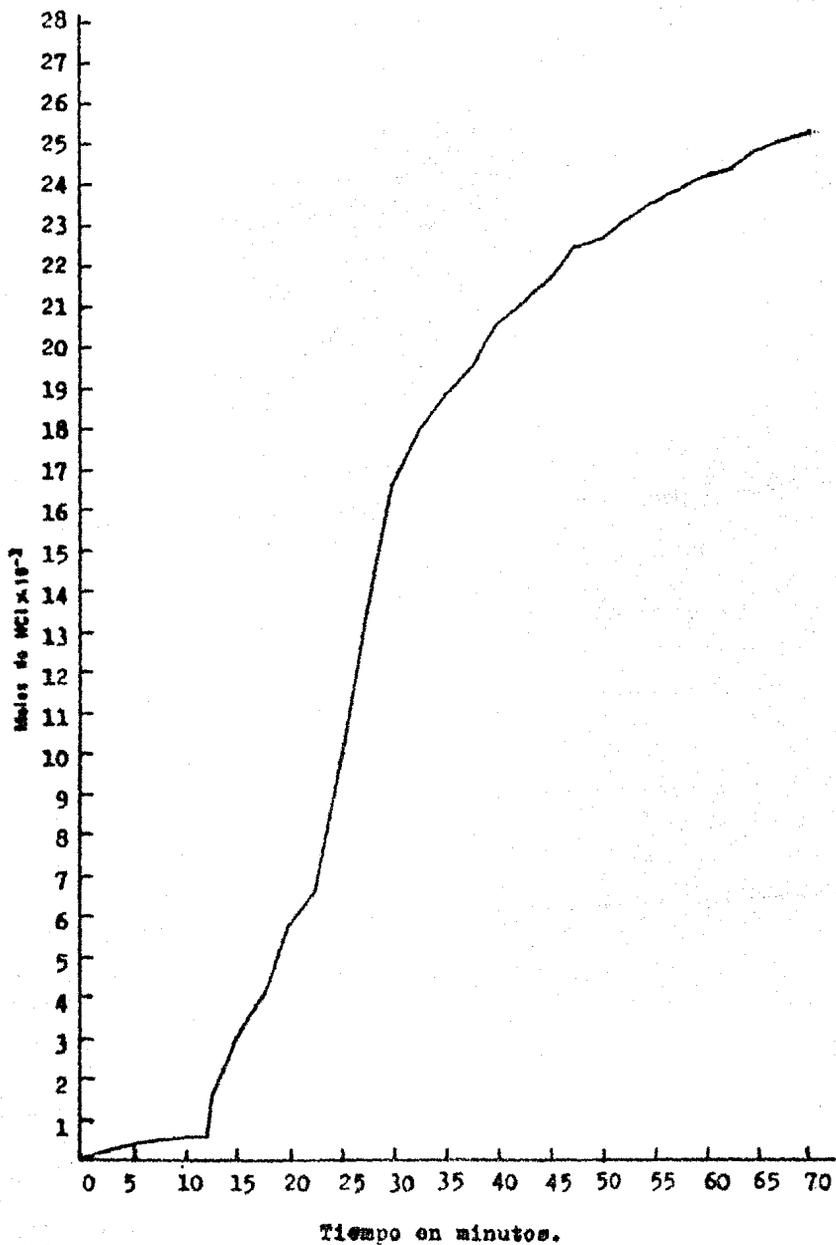


Fig. 18. Gráfica de titulación de cloruro de hidrógeno desprendido de una muestra con 15% de NaCl, tratada a 700°C a una $P_{H_2O} = 149.38$ mm de Hg.

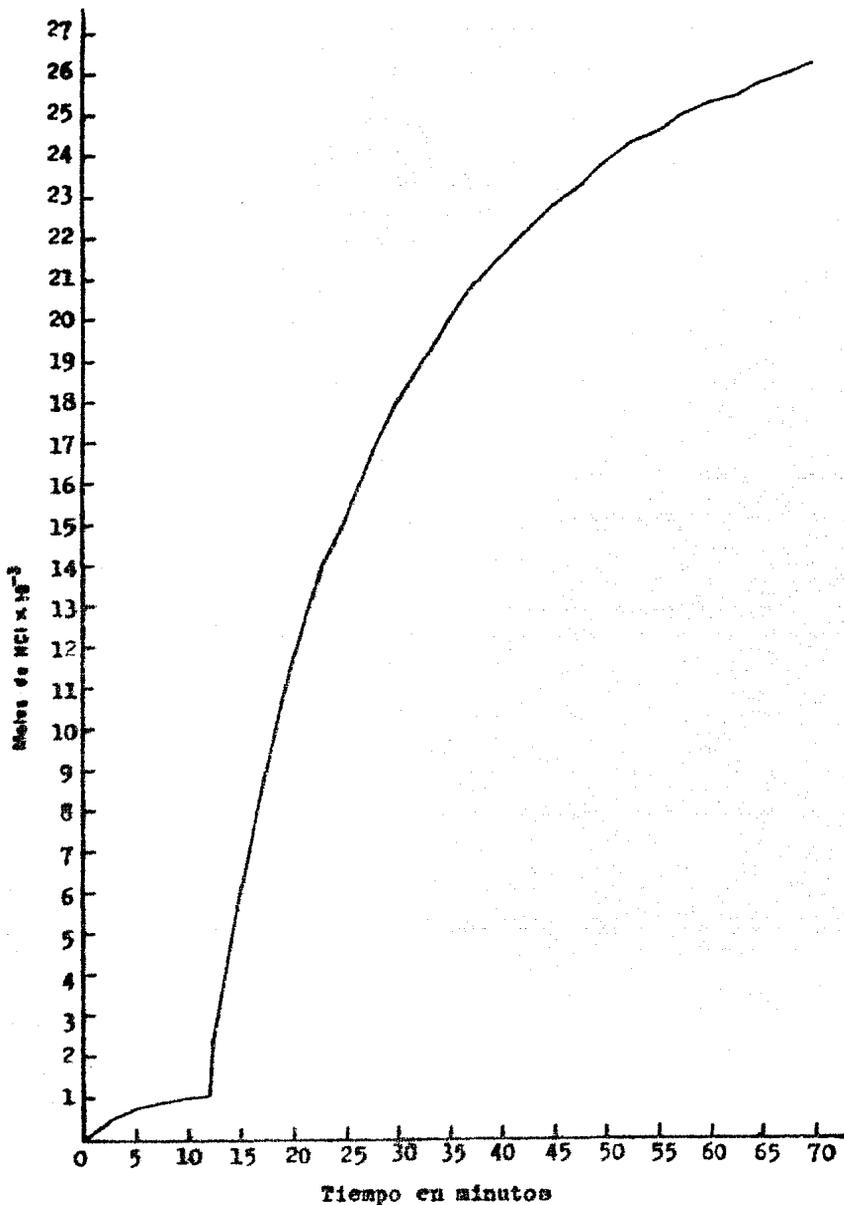


Fig. 1^o Gráfica de titulación de cloruro de hidrógeno desprendido de una muestra con 15% de NaCl, tratada a 800°C a una $P_{H_2O} = 149.38$ mm de Hg.

C A P I T U L O VI

CONCLUSIONES.

VI.1 Discusión de resultados.

Se presentan los resultados del tratamiento con vapor de agua a 60°C, de una mezcla de arcilla-cloruro de sodio a diferentes concentraciones en por ciento en peso (10, 15 y 20), a temperaturas de 700°C y 800°C, éste durante distintos tiempos de residencia en un reactor horizontal y cilíndrico.

Las Figs. No. 10, 11 y 12, referentes a los análisis de difracción de rayos X de muestras tratadas muestran que el Na₂O proveniente de la hidrólisis del cloruro de sodio penetró en la red cristalina de la arcilla, formando aluminosilicato de sodio; albita (AlNaO₈Si₃).

Este aluminosilicato es una de las fases contenidas en el diagrama ternario de la Fig. No. 7, posiblemente se podría haber formado algún silicato de sodio como los mostrados en el diagrama de la Fig. No. 6, pero esto es posible en otras condiciones (9).

Según muestra la literatura, con un contenido del 2 % en peso de NaCl en la arcilla, es suficiente para que se lleve a cabo la hidrólisis satisfactoriamente. Dado que nuestro interés fué obtener un compuesto soluble y no la eficiencia de la reacción de hidrólisis, no utilizamos concentraciones de NaCl inferiores al 10 %.

El trabajo realizado con espectroscopía de infrarrojo no ayudó como lo hizo la difracción de rayos X, ya que

se cuenta con poca información en la literatura para la interpretación de los espectros de infrarojo de las muestras.

Aunque los espectros de los patrones de Al_2O_3 y $NaSiO_3$ no prestaron información útil, lo que sí apoya a los resultados obtenidos en difracción de rayos X, es el hecho de que al comparar el espectro de una muestra sin tratar (Fig. No. 15), y el espectro de la misma muestra ya tratada (Fig. No. 16), se observa que la banda situada entre 600 y 850 cm^{-1} , correspondiente a un enlace Si-O, sufre una modificación; es decir, el enlace Si-O sufre una alteración que tal vez se debe a la introducción del Sodio en la red cristalina de la arcilla.

Con respecto a las curvas de titulación representadas en las Figs. No. 18 y 19, el desprendimiento de cloruro de hidrógeno es rápido en los primeros minutos de la reacción, para después disminuir y permanecer constante; esto tal y como se reporta en la literatura, a mayor temperatura de reacción más rápido desprendimiento de cloruro de hidrógeno.

La precaución que se debe tener durante la titulación automática del cloruro de hidrógeno, es utilizar una solución titulante con una concentración adecuada, para tener una respuesta casi inmediata en la autobureta y se mantenga lo más constante posible el pH seleccionado, y de ésta manera obtener una buena evaluación del cloruro de hidrógeno desprendido.

Las conclusiones se resumieron así:

- 1.- Se encontró que al pasar una corriente de vapor de agua sobre una mezcla de arcilla (caolinitica)-cloruro de sodio, en un reactor a alta temperatura (700°C y 800°C), se obtiene una fase cristalina albita, la cual es factible de tratar por lixiviación alcalina para la obtención de alúmina.
- 2.- Aunque no se pudo evaluar cuantitativamente los productos de la reacción (excepto el cloruro de hidrógeno), sí se hizo cualitativamente utilizando la difracción de rayos X, considerando ésta técnica de mucha ayuda.
- 3.- La espectroscopía de infrarrojo, no es una herramienta adecuada para el análisis de los productos, si se carece de información suficiente.
- 4.- El desprendimiento de cloruro de hidrógeno en los primeros minutos de la reacción es rápido, disminuyendo y tendiendo a permanecer constante posteriormente.

VI.2 Recomendaciones para trabajos futuros.

- 1.- En trabajos futuros es conveniente implementar el equipo para estudiar ésta reacción, utilizando tiempos de residencia más largos en el reactor, temperaturas más altas y diferentes presiones de vapor de agua.
- 2.- Se recomienda buscar las técnicas más adecuadas para el análisis y cuantificación de los productos de la reacción.

- 3.- Es necesario efectuar pruebas con materiales de distinta mineralogía, para comprender más ampliamente - éste proceso.
- 4.- Se deben realizar pruebas de lixiviación alcalina - de los productos obtenidos.
- 5.- Es de considerarse que para procesar los materiales arcillosos por éste método, es necesario la eliminación previa de Fe, para evitar complicaciones en - etapas posteriores en la obtención de alúmina.

BIBLIOGRAFIA

- 1) Cohen, J., Mercier, H. Recovery of alumina from no - bauxite, S.A. PECHINEY. Reporte. Comunicación Especial. (1975).
- 2) U.N.A.M. Fac. de Química. Primer Simposium nacional - sobre la obtención de alúmina a partir de minerales - no bauxíticos. Organizado por el Depto. de Ing. Quími- ca Metalúrgica de la División de Estudios de Posgrado. C.U., 9 de marzo (1982) p. 1-10.
- 3) Winnacker, Kúchler. Chemische Technologie Metallurgie. Carl Hanser Verlag München. Rep. Fed. Alemana. Vol.6. (1973) p. 173.
- 4) Edwards, J.K. Mason, R.B., Pray, Jeffries. The alumi- nium industry. Vol. 1, capítulos V y VI (1930) - - p. 134-180.
- 5) Klockmann, P. Trad. P. Pardillo. Tratado de mineralo- gía. Editorial Gustavo Gili, Barcelona (1960), p.624.
- 6) Juárez Islas Julio Alberto. Caracterización de 6 cao- lines mexicanos y evaluación de su potencialidad como materia prima para la obtención de alúmina grado meta lúrgico. Tesis U.N.A.M. Facultad de Química (1980).
- 7) Dillard, C.R., Goldberg D.E. Chemistry. Collier Macmillan international editions (1971) - - p. 293-296.
- 8) Cross, A.D., Johns, R.A. And introduction to practical infra-red spectroscopy. Plenum Press Inc. N.Y. (1971) - p. 1-5.

- 9) Hanf, N.W., Sole M.J. High temperature hydrolysis of -
sodium chloride in the presence of silica. Trans. -
Instn. Min. Metall. Vol. 81, no. 787(1972) p.C97-C103.
- 10) Williamson, J. Glasser P.P. Phase Relations in the -
System $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2$.
SCIENCE. Vol. 140. 18 June (1965), p. 1589-1591.
- 11) Carlson, O.N., Smith J.T., Sohn H.Y. Extractive - -
Metallurgy of Refractory Metals.
Publication of the Metallurgical Society of AIME.
February (1981). p. 147-154.
- 12) Phase diagrams for Ceramist. American Ceramic Society.
(1975) p. 91.
- 13) Wright, J.K. The segregation process. Minerals Sci. -
Eng. (1973). Vol. 5, p. 119-139.
- 14) Standard Infrared Grating Spectra. Publicado por - -
Sadtler Research Laboratories, INC. Vol. 42 (1975) -
41578 p.