



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

Obtención de Carbonato de
Magnesio a partir de Dolomita.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A :

Antonio Ernesto González Mendoza

MEXICO, D. F.

M-19127

1980



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado originalmente según el tema

PRESIDENTE: Darío Renán Pérez Priego

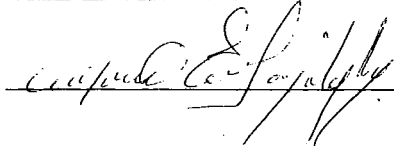
V O C A L : Carlos A. Rodríguez Caldera

1er. SUPLENTE : Mario Medina Valenzuela

2do. SUPLENTE: Marco A. Chamorro Díaz

Sitio donde se desarrolló el tema: Facultad de Química

Nombre y firma del sustentante: Antonio Ernesto González Mendoza



Nombre y firma del asesor del tema: Darío Renán Pérez Priego



A LA MEMORIA DE:

RAFAELA GUAJARDO (q.e.p.d.)

A MIS TIOS

FRANCISCA Y MELVIN

A MIS PADRINOS:

ROSA OFELIA Y ENRIQUE

CON AMOR:

A LUZ ELENA

AGRADEZCO LA COLABORACION DE LOS SRES INGS.

UBALDO ALARCON SANTANA Y JORGE GONZALEZ MONTESINOS DEL FIDEICOMISO DE -
MINERALES NO-METALICOS EN EL DESARROLLO DEL PRESENTE TRABAJO.

C O N T E N I D O

Página

INTRODUCCION.....	1
GENERALIDADES.....	2
DEFINICION DE TERMINOS, GRADOS Y ESPECIFICACIONES.....	4
METODOS DE OBTENCION.....	6
USOS.....	15
MINERALOGIA.....	17
EXPERIMENTACION.....	20
ANALISIS DE RESULTADOS.....	45
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	54

INTRODUCCION.

El objetivo de la presente tesis es la obtención de carbonato de magnesio utilizado como materia prima dolomita, determinando las condiciones experimentales mas favorables para alcanzar un buen rendimiento de este compuesto de magnesio.

A pesar de que el carbonato de magnesio tiene un uso muy amplio en diversos sectores de la Industria Química, no se produce en México. Este trabajo se puede considerar como un punto de partida para posteriores estudios con la finalidad de obtener carbonato de magnesio a nivel industrial, aprovechando la existencia de grandes yacimientos de dolomita en el país.

GENERALIDADES

ANTECEDENTES

Durante el siglo XIX, depósitos naturales de carbonato de magnesio, o magnesita, se descubrieron en Moravia (Provincia Checoslovaca), Austria, y Grecia. Por 1890, la magnesita fue en general usada en Europa como equipo refractario en hornos abiertos y hornos Bessemer. En 1913 la producción de magnesia (MgO) a partir de dolomita se inició en Pennsylvania.

Antes de la primera Guerra Mundial la magnesia utilizada en el mundo provenía de los yacimientos de Austria, Hungría, y Grecia. Después de que las hostilidades se iniciaron, estas fuentes se cortaron y en 1917 la explotación de yacimientos descubiertos en California y Washington se inició en América.

Al final de la Guerra una tarifa de impuestos aplicada a la magnesia cruda desalentó la importación de Europa. Por 1928, la India empezó a exportar magnesita caustica-calcinada a los Estados Unidos. La explotación de Brucita en Nye County Nev. empezó en 1929, y en 1937 se explotó los yacimientos cercanos a este lugar.

Al inicio de la 2ª Guerra Mundial, la explotación de yacimientos de minerales de magnesio se incrementó para utilizarlos en la producción de refractarios y metal.

La producción de compuestos de magnesio a partir de yacimientos, salmueras, y agua de mar ha venido incrementándose desde la guerra.

Actualmente la producción mundial de compuestos de magnesio, así como de magnesio primario, se distribuye de la siguiente manera:

Un 20% de la producción mundial se desarrolla en países comunistas.- Del 80% restante, en 63% lo procesa Estados Unidos, 20% Noruega, 7% Canadá, y el 10% restante está en Japón, Italia y Francia.

Geográficamente el uso de patentes para aplicaciones no metálicas del magnesio es paralelo al de la industria del acero. El magnesio metálico es usado en países altamente industrializados como son los Estados Unidos, Alemania Occidental, Japón y Francia.

En México existen algunos yacimientos de magnecita descubiertos en años recientes; sin embargo aún no se explotan, debido a diversos problemas como son:

- 1) Su localización geográfica los hace hasta cierto punto incostrables - pues están lejos de zonas de abastecimiento y procesamiento; tal ejemplo lo constituye el yacimiento de la Isla Margarita en el Estado de Baja California, en el Océano Pacífico, así como los que se encuentran a lo largo de aquella península, desde esa isla hasta la de Cedros.
- 2) Lo limitado en cantidad de materia prima de algunos yacimientos los hace incostrables para su explotación, tal es el caso del yacimiento localizado en la región de Tehuizingo, Puebla.

Ante esta situación, el carbonato de magnesio podría ser obtenido de la dolomita, mineral muy difundido en el Territorio Nacional.

DEFINICION DE TERMINOS, GRADOS Y ESPECIFICACIONES.

Algunos minerales son utilizados como materias primas ya sea para la producción de magnesio metálico o compuestos del mismo.

Dolomita: $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ contiene hasta aproximadamente 22% de - magnesita (MgO). El término también se aplica a la roca dolomita, la cual es usualmente una caliza parcialmente transformada a dolomita mediante alte raciones hidrotermales.

Magnesita: MgCO_3 tiene un contenido teórico de magnesita de - 47.6%.

Brucita: $\text{Mg}(\text{OH})_2$ contiene hasta 69% de magnesita.

Magnesia: Es el producto de la calcinación o descomposición térmica del carbonato o hidróxido de magnesio.

Magnesita a Calcinación Muerta.- Es el producto granular fino obtenido por calcinar magnesita, u otras sustancias convertibles a magnesita - con temperaturas mayores a 1500°C , para formar compuestos densos estables - granulares adecuados para uso como refractario o en productos refractarios. Aunque la periclasa (MgO) ocurre como un mineral metamórfico, el término - usualmente se aplica a un grado especial de magnesita a calcinación muerta - preparada mediante calentamiento de un óxido de magnesio del 92 al 98% a - temperaturas alrededor de 1650°C . Tiene una estructura cristalina la cual le imparte dureza, estabilidad química, y otras características deseables.

Dolomita Calcinada.- Es material calentado durante aproximadamente 4 horas hasta una temperatura final de 1100°C, eliminándose el agua y la mayor parte del dióxido de carbono.

Dolomita a Calcinación Muerta.- Es hecha por calcinación de dolomita de tamaño de 0.5 pulgada con aditivos de óxido de hierro en hornos rotatorios a temperaturas de 1650 a 1750°C.

Salmueras.- Son soluciones básico-acuosas conteniendo sales disueltas.

Amargos.- Son salmueras concentradas con cloruro de sodio removido.

Magnesia Caustica-Calcinada.- Es un reactivo de óxido de magnesio - hecho mediante calcinación de carbonato de magnesio o hidróxido de magnesio hasta 1000°C o mas bajas temperaturas.

METODOS DE OBTENCION.

A partir de 1939 la manufactura de magnesita a calcinación muerta y calcinación caustica de fuentes diferentes a las de magnesita natural o brucita se ha incrementado. Diversos métodos han sido estudiados y desarrollados, y al menos cuatro de ellos se han utilizado comercialmente. Fundamentalmente se centran en la obtención de diferentes productos mediante calcinación, ya sea de hidroxido de magnesio o cloruro de magnesio. El hidroxido de magnesio puede ser obtenido como un precipitado de una solución de sales de magnesio o como un residuo remanente despues de que la fracción de cal de dólomita calcinada se ha removido como un compuesto soluble mediante reacción con soluciones de cloruro de amonio o sulfuro de hidrogeno. El cloruro de magnesio puede ser obtenido mediante cristalización de soluciones o salmueras.

Algunas plantas producen magnesita a calcinación muerta y calcinación caustica, calcinando hidroxido de magnesio precipitado de soluciones de sales de magnesio como son las provenientes del agua de mar, o de salmueras localizadas tierra adentro.

En todas las industrias dedicadas a la producción de magnesita por calcinación de hidroxido de magnesio las operaciones básicas son similares. En ellas, el hidroxido de magnesio es obtenido por precipitación de soluciones de sales de magnesio por reacción con hidroxido de calcio derivado de calizas, o de fosiles calcareos. Cualquiera de las soluciones mas comu-

nes de magnesio o bien salmueras pueden ser tratadas para eliminarles sulfatos y carbonatos para hacerlas reaccionar con hidroxido de calcio de cualquier fuente. La consideración principal en seleccionar los reactivos es puramente económica dependiendo de la proximidad de las materias primas. Después de que éstas son definidas para una planta dada, las limitaciones del equipo de bombeo y espesamiento prevendrán que esa planta cambie a soluciones reactivas diluidas sin pérdida de capacidad. Esto es, una planta que este utilizando amargos de agua de mar, no puede cambiar a una que use agua de mar común; ni una que este procesando dolomita podría cambiar a procesar caliza sin un sacrificio de producción. Por supuesto, los cambios reversibles si podrían ser factibles.

El tipo y capacidad de equipo para manejar y calcinar caliza, fósiles calcareos, o dolomita es aproximadamente la misma por unidad de magnesia entre todas las plantas que producen magnesia sintética. En grado menor, lo mismo es cierto en operaciones de calcinación de hidroxido de magnesio. Aun mas, el tamaño del equipo para manejar las soluciones de sales de magnesio y el hidroxido de magnesio precipitado en las diferentes plantas varia considerablemente por unidad de magnesia dependiendo de la elección de reactantes. En plantas que utilizan agua de mar y caliza o fósiles calcareos, toda la magnesia proviene del agua de mar, y grandes sistemas de tratamiento para el agua de mar y equipo espesador para el hidroxido de magnesio es requerido. En plantas que usan agua de mar así como dolomita solamente, una mitad de la magnesia proviene del agua de mar; consecuentemente, los sistemas de manejo de líquido necesitan ser la mitad de grandes. Las plantas que utilizan salmueras concentradas o "amargos" no requieren equipo suavizador, pero si equipo espesador relativamente pequeño, dependiendo del volumen y concentración de sales de magnesio de la solución.

Generalmente, estas últimas plantas requieren un pretratamiento de las salmueras para remover sulfatos u otras impurezas.

La producción de hidroxido de magnesio precipitado de agua de mar - data alrededor de 1885, cuando se realizó una pequeña operación durante un corto tiempo en las costas Mediterraneas de Francia. En esta operación el agua de mar y una lechada de cal fueron combinadas en un gran tanque, el - cual a su vez fluía continuamente a dos tanques similares colocados en serie. Los reactantes fueron mezclados por agitadores dentro de los tanques. Del último tanque, la mezcla de agua de mar "gastada" y el hidroxido de - magnesio precipitado fue descargada a canales poco profundos de 16 . de ancho y 100 de largo excavados en las arenas de la playa. La arena actuó como un filtro para remover el líquido. Después que los canales se saturaron completamente de lodos de hidroxido de magnesio, el flujo de entrada - fue detenido y los lados se llevaron a secar al sol. Cuando se hubo secado adecuadamente, se removio y calcinó.

Después de un corto tiempo de operaciones de esta primera planta, pa - ró probablemente por que no podía competir con plantas operando con mineral como materia prima, transcurriendo varios años para que otra planta de este tipo fuera operada.

Actualmente, el proceso de extracción de carbonato de magnesio a - partir del agua de mar, es aprovechado por grandes Industrias. En todas, - las operaciones son mas o menos similares. El agua de mar es tratada con - una pequeña cantidad de cal apagada.

Para precipitar los bicarbonatos solubles como es el carbonato de calcio. Si esto no se hiciera, el carbonato de calcio precipitaria junto con el hidroxido de magnesio, y por lo tanto contaminaría el producto. El carbonato de calcio es removido por espesamiento. El agua de mar purificada es luego combinada ya sea con cal seca o apagada, o bien con dolomita calcinada apagada. El hidroxido de magnesio resultante es generalmente lavado y espesado en un sistema a contracorriente con agua fresca para remover el cloruro de calcio y concentrar los lodos de hidroxido de magnesio.

En algunas plantas, el precipitado es convertido a cloruro de magnesio para ser usado en celdas electrolíticas para producción de magnesio metálico. En otras, el hidroxido de magnesio espesado es filtrado, y las tortas filtradas son alimentadas a hornos para la conversión a magnesita caustica-calcinada o calcinación a muerte. Adiciones de pequeñas cantidades de materiales adecuados son normalmente hechas para dar al producto de calcinación a muerte ciertas características deseadas.

La magnesita calcinada a muerte es usualmente hecha directamente de la torta filtrada mediante una operación simple de calcinación, pero puede ser producida a partir de magnesita caustica-calcinada procesada en un horno separado.

Las localizaciones favorables para plantas de obtención de magnesita a partir de agua de mar no son tan abundantes como podría suponerse, debido a las grandes extensiones de líneas costeras. El agua de mar cercana a grandes masas de tierra es comunmente mas diluida que la de océanos abiertos. Bajo ciertas condiciones de mareas y afluentes de agua fresca, el agua de mar puede ser diluida a tal punto que solo sea un agua salobre.

El agua de mar normal contiene aproximadamente 34 gramos de sales disueltas por kilogramo; De estos, 23 gr son de cloruro de sodio y el resto son compuestos de magnesio y potasio. La cantidad de compuestos de magne--sio es equivalente a aproximadamente 2.1 gramos de magnesio (MgO) por kilo--gramo de agua de mar normal. La importancia del agua de mar de alta concentración, es aparente, desde el punto de vista de manejo de materiales, ya - que esta afectada por factores tales como la calidad del agua de mar, la - topografía costera, fuentes de cal o dolomita, y localización de mercado, - los cuales deben ser estudiados antes de seleccionar un lugar.

El carbonato de magnesio tambien es producido a partir de dolomita - mediante el siguiente proceso, en el cual la calcinación y purificación juegan un papel importante.

En las operaciones iniciales una quebradora de quijada reduce las rocas a terrones de 6 x 3.5 pulgadas o mas pequeñas. En una torre de cribado el material es clasificado; y la dolomita es lavada en una criba lavadora de tambor.

Purificación.- Se elimina el granito y sílice de las menas de dolomita con una unidad de separación de medios pesados (NMs). Las rocas lavadas (de 4 x 4.5 pulgadas de tamaño) son transportadas a un separador de cono que contiene una mezcla de minerales de ferrosilicio y magnetita. La gravedad específica de esta mezcla está entre 2.73 y 2.76. Aire comprimido entra en la base del cono y pasa a través del medio. La dolomita con una gravedad específica de 2.85 se hunde hasta el fondo del cono y es movida por la presión del aire, por una tubería central de descarga. Las rocas mas ligeras arrojadas flotan en la superficie del medio y son eliminadas.

Tanto la dolomita y la roca arrojada son lavadas para recuperar el medio. Este último es separado de residuos no ferrosos mediante bandas magneticas, concentrado a su original gravedad específico y recirculado a la unidad HMs.

En este punto, el 70% del material triturado originalmente ha sido separado de la mena de dolomita.

Un transportador instalado entre la pila de material envia la dolomita a una criba vibratoria que alimenta dolomita triturada de + 3/4 de pulgada de tamaño a un triturador de cono secundario. La fracción de - 3/4 es descargada a un transportador alimentador al horno o dirigida a la sección de clasificación de la planta.

Calcinación.- Mas del 90% de la dolomita va a los hornos. Antes de entrar, es cribada para diferenciar las fracciones + 1/4 de las de - 1/4 de pulgada debido a que tamaños segregados pueden ser calcinados mas económicamente. Las particulas mas grandes se envían al horno No. 1 el cual produce dolomita calcinada a muerte (MgO . CaO). La fracción mas pequeña y el remonente de la mas grande se envían separadamente a los hornos No. 2 y 3, los cuales producen dolomita calcinada. El grado denominado a calcinación muerta es mas denso que la calcinada debido a la adición de aditivos molido finamente a base de hierro ($Fe_2 O_3$ y FeO) y la temperatura tan elevada del horno de calcinación muerta produce reacciones en la fase liquido entre el calcio, magnesio y el hierro, contrayendo el mineral.

Aproximadamente el 5% en peso de oxido de fierro es combinado con la alimentación de dolomita a el primer horno. Este material se mueve en el horno durante aproximadamente 4 horas a través de un gradiente de temperaturas de 650°C (al final de la alimentación) hasta 1760°C (al final de la salida). Aproximadamente 8 millones de BTU, a partir de la combustión de gas natural, es necesario para producir 1 TON. de dolomita a calcinación muerta. El 10% de la alimentación al horno es atrapado en la salida de ga-

ses de los hornos. Este gas es enfriado por aire hasta 315°C aproximadamente, y las partículas residuales son recuperadas mediante un precipitador electrostático. Los polvos recuperados se venden para acondicionador de suelos entre otras aplicaciones.

A la salida del horno, la dolomita calcinada a muerte se descarga en una trituradora de quijadas; Este flujo es enviado a un triturador de cono hidráulico y después tamizado para producir varios tamaños de partícula utilizados en la producción de refractarios aglomerados con alquitran.

Los hornos No. 2 y 3 operan a una temperatura máxima de 1100°C demandando 6.75 millones de BTU por cada tonelada de dolomita calcinada producida.

Carbonatación.- Los gases de combustión provenientes de los hornos son colectados, enfriados y purificados en lavadoras de gases (Scrubbers), eliminándose polvos finos y gases no deseables (SO_2 por ejemplo) a excepción del anhídrido carbonico. La dolomita calcinada es alimentada a un tanque hidratador y después diluida con agua o con el filtrado de la separación de producto terminado, el cual todavía contiene algo de carbonato de magnesio. La mezcla diluida es bombeada a una o varias torres de carbonatación donde se pone en contacto a contracorriente con los gases ya limpios de la calcinación.

La mezcla carbonatada es pescargada en espesadores tipo Dorr o equipo similar, lograndose una sedimentación de sólidos. La solución es bombeada a través de filtros prensa para lograr una clarificación completa. La

solución es enviada a tanques donde es hervida mediante la inyección de vapor vivo debido a que es precipitado tiene una tendencia de formar escamas sobre superficies calientes, haciendo difícil mantener condiciones en una unidad continúa, obteniéndose el carbonato de magnesio.

USOS.

Carbonato Básico de Magnesio: Compuesto conocido como Carbonato Técnico se le han asignado varias formas: $4 \text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, $3 \text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, y $3 \text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, esta última corresponde al mineral natural hidromagnesita. Su principal uso está en la manufactura de recubrimientos de tubería y calderas así como en otros tipos de aislantes del calor. El recubrimiento de tubería conocida como "magnesita al 85 por ciento" consiste de aproximadamente en 85% de carbonato básico de magnesio, usualmente hecho a partir de dolonita, junto con fibras de asbesto usadas como aglutinante.

A partir del carbonato de magnesio, mediante un proceso de nitración, evaporación y cristalización a temperatura ambiente, se obtiene el nitrate de magnesio, utilizado ampliamente como un ingrediente de preparaciones catalíticas para la producción de numerosos compuestos aromáticos y alifáticos, por ejemplo la urea, anilina, piridina.

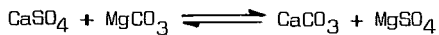
Otro compuesto importante obtenido a partir del carbonato de magnesio es la "Sal de Epsom" (sulfato de magnesio heptahidratado) usado en medicina como catártico, analgésico, y agente coagulante entre otros usos.

También se utiliza como aditivo en materiales refractarios, como reactivo en la industria del curtido, como agente condicionador en acabados

de telas de algodón, lana y como fijador de ciertos colores en la industria del vestido. Las sales anhidras y monohidratadas se usan como desecadores en solventes orgánicos.

El sulfato de magnesio se prepara utilizando yeso (cuyo costo es bajo).

Como se observa en la siguiente reacción:



La reacción es reversible por lo cual para ser llevado a cabo totalmente se remueve constantemente el sulfato de magnesio.

Otra aplicación del carbonato de magnesio radica en la producción del "Cemento de Sorel", obtenido mediante la adición de ácido clorhídrico al carbonato de magnesio, obteniéndose el cloruro correspondiente y a éste se le adiciona óxido de magnesio y agua formándose el oxi-cloruro de magnesio hexahidratado conocido comercialmente como cemento Sorel utilizado en la elaboración de pisos duros, elásticos, aprueba de fuego, en aislamientos acusticos etc.

El carbonato de magnesio es utilizado como materia prima en la producción de magnesia refractaria. Para esto, la magnesita se calcina en hornos rotatorios a temperaturas de 1450°C hasta 1750°C. La magnesia refractaria tiene carácter básico, por lo que es utilizada, en procesos térmicos donde se requiere resistencia a escorias de alta cal, como en los hornos básicos de hogar abierto para la fabricación de acero.

DOLOMITA.

Mineralogía.- La dolomita, también conocida como "Cal de Viena", - es un mineral que se encuentra generalmente en yacimientos a cielo abierto; por lo general se presenta en grandes depósitos sedimentarios, en ocasiones interestratificados con otros sedimentos, asociada con calizas y rara vez - con magnesita.

Principales Compuestos Integrantes del Mineral.

La dolomita es el carbonato doble de calcio y magnesio, teóricamente en general contiene 54% de CaCO_3 y 46% de MgCO_3 . En forma de óxidos 30% de CaO , 22% de MgO y 48% de CO_2 .

Las impurezas más comunes de la dolomita consisten en Fe, Mn y Sili-ce.

Fórmula Química del Principal Componente.

La fórmula de acuerdo al sistema la IUPAC es $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$. El calcio y el magnesio presentan propiedades semejantes por ser integrantes de la familia de los metales alcalino-terreos.

Caracteres distintivos del mineral, propiedades físicas y químicas.

La dolomita se presenta en forma de cristales incoloros, blancos, - rojizos, verdosos, rosados grises y negros; puede ser transparente o translúcido en depósitos sedimentarios.

En los cristales de dolomita, los carbonatos de calcio y magnesio - están en proporción de 1:1. La dolomita normal es un poco más pesada y dura que la caliza, sus cristales tienen exfoliación romboédrica perfecta.

La dureza que presenta es de 3.5 a 4.0: el peso específico de 2.8 a 2.9; el brillo vítreo a perlino; a la temperatura de 1468 a 1960°C se reduce a (CaO. MgO); índice de refracción de 1.5 a 1.6 (estado puro), al estado impuro se incrementa; solubilidad es ligeramente soluble en ácido clorhídrico diluido.

Mineralogénesis.

La dolomita puede originarse por precipitación directa del agua del mar, la mayoría de los depósitos se forman como resultado de una alteración de sedimentos de carbonato de calcio (creta o rocas), por medio de salmueras hipersalinas.

El Ión Mg se encuentra en solución sólida en las rocas carbonatadas o bien coprecipitado. El magnesio precipita como parte de la calcita y su contenido crece con la edad geológica, lo cual indica la mayor oportunidad de las rocas antiguas de ser dolomitizadas; ciertos grupos de organismos - primitivos forman esqueletos más ricos en magnesio.

El reemplazo químico del calcio por el magnesio, fenómeno llamado dolomitización, es la sustitución parcial de una caliza sedimentaria por dolomita; este fenómeno diagenético es propio de ambientes marinos de aguas tibias.

Las principales rocas carbonatadas usadas en la industria son la piedra caliza y la dolomita. Estas últimas son rocas sedimentarias formadas en proporción mayoritaria por el mineral dolomita ($\text{CaCO}_3\text{MgCO}_3$). Algunos otros minerales carbonatados, como la siderita (FeCO_3), la ankerita ($\text{Ca}_2\text{MgFe}(\text{CO}_3)_3$) y la magnesita (MgCO_3) se encuentran comunmente asociados con las dolomitas en proporciones menores. En casos excepcionales se encuentra mezclada con el mineral brucita; $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Los minerales carbonatados no son fáciles de diferenciar entre sí por su aspecto, hay que recurrir a las características de densidad, cristalografía, color, etc. e identificar mineralógicamente la roca. La diferente velocidad de solubilidad de diversos minerales carbonatados en ácido clorhídrico diluido da lugar a la técnica más útil para identificarlas en el campo. La calcita es mucho más soluble en ácido diluido que la dolomita; por lo tanto, el ataque de una superficie de roca recién quebrada permite estimar la proporción de dolomita que queda en relieve, mediante el uso de una lente de aumento.

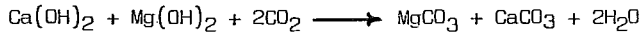
En el laboratorio, las técnicas útiles para determinar la mineralogía de los carbonatos son la refractometría por rayos X y el análisis de secciones delgadas.

Las impurezas de las rocas carbonatadas varían considerablemente en tipo y en cantidad. Las impurezas más comunes en ellas son las arcillas, el pedernal y el cuarzo, tanto en nódulo como en forma de arenas; así como la materia orgánica. Estos son factores de la selección de calizas y dolomitas para usos industriales.

Experimentación.

Generalidades.

La obtención de Carbonato de Magnesio se realizó tratándo con anhídrido carbónico una lechada de hidroxidos de Calcio y Magnesio en base a la siguiente reacción:



Las variables que afectan el rendimiento del carbonato de magnesio - en esta reacción son: Temperatura, Presión, Tiempo de Reacción y Relación- líquidos-sólidos (Relación de Baño).

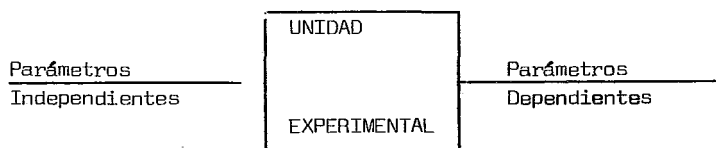
Para observar el efecto de estos factores en la carbonatación, se - hizo necesario un método experimental, en el cual, las variables tuvieran - diferentes valores en cada prueba. Un procedimiento de trabajo sistemático y controlado para desarrollar las combinaciones correctas de las variables- en cada prueba sin necesidad de realizar un número elevado de experimenta- ciones lograndose resultados confiables sobre los cuales se puedan tomar de- cisiones, es el denominado Diseño de Experimentos.

Un Diseño de Experimentos (D.E.) es aquel en el cual se combinan un- diseño estadístico con una serie de corridas experimentales.

Una corrida experimental esta influenciada por los siguientes facto- res:

Parámetros independientes.- Estos son los factores controlables por el experimentador, como por ejemplo la presión, la temperatura, el tiempo de reacción y relación de concentraciones, entre otros.

Parámetros dependientes.- Son las respuestas o rendimientos que se obtienen de una unidad experimental. La representación gráfica de una corrida experimental es la siguiente:



Tamaño del D.E.- El número de eventos se determinó con la aplicación de un diseño estadístico de tipo factorial compuesto, el cual está regido por el modelo matemático:

$$\text{No. de Eventos} = 2^q \neq 2q \neq 2 \text{ C.E.}$$

donde: q es el número de factores y C.E. es el centro experimental.

Niveles de Factores.- Estos niveles se determinaron de acuerdo al diseño estadístico factorial 2^q que consiste en colocar cada corrida a dos niveles con todas las combinaciones de cada factor representado. Estos dos niveles son denominados nivel superior (+) y nivel inferior (-)

Puntos centrales.- Los puntos centrales (0) fueron ubicados en el centro del experimento y se determinaron sacando la media aritmética de la suma de los valores correspondientes al nivel superior y nivel inferior en cada uno de los factores.

Puntos estrella.-- Son corridas adicionales, producto de la combinación de valores máximo (/ oo) o mínimo (-oo) de un solo factor con todos los valores centrales de las restantes. El valor máximo o mínimo de cada factor se determina con la fórmula.

$$\pm oo = (0) \pm U.E. 2^{q/4}$$

donde: (0) es el centro experimental, U.E. es la unidad experimental y q es el número de factores. El valor de U.E. es:

$$U.E. = \frac{\text{nivel superior} - \text{nivel inferior}}{2}$$

En base a lo anterior se planeó el siguiente Diseño de Experimentos.

De acuerdo a la bibliografía consultada referente a la obtención de carbonato de magnesio a partir de dolomita, los rangos considerados para cada variable fueron los siguientes:

Temperatura (T): de 0°C a 150°C debido a que al incrementar la temperatura, disminuye la solubilidad del carbonato de magnesio.

Presión (P): DE 1 kg/cm² a 14 kg/cm² , a presiones mayores de 16 kg/cm² - se forma con compuesto de magnesio metaestable.

Tiempo de Reacción (t): De 0 a 90 min, considerado como adecuado para este tipo de reacción.

Relación de líquido - Sólido (R_l): De 0 a 12 en este rango se tiene la completa solubilidad del carbonato de magnesio.

El número total de pruebas fue de 26 experimentos: El número de combinaciones de 2 niveles y 4 factores dió 16 pruebas, mas 2 puntos centrales y finalmente 8 puntos estrella.

Considerando que hay 4 variables a manejar y 26 experimentos, la combinación adecuada de mas variables con sus niveles mayor y menor se conoce de la siguiente manera:

En la tabla experimental, se colocan cuatro columnas, una para cada variable; para la primera columna ($J=1$) se escribe 2^{j-1} veces (+1) en sentido vertical. Se repite el mismo número de veces para (-1) el proceso anterior se repite 2^{q-j} veces. Por lo tanto, sabiendo que $q=4$, la primera columna se formara de $2^{1-1} = 1$ vez (+1) y una vez -1, repetidos $2^{4-1}=8$ veces. La segunda columna se hara con bloques de $2^{2-1}=2$ veces (+1) y 2 veces (-1) repetidos $2^{4-2} = 4$ veces. La tercera columna es un bloque de $2^{3-1} = 4$ veces (+ 1) y 4 veces (-1), repetidos $2^{4-3} = 2$ veces, y la cuarta finalmente constara de un bloque hecho de $2^{4-1} = 8$ veces (+1) y 8 veces (-1), repetidos $2^{4-4} = 1$ vez.

Despues de los 16 experimentos anteriores se adicionan los dos puntos centrales y los 8 puntos estrella, obteniéndose la siguiente tabla:

TABLA I

NUMERO DE PRUEBA	VARIABLES			
	T	P	θ	R
1	+1	+1	+1	+1
2	-1	+1	+1	+1
3	+1	-1	+1	+1
4	-1	-1	+1	+1
5	+1	+1	-1	+1
6	-1	+1	-1	+1
7	+1	-1	-1	+1
8	-1	-1	-1	+1
9	+1	+1	+1	-1
10	-1	+1	+1	-1
11	+1	-1	+1	-1
12	-1	-1	+1	-1
13	+1	+1	-1	-1
14	-1	+1	-1	-1
15	+1	-1	-1	-1
16	-1	-1	-1	-1
17	0	0	0	0
18	0	0	0	0
19	+ α	0	0	0
20	- α	0	0	0
21	0	+ α	0	0
22	0	- α	0	0
23	0	0	+ α	0
24	0	0	- α	0
25	0	0	0	+ α
26	0	0	0	- α

Las tablas II y III muestran los valores correspondientes a la tabla I, y constituyen la base de trabajo en el trabajo experimental.

TABLA II

VARIABLE	CODIGO	UNIDADES	MAXIMO	SUPERIOR	MEDIA	INFERIOR	MINIMO	UNIDAD EXPERIMENTAL
TEMPERATURA	T	°C	175	150	85	29	0	65
PRESION	P	Kg/Cm ²	14	12	8	4	0	4
TIEMPO	θ	Minutos	90	60	40	20	0	20
RELAC BAÑO	R	Ml H ₂ O/gr muestra	14	12	7	2	0	5

TABLA III

No. Experimento	VARIABLE			
	T	P	θ	R
1	150	12	60	12
2	20	12	60	12
3	150	4	60	12
4	20	4	60	12
5	150	12	20	12
6	20	12	20	12
7	150	4	20	12
8	20	4	20	12
9	150	12	60	2
10	20	12	60	2
11	150	4	60	2
12	20	4	60	2
13	150	12	20	2
14	20	12	20	2
15	150	4	20	2
16	20	4	20	2
17	85	8	40	7
18	85	8	40	7
19	215	8	40	7
20	- 45	8	40	7
21	85	16	40	7
22	85	0	40	7
23	85	8	80	7
24	85	8	0	7
25	85	8	40	17
26	85	8	40	- 3

La dolomita calcinada, materia prima para el desarrollo del trabajo experimental fue obtenida de la planta de calcinación del fideicomiso de -
Minerales no Metálicos, donde la dolomita cruda es sometida a temperaturas-
de 1 130°C, eliminándole agua y dióxido de carbono.

Análisis Granulométrico.- Como primer paso en la experimentación, -
la dolomita calcinada fue analizada granulométricamente presentando los si-
guientes resultados:

Tamaño de Partícula	%
+ 1 "	7.9
- 1 " + 3/4 "	20.6
- 3/4 " + 1/2 "	10.7
- 1/2 " + 1/4 "	14.2
- 1/4 " + 8 mallas	11.8
- 8 mallas + 20 mallas	9.8
- 20 mallas + 60 mallas	9.3
- 60 mallas + 80 mallas	6.9
- 80 mallas + 100 mallas	5.6
- 100 mallas	3.2

Esta granulometría tuvo por objeto determinar su influencia sobre la
etapa de hidratación de la dolomita.

Análisis Químico.- La dolomita calcinada presentó los siguientes -
resultados:

Compuesto	Porcentaje
SiO ₂	1.78
TiO ₂	0.002
Al ₂ O ₃	0.11
F ₂ O ₃	0.45
CaO	57.8
K ₂ O	0.03
Cr ₂ O ₃	0.002
MnO	0.02
BaO	0.005
MgO	39.7
Perdidas	1.85
Por calcinación	

HIDRATACION.- Para la reacción de carbonatación fue necesario tener los hidroxidos de calcio y magnesio. Para esto se presentaron dos alternativas para la hidratación de dolomita calcinada.

- 1) Añadir la cantidad de agua estequiométricamente requerida a la dolomita calcinada.
- 2) Agregar simultáneamente la cantidad de agua requerida estequiométrica y la indicada por la relación de baño correspondiente a cada experimento.

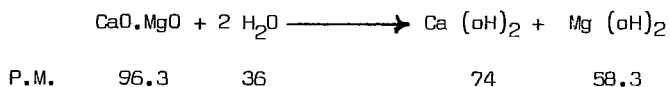
Dado que una de las variables de la experimentación fue la temperatura, la segunda opción se desechó debido a que la reacción de hidratación es exotérmica, afectando las condiciones de cada experimento al elevar la temperatura de la mezcla.

Las pruebas de hidratación fueron llevadas a cabo con fracciones granulométricas, con objeto de determinar la influencia del tamaño de partícula. Los resultados de las diferentes pruebas fueron similares por lo que no se hizo necesaria una clasificación como un paso anterior a la hidratación.

También de las anteriores pruebas se determinó el porcentaje de material no hidratado, denominado para este caso materia insoluble como son: dolomita cruda, dolomita sobrecalcinada, sílice, óxidos de hierro y de aluminio.

El material insoluble representó un total de 24% del total de dolomita calcinada.

La cantidad estequiométrica de agua para efectuar la hidratación se obtuvo de acuerdo a la siguiente reacción:



1 Kg de dolomita calcinada contiene:

760 gr de CaO.MgO

240 gr de insolubles.

Por lo tanto: 96.3 — 36

 760 — x

$$x = \frac{760 \times 36}{96.3} = 284.11 \text{ gr de agua.}$$

Por cada kilogramo de dolomita se requieren 284.1 mililitros de agua.

Considerando el número de corridas experimentales, se hidrataron -
50 kg de dolomita en un tanque agitador abierto de capacidad de 80 litros -
agregando lentamente 16 litros de agua, evitando proyecciones de material, -
ademas de aprovechar la exotermicidad de la reacción para mantener tempera-
turas promedio de 120°C, teniendose con esto asegurada la evaporación de -
agua en exceso.

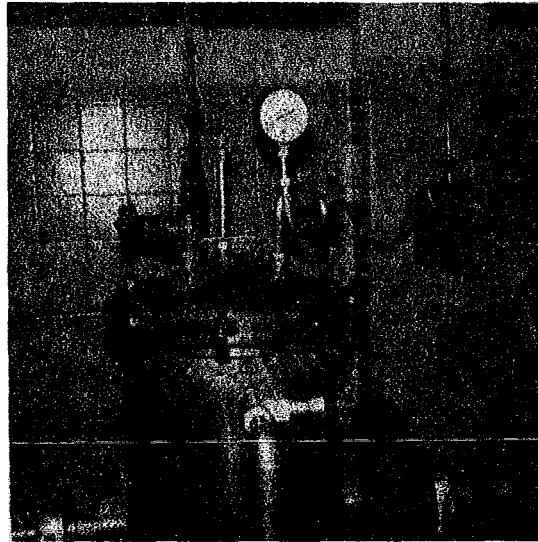
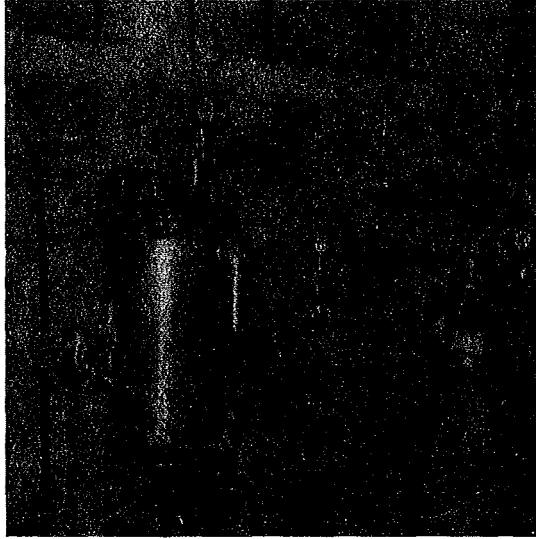
Habiendo establecido los rangos de trabajo para las pruebas, se procedió a seleccionar el equipo adecuado a las necesidades de cada experimento.

Equipo.- La reacción se realizó en un reactor tipo "Batch" con capacidad de 30 litros, de acero inoxidable con espesor de placa de 3/16", enchaquetado, con un sistema de alimentación de gas al interior, consistente de válvula "Check", distribuidor y 3 difusores colocados en el fondo, que permite una difusión homogénea del gas.

Como sistema de control se cuenta con la siguiente Instrumentación:- válvulas reguladoras de presión y manómetros para el control de la presión de alimentación del gas y control de la presión interna del reactor; válvulas reguladoras de presión y manómetros para el control del vapor en la chaqueta, e indicador de la temperatura interna del reactor.

La alimentación de material al reactor se efectúa desmontando una tapa móvil colocada en la parte superior del reactor. Esta tapa tiene una válvula utilizada para tomar muestras de la solución. La alimentación de dióxido de carbono se efectúa por medio de una manguera que conecta al tanque de suministro de gas de 25 kg de capacidad con la válvula de alimentación del reactor.

La cantidad de dolomita hidratada para los experimentos, se fijó en función de la capacidad del reactor (30 litros), y de la mayor relación de baño considerada (17 ml de agua/gr muestra), por lo que el tamaño de la muestra fue de 1 kilogramo de dolomita hidratada.



EQUIPO DE EXPERIMENTACION

Antes de iniciar las corridas experimentales, se efectuaron pruebas en vacío, para detectar posibles pérdidas de presión por fugas. Se determinó también, el tiempo necesario para alcanzar cada una de las presiones marcadas en el Diseño Experimental, así como la presión de vapor para alcanzar las temperaturas experimentales.

Para realizar cada una de los experimentos, se efectuó el siguiente procedimiento:

Lechada.— Se preparó dentro del reactor adicionando 1 kg de dolomita hidratada y la cantidad de agua fijada por la Relación de Baño. Utilizando un agitador manual se homogeneizó la mezcla durante 5 minutos.

Adición de gas CO₂.— Con la lechada dentro del reactor, se cerró este, procediéndose a inyectar anhídrido carbónico hasta alcanzar la presión requerida. La presión de alimentación inicial fue de 14 kg/cm², con la finalidad de alcanzar rápidamente las condiciones establecidas en cada prueba.

Para mantener estable la presión en el reactor, se hizo uso de las válvulas controladoras de presión, tanto de alimentación como de desfoque de dióxido de carbono.

Control de Temperatura.— Para efectuarla se utilizó agua o vapor en el enchaquetado del reactor. Al igual que en el control de presión para alcanzar rápidamente las condiciones de temperatura mayores a la ambiental, se inyectó inicialmente al enchaquetado vapor de agua a una presión mayor de la correspondiente a la temperatura deseada.

Registro de Condiciones.- En cada una de las pruebas se llevó un registro de temperatura y presión a intervalos cortos de tiempo, en la hoja de reporte destinada a cada experimento.

Toma de Muestra.- Transcurrido el tiempo de reacción correspondiente a cada prueba, se corta el suministro de dióxido de carbono al reactor, y la alimentación de vapor al enchaquetado. La presión interna, del reactor ayudo a la extracción de 500 ml de la mezcla de reacción, abriendo la válvula de muestreo.

En la Tabla IV se resumen los datos obtenidos en las hojas de registro de cada prueba. En ésta se presentan los datos reales de cada variable, considerando sus valores mínimo y máxima así como las observaciones mas sobresalientes.

TABLA IV

NUMERO EXPERIMENTO	TIEMPO	PRESION DE ALIMENTACION	PRESION DE REACCION	TEMPERATURA DE REACCION	RELACION DE BAÑO	OBSERVACIONES
	Minutos	Kg/cm ²	Kg/cm ²	°C	ml Agua/gr muestra	
		Minima-Maxima	Minima-Maxima	Minima-Maxima		
1	60	12	12 13	148 152	12	La presión osciló constantemente entre los valores reportados durante el experimento. Para evitar mayor presión se abrió la válvula de salida del reactor disminuyendo la presión a 12 kg/cm ²
2	60	12	12 12	20 20	12	
3	60	4	4 4.5	150 150	12	La válvula de salida del reactor se abrió constantemente por la tendencia a incrementarse la presión.
4	60	4	4 4	20 20	12	
5	20	12	12 12	147 147	12	Debido a la duración del experimento no se alcanzó la temperatura deseada.
6	20	12	12 12	20 20	12	
7	20	4	4 4	145 147	12	Por la duración del experimento no se alcanzó la temperatura deseada.

(Continúa)

NUMERO EXPERIMENTO	TIEMPO	PRESION DE ALIMENTACION	PRESION DE REACCION	TEMPERATURA DE REACCION	RELACION POR BAÑO	OBSERVACIONES
	Minutos	Kg/cm ²	Kg/cm ²	°C	mlAgua/gr muestra	
			Minima-Maxima	Minima-Maxima		
8	20	4	4 4	20 20	12	
9	60	12	12 12	150 153	2	
10	60	12	12 12	20 20	2	
11	60	4	4 5	149 152	2	Tendencia de la presión a incrementarse controlando por medio de la válvula de salida del reactor.
12	60	4	4 4	20 22	2	La temperatura tendió a incrementarse por lo que se controló aumentando agua a la chaqueta del reactor.
13	20	12	12 12	150 150	2	
14	20	12	12 12	20 22	2	Control de temperatura aumentando agua a la chaqueta del reactor.
15	20	4	4 4	150 150	2	

(Continúa)

NUMERO. DE EXPERIMENTO	TIEMPO	PRESION DE ALIMENTACION	PRESION DE REACCION	TEMPERATURA DE REACCION	RELACION POR BAÑO	OBSERVACIONES
	Minutos	Kg/cm ²	Kg/cm ²	°C	ml Agua/gr muestra	
			Minima-Maxima	Minima-Maxima		
16	20	4	4 4	19 23	2	Se controló la temperatura alimentando agua a la chaqueta del reactor.
17	40	8	8 8	84 85	7	
18	40	8	8 8	85 85	7	
19	40	8	8 8	187 190	7	Temperatura limite a capacidad maxima de la caldera.
20	40	8	8 8	20 20	7	Temperatura mínima lograda debido a lo limitado del equipo.
21	40	16	16 16	84 86	7	
22	40	0	ambiental	85 85	7	Experimento efectuado con el reactor abierto.
23	85	8	8 8	80 80	7	

(Continúa)

NUMERO DE EXPERIMENTO	TIEMPO	PRESION DE ALIMENTACION	PRESION DE REACCION	TEMPERATURA DE REACCION	RELACION POR BAÑO	OBSERVACIONES
	Minutos	Kg/cm ²	Kg/cm ²	°C	ml Agua/gr muestra	
		Minima-Maxima	Minima-Maxima	Minima-Maxima		
24		8	8 8	85 85	7	En el momento en que las condiciones de temperatura y presión se alcanzaron se detuvo el experimento.
25	40	8	8 8	85 85	17	
26	40	8	8 8	85 85	2	Esta relación de baño es la mínima posible ya que si es menor se tapan los difusores del gas.

Conociendo que los productos obtenidos por carbonatación de una lechada de hidroxidos de calcio y magnesio son carbonato de calcio insoluble y bicarbonato de magnesio en solución, para determinar los rendimientos de cada una de las pruebas se decidió cuantificar el magnesio, presentandose dos alternativas:

- a) Cuantificar el magnesio presente en la solución.
- b) Cuantificar el magnesio presente en los solidos.

La alternativa b) No se considero, debido a la posible contaminación por precipitación de carbonato de magnesio al lavar la torta, causando éstos resultados erróneos; por otro lado, la primera alternativa, efectuando un filtrado rápido de la mezcla, evitando así la precipitación de carbonato de magnesio, resultó ser la alternativa adecuada.

Para la determinación cuantitativa de magnesio se utilizó un espectrofotómetro de absorción atómica. La utilización de la absorción atómica presenta las siguientes ventajas sobre otros procedimientos analíticos:

- 1) Sensibilidad.- El metodo es de alta sensibilidad, logrando determinar - elementos en cantidades de partes por millón.
- 2) Exactitud y precisión.- Con la ayuda de curvas de calibración, se ob-- tiene una alta precisión y exactitud. La tarea de hacer las curvas de - calibración válidas, es mas fácil que en otros métodos analfticos, debi- do a que la señal de absorción está libre de interferencias.
- 3) Simplicidad.- El equipo utilizado es sencillo de operar.
- 4) Rapidez.- Se puede analizar un número considerable de muestras en corto- tiempo.

El equipo utilizado fue un espectrofotómetro de absorción atómica - modelo 303 con un lector digital de concentración DCRI marca Perkin-Elmer.

La curva de calibración para magnesio se obtiene de varias diluciones hechas a una solución patrón de 1 p.p.m.. Estas diluciones corresponden - a 0.2, 0.4, 0.6 p.p.m., debido a que la curva se comporta linealmente en el rango de concentración de 0 a 0.7 p.p.m.

La tabla siguiente muestra las lecturas de absorbancia obtenidas durante la calibración, y la gráfica correspondiente:

ABSORBANCIA	P.P.M.
X	Y
27	0.2
62	0.4
79	0.6

ANALISIS QUIMICO.

De cada prueba realizada, se extrajeron 500 ml de mezcla, se filtró - inmediatamente y del filtrado se tomó una alícuota de 10 ml, aforándose a - un litro. De esta solución se tomó una alícuota de 10 ml. volviéndose a - aforar a un litro. Con ésto, el rango de concentración de la solución se - encuentra entre 0 a 1 p.p.m., posteriormente se procedió a efectuar las lec - turas de absorbancia correspondientes en el espectrofotómetro de absorción - atómica, obteniéndose la concentración de magnesio mediante la curva de ca - libración.

Para el cálculo del carbonato de magnesio obtenido de cada prueba se hicieron las consideraciones siguientes:

1) 1 kg. de dolomita hidratada tiene 813 gr de hidroxidos de calcio y magne - sio y 187 gr de insolubles.

2) El análisis de la dolomita hidratada sin insolubles es el siguiente:

$Mg(OH)_2$: 41.20%

$Ca(OH)_2$: 52.28%

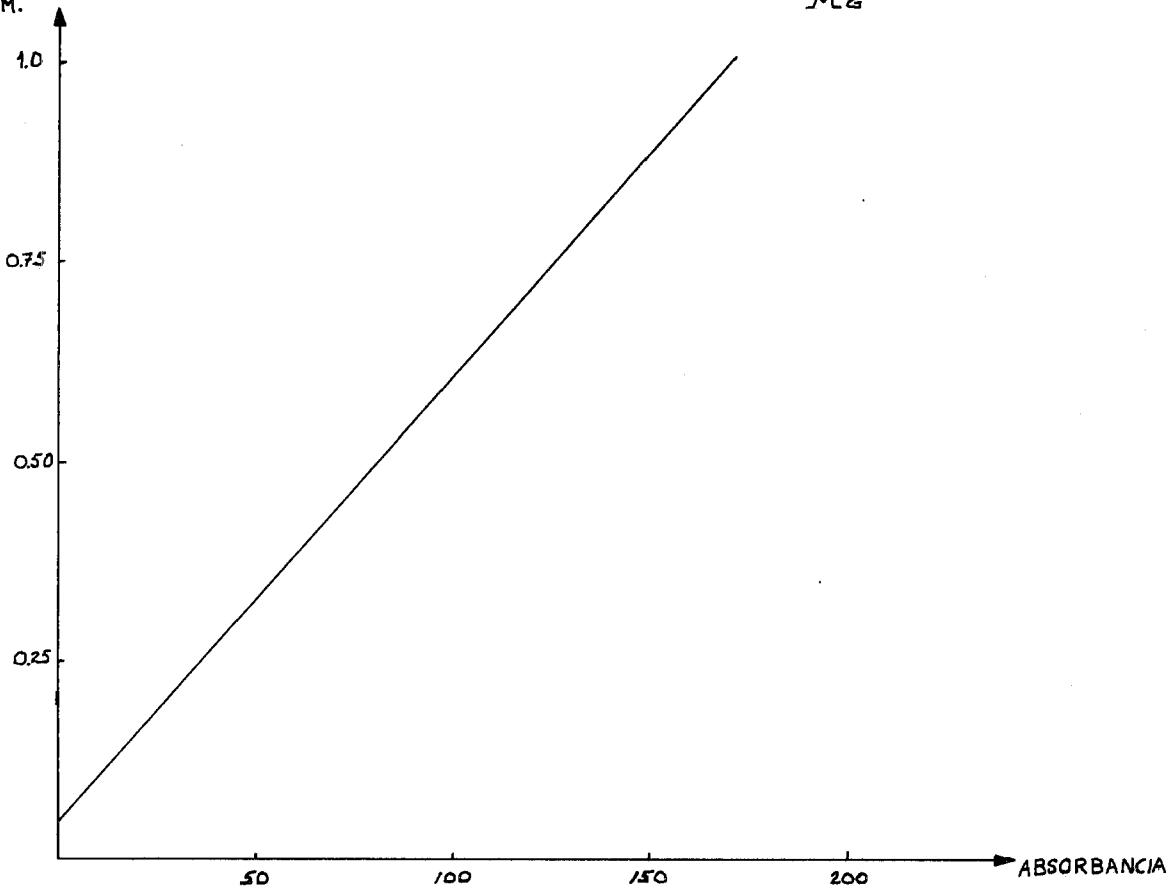
Por lo tanto en 813 gr de hidróxidos de magnesio y calcio hay:

$813 \text{ gr} \times 0.4120 = 334.93 \text{ gr de } Mg(OH)_2$

$813 \text{ gr} \times 0.5228 = 425.07 \text{ gr de } Ca(OH)_2$

CONCENTRACION
P.P.M.

CURVA DE CALIBRACION
MG



La cantidad en gr de magnesio es:

P. Molecular del Mg : 24.3 gr/gr mole

P. Molecular del Mg(OH) : 58.3 gr/gr mole

El % de magnesio en el hidroxido de magnesio es:

$$\frac{24.3}{58.3} \times 100 = 41.68\%$$

Por lo tanto en 334.93 gr de Mg (OH)₂ hay:

$$334.93 \times 0.4168 = 139.59 \text{ gr de magnesio.}$$

En base a lo anterior, 1 kilogramo de la dolomita hidratada tiene -
139.59 gr de magnesio.

- 2) La dilución hecha a la solución obtenida del experimento, es 1: 10000, -
entonces el valor de concentración y obtenido de la curva de calibra-
ción, se multiplica por 10000, dando la concentración de la solución ori-
ginal, a su vez este valor de concentración se multiplica por la rela-
ción de baño (Rb), resultando la cantidad en gr de magnesio que hay en -
la solución.

Teniendo entonces que el rendimiento de la reacción estará de acuer-
do a la ecuación:

$$\% \text{ Rendimiento} = \frac{Y \times 10000 \times Rb}{1000* \times 139.59} \times 100$$

(*) Constante de conversión de p.p.m. a gr/lt

La siguiente tabla muestra las lecturas de absorbancia, el valor - correspondiente de concentración y los rendimientos en por ciento utilizando la anterior ecuación:

TABLA IV

NUMERO DE EXPERIMENTO	LECTURA ABSORBANCIA	CONCENTRACION P.P.M.	RENDIMIENTO %
1	1	0.050	4.312
2	27	0.200	17.199
3	1	0.050	4.312
4	97	0.600	51.490
5	3	0.067	5.800
6	84	0.524	45.030
7	2	0.062	5.307
8	6	0.078	6.717
9	0	0	0
10	7	0.09	1.285
11	1	0.050	0.718
12	2	0.055	0.801
13	0	0	0
14	0	0	0
15	0	0	0
16	1	0.050	0.718
17	17	0.139	6.966
18	21	0.167	8.369
19	3	0.067	3.386
20	0	0	0
21	1	0.034	1.737
22	2	0.050	2.515
23	0	0	0.015
24	6	0.078	3.918
25	7	0.09	19.221
26	2	0.055	0.801

ANÁLISIS DE RESULTADOS.- El análisis de los resultados de un diseño experimental depende de la naturaleza de las variables. Estos son cuantitativas y por lo tanto el rendimiento o respuesta Y es una función de los valores de estas variables. Esto se puede escribir como:

$$Y_u = \phi(X_{1u}, X_{2u}, \dots, X_{ku}) + e_u$$

Donde $u = 1, 2, \dots, N$ representa las N observaciones o pruebas y X_{iu} representa el valor de la variable i -ava en la prueba u . La función ϕ es denominada la "superficie de respuesta". El residuo e_u mide el error experimental de la observación u . El conocimiento de la función ϕ da un completo compendio de los resultados del experimento y facilita predecir la respuesta para valores de X_{iu} que no fueron probados en la experimentación.

Cuando la forma matemática de ϕ no es conocida, esta función puede aproximarse satisfactoriamente, dentro de la región experimental, mediante un polinomio de las variables X_{iu} . Generalmente el polinomio es de primer o segundo grado. Por lo que los diseños se denominan diseños de primer orden y diseños de segundo orden respectivamente.

Mediante una computadora, se ensayaron varios modelos matemáticos, dentro de los cuales la siguiente ecuación mostró ser la más explicativa de la experimentación:

$$\ln Y_i = a + b X_{1i} + c X_{2i} + d X_{3i} + e X_{4i} + \epsilon \dots A$$

Donde:

i .- 1 a 26 (Número de Experimento).

Y .- Rendimiento (%).

X_1 .- Temperatura.

X_2 .- Presión.

X_3 .- Tiempo.

X_4 .- Relación de Baño.

a = Coeficiente de Regresión.

b = Coeficiente de Regresión.

c = Coeficiente de Regresión.

d = Coeficiente de Regresión.

e = Coeficiente de Regresión.

ϵ = Coeficiente de Error Experimental.

Las siguientes 8 hojas fueron obtenidas por medio de un programa de-computación de Regresión Múltiple Lineal aplicada a la ecuación anterior, -
obteniéndose los valores de los coeficientes de regresión de la ecuación (A)

REGRESION MULTIPLE POR ETAPAS

CARBONATACION BOLOMITA

14/NOV/79

ARCHIVO DATOS ORIGINALES: JJJ.DAT

NUM. OBSERVACIONES: 24

NUM. VARIABLES ORIGINALES: 5

DATOS REGRESION

NUM. VAR. INDEP. INICIALES 4

NUM. VAR. INDEP. TOTALES 4

DESIGNACION VARIABLES INDEPENDIENTES

X 1 = TEMP

X 2 = PRESION

X 3 = TIEMPO

X 4 = RELACION

Y= CONC.

MODELO CON CONCENTRACION LOGARITMICA

DBB	X 1	X 2	X 3	X 4	Y-OBSERVADA
1	20.000	2.565	60.000	12.000	2.845
2	150.000	2.565	60.000	12.000	1.461
3	150.000	1.609	60.000	12.000	1.461
4	20.000	1.609	60.000	12.000	3.941
5	150.000	2.565	20.000	12.000	1.758
6	20.000	2.565	20.000	12.000	3.807
7	150.000	1.609	20.000	12.000	1.669
8	20.000	1.609	20.000	12.000	1.905
9	150.000	2.565	60.000	2.000	-9.210
WARNING ME					
10	20.000	2.565	60.000	2.000	0.251
11	150.000	1.609	60.000	2.000	-0.331
WARNING ME					
12	20.000	1.609	60.000	2.000	-0.222
WARNING ME					
13	150.000	2.565	20.000	2.000	-9.210
WARNING ME					
14	20.000	2.565	20.000	2.000	-9.210
WARNING ME					
15	150.000	1.609	20.000	2.000	-9.210
WARNING ME					
16	20.000	1.609	20.000	2.000	-0.331
WARNING ME					
17	85.000	2.197	40.000	7.000	1.941
18	85.000	2.197	40.000	7.000	2.125
19	190.000	2.197	40.000	7.000	1.220
20	20.000	2.197	40.000	7.000	-3.058
WARNING ME					
21	85.000	2.833	40.000	7.000	0.546
22	85.000	0.000	40.000	7.000	0.922
23	85.000	2.197	80.000	7.000	-4.200
WARNING ME					
24	85.000	2.197	0.000	7.000	1.366
25	85.000	2.197	40.000	17.000	2.324

26 85.000 2.197 40.000 2.000 -0.00
WARNING NE

SUMAS

2250.00 53.81 1040.00 187.00 -15.66

PROMEDIOS

86.54 2.07 40.00 7.19 -0.60

NORMAS VECTORIALES

526.78 10.95 226.27 43.23 20.90

MAXIMOS

190.00 2.83 80.00 17.00 3.94

MINIMOS

PAGINA 2

20.00 0.00 0.00 2.00 -9.21

DESVIACIONES ESTANDAR INGRESADAS
WARNING NE

57.55 0.59 19.60 4.50 4.13

MATRIZ X'X CORREGIDA POR PROMEDIOS

X 1 8.2708E 04
X 2 5.1104E 00 8.6536E 00
X 3 0.0000E 00 -3.0000E-07 9.6000E 03
X 4 -7.692E 01 6.3879E-01 0.0000E 00 5.2404E 02
X 5 -1.248E 04 -9.461E 01 1.5778E 02 3.0898E 02 4.2734E 02

MATRIZ DE CORRELACIONES PARCIALES

X 1 1.00
X 2 0.01 1.00
X 3 0.00 -0.00 1.00
X 4 -0.00 0.01 0.00 1.00
X 5 -0.21 -0.14 0.08 0.65 1.00

MEMORIA LIBRE= 14152

MAX -Y. MIN -Y? 3.94

T? 2.0

-9.21

VALORES DE LA GRAFICAR

9.21 -7.24 11 -6.28778 -4.82667 -3.36556 -1.90444 -.443333 1.01778

2.47889 3.94

MODULO USAR -.46111

VALOR INFERIOR, MODULO A USAR? -10.15

FREDO FROM START

VALOR INFERIOR, MODULO A USAR? -10.15

COEFICIENTES REGRESION

B(0)? -1.88058

B(1)? -0.01495

B(2)? -1.12889

B(3)? -.443333

B(4)? .59077

B(1 1)? 0

B(1 2)? 0

B(1 3)? 0

B(1 4)? 0

B(2 2)? 0

B(2 3)? 0

B(2 4)? 0

B(3 3)? 0

B(3 4)? 0

B(4 4)? 0

1 B(0)=-1.88058 2 B(1)= -0.0150 3 B(2)= -1.1281 4 B(3)= -.4434

5 B(4)= 0.5908

6 B(1 1)= 0.00 7 B(1 2)= 0.00 8 B(1 3)= 0.00 9 B(1 4)= 0.00 X1

0 B(2 2)= 0.00 X11 B(2 3)= 0.00 X12 B(2 4)= 0.00 X13 B(3 3)= 0.00

X14 B(3 4)= 0.00 X15 B(4 4)= 0.00

CORREGIR NUM.(999 INVALIDA)? 999

SUPERFICIES DE RESPUESTA

CARBONATACION BOLOHITA

14/MAR/79

MODELO LOGARITMICO PARA CONCENTRACION

NOMBRES VARIABLES

X(1) TEMP X(2) PRESION X(3) TIEMPO X(4) RELACION

COEFICIENTES DE REGRESION

B(0)= -1.8806

B(1)= -0.0150 B(2)= -1.1281 B(3)= 0.0144 B(4)= 0.5908

B(1 1)= 0.000 B(1 2)= 0.000 B(1 3)= 0.000 B(1 4)= 0.000 B(2 2)= 0.000

B(2 3)= 0.000 B(2 4)= 0.000 B(3 3)= 0.000 B(3 4)= 0.000 B(4 4)= 0.000

ORDINALES VARIABLE EN EJE VERTICAL, EJE HORIZONTAL 4,3

VARIABLES GRAFICADAS

X(4)= RELACION VS X(3)= TIEMPO

VALOR CONSTANTE PARA X(1)-TEMP? 86.54

VALOR CONSTANTE PARA X(2)-PRESION? 2.07

VAR. NO GRAFICADAS NIVEL CTE.

X(1)= 86.540 ETEMP I X(2)= 2.070 EPRESION J

CLAVE RESPUESTA CONC.

(A)= -10.00 (B)= -8.50 (C)= -7.00 (D)= -5.50 (E)= -4.00

(F)= -2.50 (G)= -1.00 (H)= 0.50 (I)= 2.00 (J)= 3.50

ROUTINA FORMADORA RETICULA- 61 LINEAS

MODULO HORIZONTAL 2

MODULO VERTICAL .375

MARCA AREA SIGNIFICANCIA 10

50

TIEMPO

ANALISIS RESIDUAL

DBS	Y-DBS	Y-CALC	RESIDUO	-3	-2	-1	0	1	2	3
				I....I....I....I....I....I....I						
1	2.845	3.002	-0.1575	I....+....+....X....+....+....I						
2	1.461	1.059	0.4025	I....+....+....IX....+....+....I						
3	1.461	2.137	-0.6754	I....+....+....XI....+....+....I						
4	3.941	4.000	-0.1308	I....+....+....X....+....+....I						
5	1.750	0.401	1.3564	I....+....+....I..X..+....+....I						
6	3.807	2.345	1.4624	I....+....+....I..X..+....+....I						
7	1.669	1.479	0.1897	I....+....+....IX....+....+....I						
8	1.905	3.423	-1.5102	I....+....+....X..I....+....+....I						
WARNING NE										
9	-9.210	-4.049	-4.3615	I....+....X+....I....+....+....I						
10	0.251	-2.905	3.1561	I....+....+....I....X....+....I						
WARNING NE										
11	-0.331	-3.771	3.4396	I....+....+....I....+X....+....I						
WARNING NE										
12	-0.222	-1.027	1.6056	I....+....+....I..X..+....+....I						
WARNING NE										
13	-9.210	-5.596	-3.7041	I....+....X....I....+....+....I						
WARNING NE										
14	-9.210	-3.563	-5.6475	I....+X....+....I....+....+....I						
WARNING NE										
15	-9.210	-4.420	-4.7020	I....+..X.+....I....+....+....I						
WARNING NE										
16	-0.331	-2.405	2.1534	I....+....+....I....X+....+....I						
17	1.941	-0.837	2.7702	I....+....+....I....X....+....I						
18	2.125	-0.837	2.9617	I....+....+....I....X....+....I						
19	1.220	-2.407	3.6265	I....+....+....I....+X....+....I						
WARNING NE										
20	-3.058	0.135	-3.1922	I....+....X....I....+....+....I						
21	0.546	-1.555	2.1010	I....+....+....I....X+....+....I						
22	0.922	1.642	-0.7193	I....+....+....XI....+....+....I						
WARNING NE										
23	-4.200	-0.100	-4.0200	I....+....X+....I....+....+....I						
24	1.366	-1.495	2.8401	I....+....+....I....X....+....I						
25	2.324	5.071	-2.7461	I....+....+X....I....+....+....I						
WARNING NE										
26	-0.222	-3.791	3.5691	I....+....+....I....+X....+....I						
				I....I....I....I....I....I....I						
				-3	-2	-1	0	1	2	3

	SUM. CUADR.	GR. LD.	SC. MEDIO
BC. TOTAL	436.772065014	25	
CORRECC. PROM.	9.43511292304		
SC. TOT. CORR.	427.337752492		
REGRESION	214.459589314	4	
RESIDUAL	212.877663178	21	10.1370557094

***** ETAPA MUN. 4

VARIABLE ENTRANTE X 3 (TIEMPO)
 NIVEL F-ENTRADA 0.255822318978
 ERROR EST. Y-CALC 3.18387427349
 PORCIENTO EXPLICACION 50.1850323459
 TERMINO CONSTANTE -1.88057594428
 DETERMINANTE 0.999872065989
 GRADOS DE LIBERTAD 21

VAR DESIGNACION	COEF.REGRESION	ERR.ESTANDARD	SIGNF.-T	COEF. CIFRADO
X 1 TEMP	-0.01495	0.01167	-1.351	-0.29000
X 2 PRESION	-1.12809	1.08239	-1.042	-0.16053
X 3 TIEMPO	0.01644	0.03250	0.806	0.07790
X 4 RELACION	0.59077	0.13969	4.247	0.65421

MEMORIA LIBRE= 14525

Utilizando la ecuación (A) se puede observar las respuestas \underline{y} (rendimiento), dentro de un area experimental, manteniendo constantes 2 variables, y dando los valores minima y máximo a las 2 variables restantes. La gráfica I presenta una superficie de respuesta obtenida a presión y temperatura constantes de 8 kg/cm² y 86.5°C respectivamente, con un intervalo de tiempo de 0 a 80 minutos y un rango de relación de baño de 2 a 17 ml de H₂O/gr de muestra.

Dando diferentes valores a la respuesta \underline{Y} se obtiene una serie de líneas dentro del área experimental. En la gráfica II se observa una tendencia de aumento del rendimiento \underline{Y} , al incrementarse el tiempo y la relación de baño.

La superficie de respuesta de la gráfica corresponde a un tiempo y presión constantes de 40 minutos y 4 kg/cm² respectivamente, en un rango de temperatura de 20 a 190°C y una relación de baño de 2 a 17 ml H₂O/gr muestra. Se observa que al disminuir la temperatura a una determinada relación de baño, se incrementa el rendimiento \underline{Y} .

De lo anterior se puede resumir lo siguiente:

- 1) Al incrementarse el tiempo de reacción a una determinada relación de baño, mejoro el rendimiento \underline{Y} .
- 2) Aumentando la relación de baño a una temperatura dada, el rendimiento es mayor.

- 3) Conforme aumenta la presión, disminuye el rendimiento.
- 4) Aumentando la temperatura, el rendimiento de la reacción decrece.

De acuerdo a estas consideraciones, y utilizando las tablas IV y V - se observa que el experimento número 4 con un rendimiento de 51.49%, mayor a los obtenidos en el resto de las pruebas, es el mas favorable para la obtención del carbonato de magnesio, ya que las variables de operación de esta prueba se ajustan a las tendencias anteriores.

Con la finalidad de aumentar el rendimiento de la reacción, se elaboró un segundo Diseño de Experimentos, teniendo como Centro Experimental los valores de las variables de la prueba número 4 del primer diseño. Se mantuvo constante la temperatura a 20°C, considerando que al aumentar la temperatura, el rendimiento de la reacción disminuye, modificando los valores de la presión, tiempo y relación de baño en cada prueba. Siguiendo los mismos lineamientos utilizados para el primer Diseño Experimental, el número de pruebas del segundo Diseño es de 16, ocho de ellos corresponden al número de combinaciones de dos niveles y tres variables, dos experimentos son los Centros Experimentales y las ocho pruebas restantes son los puntos estrella.

La combinación adecuada de las variables con sus niveles menor y mayor se observa en la tabla VI.

TABLA VI

NUMERO DE PRUEBA	VARIABLE		
	P	θ	R
1	+1	+1	+1
2	-1	+1	+1
3	+1	-1	+1
4	-1	-1	+1
5	+1	+1	-1
6	-1	+1	-1
7	+1	-1	-1
8	-1	-1	-1
9	0	0	0
10	0	0	0
11	+ α	0	0
12	- α	0	0
13	0	+ α	0
14	0	- α	0
15	0	0	+ α
16	0	0	- α

Los valores correspondientes al arreglo de la tabla VI se observan - en la tabla VII y VIII.

TABLA VII

Variable	Codigo	Unidades	Máximo	Superior	Media	Inferior	Mínimo	U.E.
Presión	P	Kg/cm ²	6	5	4	3	0	1
Tiempo	θ	minutos	120	90	60	30	0	30
Relación de Baño	R	$\frac{\text{ml H}_2\text{O}}{\text{gr muestra}}$	18	16	13	10	0	3

TABLA VIII

NUMERO DE EXPERIMENTO	VARIABLE		
	P	θ	R
1'	5	90	16
2'	3	90	16
3'	5	30	16
4'	3	30	16
5'	5	90	10
6'	3	90	10
7'	5	30	10
8'	3	30	10
9'	4	60	13
10'	4	60	13
11'	5.7	60	13
12'	2.3	60	13
13'	4	110.4	13
14'	4	9.6	13
15'	4	60	18
16'	4	60	8

En este segundo Diseño Experimental los datos reales de cada prueba fueron los mismos a los mostrados en la tabla VIII, ya que las variables fueron fáciles de controlar, considerando que la temperatura se mantuvo constante, y los valores de la presión no fueron mayores a 6 kg/cm².

Bajo el mismo procedimiento de calculo empleado en la primera serie experimental, se determinó el rendimiento de cada una de las pruebas.

La tabla IX muestra el resumen de los resultados obtenidos.

TABLA IX

NUMERO DE EXPERIMENTO	LECTURA ABSORBANCIA	CONCENTRACION P.P.M.	RENDIMIENTO %
1'	80	0.505	57.89
2'	36	0.249	28.54
3'	6	0.074	8.48
4'	10	0.115	13.21
5'	7	0.085	6.11
6'	67	0.427	30.57
7'	32	0.227	16.31
8'	35	0.248	17.83
9'	114	0.704	65.58
10'	110	0.686	63.97
11'	108	0.675	62.93
12'	105	0.640	59.62
13'	115	0.711	66.25
14'	23	0.185	17.22
15'	77	0.498	64.21
16'	130	0.782	44.84

Analizando los rendimientos de las pruebas del segundo Diseño Experimental, se nota que el rendimiento de la reacción es favorecido si la relación de baño aumenta, o se incrementa el tiempo, o bien que la presión no alcance valores mayores a 6 kg/cm^2 .

Comparando los rendimientos del experimento número 4 del primer Diseño, con los obtenidos en las pruebas 9' y 10' (Centros Experimentales) del segundo Diseño Experimental se observa un notable incremento en el rendimiento. Los valores de las variables son los mismos a excepción de la relación de baño cuyo valor aumentó. Sin embargo la prueba 15' con una Rb-mayor no mostró un incremento notable en el rendimiento, indicando con esto un límite en la influencia de la Relación de Baño.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Del Desarrollo Experimental efectuado para la obtención de carbonato de magnesio mediante la reacción de carbonatación de una lechada de hidróxidos de calcio y magnesio preparados a partir de dolomita calcinada, se concluye que las condiciones experimentales más favorables para alcanzar un rendimiento de 65.28% como máximo, son las siguientes:

Presión: 4 kg/cm²

Temperatura: 20°C

Tiempo de Reacción: 60 minutos.

Relación líquidos-sólidos: 13 ml de agua/gr de muestra.

Se realizaron algunas pruebas fuera de Diseño Experimental con los mismos valores de las variables que mostraron los mejores rendimientos, agitando manualmente el reactor vigorosamente durante el tiempo de reacción. El efecto de esta agitación un tanto empírica incrementó notablemente los rendimientos de la reacción. Por ejemplo, el experimento 9' con un rendimiento de 65.28%, al repetirlo agitando el reactor durante los 60 minutos que dura esta prueba el rendimiento llegó al 82.36%, por lo que se recomienda estudiar de una manera exhaustiva la influencia de la agitación en esta reacción, ya que en este trabajo no pudo ser cuantificada dadas las limitaciones del equipo en el cual se desarrolló la experimentación.

Los resultados obtenidos son representativos como lo demuestran los experimentos 9' y 10', ambos con las mismas condiciones. Finalmente estos resultados se consideran satisfactorios y son recomendables para efectuar

un estudio a nivel planta piloto, como antecedente a una posible obtención de Carbonato de Magnesio a escala industrial, utilizando dolomita como materia prima, aprovechando, de esta manera los yacimientos existentes de este mineral en el país.

- 6.- Mineral Facts and problems.
U.S. Bureau of Mines
1970.
- 7.- Industrial Minerals and Rocks.
The American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers.
1960.
- 8.- A.F. TAGGART.
Handbook of Mineral Dressing.
John Wiley And Sons Inc.
1945.
- 9.- González Reyna Jenaro.
Riqueza Minera y Yacimientos Minerales de México.
Banco de México.
3ª Edición 1956.
- 10.- Cochran W.G. Cox G.M.
Experimental Designs.
Wiley International.
2ª Edición 1976.
- 11.- Fisher, R.A.
The Design of Experiments.
Oliver and Boyd, Edinburgh.
4ª Edición 1947.

12.- W. Robinson James.

Atomic Absortion Spectroscopy.

Marcel Dekker Inc. N.Y.

1966.

13.- Perry Robert H.

Chemical Engineer's HanoBook.

Mc Graw-Hill Book Company.

5ª Edición.

1973.

14.- Analytical Methods for Atomic Absortion.

Spectrophotometry.

Perkin-Elmer.

1973.