



6
24

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



**EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA**

**COMPORTAMIENTO DE IMPUREZAS EN LA
PRECIPITACION DE HIDROXIDO DE MAGNESIO
A PARTIR DE UNA DOLOMITA**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO METALURGICO
P R E S E N T A :
CARLOS ARTURO CRUZ BECERRA

MEXICO, D.F.

1988

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

I N D I C E

| | |
|---|----|
| INTRODUCCION | 1 |
| RESUMEN | 3 |
| I. REVISION BIBLIOGRAFICA | 5 |
| I.1 Caracterización mineralógica de la dolomita. | 5 |
| I.2 Cinética de las reacciones de precipitación | 7 |
| I.3 Influencia de las variables de proceso | 17 |
| I.3.1 Tamaño de partícula. | 19 |
| I.3.2 Tiempo de residencia | 22 |
| I.3.3 Temperatura. | 24 |
| I.3.4 Solubilidad y precipitación de hidróxidos. | 26 |
| I.3.5 Agitación. | 30 |
| I.3.6 Comportamiento de impurezas. | 32 |
| I.4 Análisis termogravimétrico (TGA) | 35 |
| I.4.1 Análisis termogravimétrico de una dolomita | 39 |
| I.5 Propiedades y usos industriales del hidróxido de magnesio y del óxido de magnesio. | 41 |

| | | |
|-------|--|-----|
| II. | DESARROLLO EXPERIMENTAL. | .45 |
| II.1 | Descripción del método y equipo. | .45 |
| II.2 | Diagrama de flujo. | .56 |
| II.3 | Establecimiento de las variables de operación. .57 | |
| III. | CALCULOS Y RESULTADOS. | .65 |
| III.1 | Análisis de los productos. | .65 |
| III.2 | Balances de materia. | .69 |
| III.3 | Cálculo de variables cinéticas | .73 |
| IV. | ANALISIS DE RESULTADOS | .76 |
| V. | CONCLUSIONES | .82 |
| VI. | RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS FUTUROS. | .84 |
| | APENDICE | .88 |
| | BIBLIOGRAFIA | .97 |

INTRODUCCION

La necesidad de obtener productos químicos comerciales de alta pureza utilizando como materia minerales de baja ley o bien con un alto contenido de impurezas, requiere de la búsqueda continua del mejoramiento de los métodos de concentración, extracción y recuperación existentes en el área de Procesamiento de Minerales y específicamente en el Área de Metalurgia Extractiva, teniendo como principal objetivo reducir en gran medida los costos de operación y producción, así como también, optimizar el aprovechamiento de los recursos naturales con los que se cuenta mediante un aumento en la producción con las restricciones de pureza requeridas.

Por lo anterior el presente trabajo fue realizado tratando de encontrar una alternativa en el proceso de precipitación de hidróxido de magnesio $[Mg(OH)_2]$ de una dolomita $[(Ca,Mg)(CO_3)_2]$, empleando agua de mar como medio de separación del calcio y magnesio contenido en el mineral además de conocer el comportamiento de las impurezas contenidas en el mineral durante la reacción de precipitación.

En este estudio se presentan las condiciones óptimas de operación obtenidas durante los ensayos experimentales, para minimizar la interferencia de las impurezas provenientes de la

dolomita (óxido de calcio y sílice principalmente), al variar parámetros tales como: tamaño de partícula, tiempo de residencia, velocidad de agitación, temperatura y adición de floculante; buscando con ésto un mejor precipitado de hidróxido de magnesio que permitiera obtener como producto final un óxido de magnesio [MgO] aceptable en procesos posteriores en los que sea requerido con alta pureza, además de tener como objetivo la realización de un balance de materia que permita conocer el contenido porcentual de los elementos en cada una de las corrientes del proceso y en particular en el precipitado.

Existen otros métodos de producción de óxido de magnesio, principalmente los correspondientes a la reducción directa de minerales de magnesio con fuertes agentes reductores, tales como carbono, silicio, etc., pero el que aquí se presenta fue escogido por ser una vía alterna en la obtención de óxido de magnesio, ya que nuestro país cuenta con grandes yacimientos de dolomita que pueden ser explotados al máximo, para reducir de esta manera, la importación actual y lograr así una autosuficiencia productiva.

RESUMEN

Para realizar el presente trabajo, se efectuaron diversas pruebas para determinar los valores óptimos de las variables de operación, con el fin de obtener los resultados perseguidos. Las pruebas siguieron una secuencia que permitiera mantener constantes los demás parámetros al variar uno de ellos, permitiendo con ésto un efecto del mismo sobre la calidad del producto. Este procedimiento fue repetido para todo el conjunto de variables que se tenían, hasta lograr definir los valores óptimos de los parámetros de proceso. De acuerdo con ésto:

1. A la dolomita seleccionada para este estudio, se le calcinó a una temperatura de 1200°C durante un tiempo de 2 horas.

2. Se determinó el efecto del tamaño de partícula, tiempo de residencia, velocidad de agitación, temperatura y adición de floculante, sobre la precipitación del hidróxido de magnesio en el agua de mar, lográndose fijar las variables anteriores en un valor adecuado para cada una de ellas, buscando al mismo tiempo la menor interferencia de las impurezas del mineral.

3. Se realizaron análisis volumétricos para cada uno de los filtrados resultantes de las pruebas mencionadas, con la

finalidad de conocer el contenido de calcio y magnesio.

4. A los sólidos secos resultado de la filtración, que era el hidróxido de magnesio, se le calcinó a 500°C durante 2 horas para obtener como producto final óxido de magnesio. Posteriormente se le realizó tanto un análisis químico cualitativo como cuantitativo mediante absorción atómica y haciendo uso también de un microscopio electrónico de barrido (microsonda) para determinar composición porcentual de los componentes.

5. Finalmente, se realizó un balance de materia para conocer el contenido en porciento de elementos y compuestos en cada una de las corrientes principales del proceso de precipitación.

CAPITULO I

REVISION BIBLIOGRAFICA

I.1 Caracterización mineralógica de la dolomita

La dolomita es un mineral de origen sedimentario que en forma natural presenta las siguientes características o propiedades: Fórmula, $(CaCO_3.MgCO_3)$ o $(Ca,Mg)(CO_3)_2$. Fractura subconcoidea. Quebradizo. Dureza (Mohs), $H=3.5-4.0$. Gravedad específica, $2.8-2.9$. Lustre vítreo, a veces perlino en algunas variedades. Color blanco, rojizo o blanco verdoso; también rojo rosado. Transparente a translúcido (ref. 4).

Algunas variedades de dolomita pueden ser precipitadas directamente del agua de mar, siendo la mayoría de ellas el resultado de la alteración de sedimentos o rocas de carbonato de calcio por salmueras hipersalinas.

Las aguas del mar y lagos salados contienen varias sales en solución; cuando esas sales se concentran por evaporación, dan origen al depósito de ciertos minerales. Cuando dichas aguas se evaporan, las sales contenidas en éstas o ciertas combinaciones de las mismas cristalizan de la solución en un cierto orden.

En general, el orden normal de cristalización es el siguiente: carbonatos de cal y magnesia, sulfato de calcio, cloruro de sodio, cloruro y sulfato de magnesio, cloruro de potasio, etc.

Los factores de concentración, temperatura y proporciones de los distintos constituyentes en la solución, controlan el carácter de los minerales formados, sus cantidades relativas, el orden de deposición, etc.

Las rocas de la corteza terrestre tienen muchas fracturas en su interior. Por debajo de cierta profundidad, estas fracturas están llenas en gran parte de agua; conociéndose éstas comúnmente como aguas subterráneas. El agua subterránea circula lentamente a través de las rocas por medio de las fracturas. Durante una gran parte de su trayectoria, el agua debe existir a una temperatura y presión altas, y en estas condiciones, viene a ser un disolvente fuerte y un agente químico activo.

A su paso a través de las rocas, el agua disuelve sus constituyentes más solubles, y cuando finalmente entra a las fisuras más grandes y comienza a subir, lleva cantidades considerables de material disuelto, llegando lentamente a regiones de menor presión y temperatura. Bajo estas condiciones

el agua no puede retener todos sus constituyentes minerales en solución, y varios de ellos, al alcanzarse los puntos de saturación, empiezan a cristalizar y se depositan en las paredes de una fisura. Con el tiempo ésta puede llenarse de pared a pared formando lo que se conoce como una veta mineral.

El contenido mineral de las vetas depende principalmente de la composición química de las aguas, de las que se han cristalizado sus minerales.

En nuestro país, los depósitos más considerables de dolomita con alto contenido de magnesio se encuentran localizados en los estados de Guerrero y Coahuila, mientras que en casi todos los demás estados de la República Mexicana, se pueden encontrar yacimientos de caliza dolomítica. (Apéndice Fig. 1)

En la tabla I.1, se presenta una clasificación de minerales de acuerdo a la temperatura de formación.

Existe además una clasificación de las rocas carbonatadas, de acuerdo a las cantidades de calcita, dolomita y materiales no carbonatados (Apéndice, Fig. 2; ref. 4).

- I) Minerales de Baja Temperatura (50°-150 °C)
- a) Minerales de Mena:
- Pirita
 - Marcasita
 - Estibina
 - Cinabrio
- b) Minerales de Ganga:
- Cuarzo
 - Calcita
 - Opalo
 - Fluorita
- II) Minerales de Temperatura Intermedia (150°-300 °C)
- a) Minerales de Mena:
- Oro
 - Galena
 - Esfalerita
 - Pirita
 - Calcopirita
 - Bornita
 - Arsenopirita
- b) Minerales de Ganga:
- Cuarzo
 - Calcita
 - Dolomita
 - Siderita
 - Barita
- III) Minerales de Alta Temperatura (300°-500 °C)
- Oro
 - Molibdenita
 - Casiterita
 - Wolframita
 - Magnetita
 - Ilmenita
 - Varias Micas
 - Granate
 - Topacio
 - Apatita, etc.

TABLA 1.1

Clasificación de Minerales de Acuerdo a la Temperatura de Formación. (Ref. 4)

I.2 Cinética de las reacciones de precipitación

Todas aquellas reacciones en las que tienen lugar más de una fase, son heterogéneas. Una reacción heterogénea se caracteriza por tener una interfase entre los reactivos. Por ejemplo para una reacción líquido-líquido, la interfase viene a ser una superficie de contacto entre dos líquidos inmiscibles. Todas las reacciones heterogéneas, caen en cinco categorías de acuerdo a la naturaleza de la interfase, éstas son:

- a) sólido-gas
- b) sólido-líquido
- c) sólido-sólido
- d) líquido-gas
- e) líquido-líquido

En las reacciones heterogéneas en las cuales las moléculas reaccionantes pasan de una fase a otra, la velocidad de transferencia depende considerablemente del área superficial de la interfase, por lo que es obvio que, en partículas sólidas, las partículas finas reaccionan más rápidamente que las gruesas debido al área superficial de las primeras, es decir, la relación área/volumen es mayor en las partículas finas que en las gruesas.

Cuando un sólido es disuelto en una solución acuosa ocurren dos procesos distintos:

1) se realiza trabajo en contra de las fuerzas electrostáticas de tal forma que los iones tienden a unirse en el cristal.

2) Los iones al unirse con las moléculas de agua forman iones hidratados, esta formación de iones hidratados es debida a la naturaleza polar de las moléculas de agua, y el número de moléculas de agua que están asociadas con un ion depende del tamaño y carga de ese ion.

Los estudios de la disolución de sólidos en agua dan como resultado el comportamiento cinético expresado en la siguiente relación:

$$\frac{dC}{dt} = k (C_s - C) \quad (1)$$

donde:

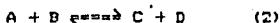
C = concentración del soluto al tiempo t

C_s = solubilidad del compuesto en agua a la temp. exp.

k = constante de velocidad

dC/dt = variación de la conc. con el tiempo

Considerando la reacción:



La velocidad de la reacción de formación de productos será:

$$V = k [A] [B] \quad (3)$$

Mientras que la velocidad de la reacción opuesta estará dada por:

$$V' = k' [C] [D] \quad (4)$$

en donde $[A]$, $[B]$, $[C]$ y $[D]$ representan las concentraciones de A, B, C y D respectivamente; k y k' las constantes de velocidad. En el equilibrio, las dos velocidades son iguales por lo que:

$$k [A] [B] = k' [C] [D] \quad (5)$$

por lo tanto:

$$\frac{[C][D]}{[A][B]} = \frac{k}{k'} = K \quad (6)$$

en donde K es la constante de equilibrio de la reacción.

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (7)$$

La anterior conocida como la ecuación de van't Hoff está basada en el hecho de que se puede expresar en dos partes, una para la reacción de formación de [C] y [D] y otra para la reacción en sentido opuesto:

$$\frac{d \ln k/k'}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (8)$$

$$\frac{d \ln k}{dT} - \frac{d \ln k'}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (9)$$

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2} + I \quad (10)$$

$$\frac{d \ln k'}{dT} = \frac{E'}{RT^2} + I \quad (11)$$

donde $E' - E = E_a$ o sea la energía de activación de la reacción, e I es una constante. En forma integrada las ecuaciones (10) y (11) quedan:

$$\ln k = - \frac{E}{RT} + \text{cte.} \quad (12)$$

$$\ln k' = - \frac{E'}{RT} + \text{cte.} \quad (13)$$

$$k = A \exp (-E_a/RT) \quad (14)$$

en donde:

k = Constante de velocidad de la reacción

A = Factor de frecuencia

E_a = Energía de activación (cal/gmol)

R = Constante universal de los gases (1.9872 cal/gmol K)

T = Temperatura absoluta (K)

$$\log k = - [a * (1/T)] + b \quad (15)$$

Ea

$$a = \frac{Ea}{2.303R} \quad (16)$$

2.303R

Para la ecuación (13), Arrhenius encontró que una gráfica de $\log k$ versus el recíproco de la temperatura absoluta ($1/T$), resultaba una línea recta del tipo de la ecuación (15), y cuya pendiente depende del valor de la energía de activación y la constante de los gases (ec. 16). Además esta ecuación (14), nos permite conocer el efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción, y más aun determinar si el proceso cinético está controlado difusional o químicamente.

Un proceso controlado difusionalmente, depende ligeramente de la temperatura, no así uno controlado químicamente para el cual la dependencia con la temperatura es notable. El tipo de control puede determinarse si se conoce el valor de la energía de activación (Ea) de la reacción, en base a los siguientes valores (ref. 8,9):

$1 \text{ kcal/gmol} < E_a < 3 \text{ kcal/gmol}$ (Control Difusional)

$5 \text{ kcal/gmol} < E_a < 8 \text{ kcal/gmol}$ (Control Intermedio)

$E_a > 10 \text{ kcal/gmol}$ (Control Químico)

El mecanismo de control en una reacción sólido-líquido, puede cambiarse de control difusional a químico, mediante el incremento de la concentración del reactivo en fase líquida. Esto se puede explicar en virtud de que un reactivo de baja concentración tendrá una menor energía de activación que aquél con una concentración mayor, con una mayor energía de activación y en el que la velocidad de difusión será superior.

En un sólido en contacto con un líquido, el primero se cubre con una pequeña película del segundo por lo que los reactivos tienden a difundir antes de alcanzar la interfase para reaccionar. Esta película de líquido es llamada "Capa límite de Nernst" y tiene un espesor de aproximadamente 0.03 mm. La existencia de esta capa se debe principalmente a dos factores:

1) La adhesión del líquido a la superficie (en flujos laminares, el líquido adherente tiene velocidad cero).

2) La viscosidad del líquido.

Durante la interacción entre un sólido y un líquido, tienen

lugar las siguientes etapas elementales:

- a) Difusión de los reactivos a la interfase**
- b) Adsorción en la interfase**
- c) Reacción en la interfase**
- d) Desorción de los productos**
- e) Difusión de los productos desde la interfase.**

1.3 Influencia de las variables del proceso de precipitación de $Mg(OH)_2$

Durante la separación y/o extracción del producto de una reacción química mediante un proceso experimental, existe una relación estrecha entre un cierto grupo de variables que van a controlar el proceso y las características físicas y químicas (pureza) del producto final. Tales parámetros denominados variables de operación o de proceso van a influir considerablemente y al final, dependiendo del valor establecido para cada una de ellas durante una corrida experimental, se obtendrá un producto con características diferentes.

Es por lo anterior, que es necesario fijar el valor adecuado que permita obtener los valores óptimos deseados. Para el caso de la precipitación de hidróxido de magnesio, las variables de proceso consideradas como las de mayor importancia y por ende determinantes de las características del precipitado son:

- a) Tamaño de partícula
- b) Tiempo de residencia
- c) Agitación
- d) Temperatura
- e) Impurezas
- f) Solubilidad

Aunque si bien existen algunas otras variables que se requieren que tengan un valor dentro de un intervalo, éstas no son determinantes de las características del producto final, tal es el caso del pH, que para la precipitación del $Mg(OH)_2$, se requiere que sea completamente alcalino ($10 < pH < 11$).

1.3.1 Tamaño de partícula

La determinación del tamaño de partícula es de gran importancia para poder determinar el grado de liberación de los valores y la ganga del mineral durante la etapa de conminución. Además, durante la etapa de separación, el análisis del tamaño de partícula se utiliza para establecer el tamaño óptimo de alimentación al proceso que se esté realizando, ésto con la finalidad de lograr un máximo de eficiencia y determinar el intervalo de tamaños en los cuales se presentan algunas pérdidas en la operación de la planta y de ser posible que éstas sean reducidas.

Para realizar este análisis de partícula, se requiere que los métodos utilizados sean precisos y repetitivos, pues ésto representa que los cambios que tengan que hacerse durante la operación de la planta, puedan ser confiablemente simulados a nivel laboratorio. Esto implica que el material ensayado en éste último sea representativo del total disponible para el procesamiento, y de esta manera, obtener datos cuantitativos de la distribución de tamaños de las partículas del material.

Existen varios métodos para la determinación de tamaño de partícula (Tabla I.2), pero de ellos el más utilizado por su eficacia y sencillez es el conocido como análisis de cribas.

Este método consiste en hacer pasar mediante agitación mecánica (para facilitar la exposición de las partículas a las aberturas), una cantidad conocida de la muestra a analizar a través de mallas cada vez más finas; pesando la cantidad atrapada o recolectada en cada una de ellas para obtener el porcentaje en peso en cada fracción de tamaño. Este procedimiento puede ser realizado tanto con el material húmedo como en seco.

La eficiencia de este proceso estará en función de la cantidad de material colocado en las mallas así como también, el tipo de movimiento impartido a las mismas y del tiempo.

ALGUNOS METODOS DE ANALISIS DE TAMAÑO DE PARTICULA

| Método | Intervalo Aproximado Util (micras)* |
|----------------------------|--|
| Análisis de Cribas | 100 000 - 10 |
| Elutriación | 40 - 5 |
| Microscopía (Óptica) | 50 - 0.25 |
| Sedimentación (Gravedad) | 40 - 1 |
| Sedimentación (Centrífuga) | 5 - 0.05 |
| Microscopía Electrónica | 1 - 0.005 |

* 1 micra = 10^{-6} m

Ref. 16

TABLA 1.2

1.3.2 Tiempo de residencia

En una reacción sólido-líquido y específicamente en la reacción de precipitación de hidróxido de magnesio de la dolomita en agua de mar, es de especial interés conocer el tiempo adecuado para el cual se obtendrá un precipitado con mejores características. Esto con la finalidad de lograr reducir la interferencia de las impurezas tales como SiO_2 , CaO , R_2O_3 , contenidas en el mineral y de esta manera, lograr un precipitado con la mayor pureza posible.

Para esto, es necesario realizar pruebas que determinen el tiempo idóneo de permanencia en el reactor, pues en un tiempo pequeño puede suceder que la precipitación no sea completa, aunque también por otro lado, un tiempo de permanencia demasiado grande puede ser innecesario, ya que para un tiempo menor a este último la precipitación pudo haber concluido y ser completa.

Para lograr determinar el tiempo de permanencia más adecuado, se realizan ensayos experimentales a diferentes valores con una misma cantidad de muestra y manteniendo constantes todas las demás variables existentes. La información que se obtenga es muy valiosa, pues nos proporcionan datos cinéticos que nos permiten calcular entre otros, el orden de reacción, la

constante de velocidad y la energía de activación de nuestra reacción, esta última a su vez nos permite conocer si la reacción está controlada mediante un mecanismo difusional, químico o mixto.

1.3.3 Temperatura

El efecto de la temperatura sobre la solubilidad de un sólido en agua, está dado por la ecuación de van't Hoff:

$$\log \frac{S_2}{S_1} = \frac{\Delta H}{2.303R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \quad (17)$$

donde:

S_1 = Solubilidad a la temperatura T_1 (K)

S_2 = Solubilidad a la temperatura T_2 (K)

ΔH = Calor latente de disolución.

Consecuentemente, de acuerdo al principio de LeChatelier-Braun, la solubilidad aumenta si la temperatura aumenta, siempre que el proceso es endotérmico, por el contrario, ésta disminuye al aumentar la temperatura en un proceso exotérmico.

La solubilidad de la mayoría de las sales en agua aumenta con un aumento en la temperatura en el intervalo de 120-150 °C, y

disminuirá con un incremento posterior de la misma, lo que trae como consecuencia una precipitación.

I.3.4 Solubilidad y precipitación de hidróxidos

La formación y evolución de los precipitados hacia un equilibrio estable sólo en raras ocasiones se presenta como un proceso instantáneo; por lo que resulta necesario estudiar este fenómeno en función del tiempo.

El primer paso en la precipitación es la formación de partículas diminutas de precipitado, denominadas núcleos. El proceso de formación de estas partículas se denomina nucleación. Después de ésta, se lleva a cabo el crecimiento de las partículas en tres dimensiones, de tal forma que estos núcleos pasan a formar partículas de precipitado macroscópicas.

Después de mezclados los agentes precipitantes en la solución, hay un período de inducción antes de que ocurra la nucleación. Este período varía según el precipitado. Sin embargo, en la mayoría de los casos la nucleación ocurre en forma espontánea, casi tan pronto como son mezclados los agentes precipitantes. Los cationes y los aniones en solución chocan con las partículas pequeñas y se adhieren a su superficie por enlaces químicos, formando así una red cristalina tridimensional. Los precipitados siempre tienen algunos iones adsorbidos en su superficie; dependiendo de cual se encuentre en exceso, el catión o el anión de la red

cristalina se adsorberá durante la precipitación (ref. 6). Esto es, la precipitación comienza por la formación de germen cristalinos constituidos por la asociación de algunos iones, estos germen aumentan de tamaño por fijación (adsorción) de nuevos iones, es decir, el cristal crece.

Cuanto más concentrada es la disolución y menos soluble el compuesto, más numerosos son los germen formados en un tiempo dado.

La superficie, y aun el interior de los cristales, son asiento de un intercambio incesante con los iones de la disolución. Mientras no se alcance el equilibrio, la cantidad de iones que se fijan sobre el cristal es mayor que la de los que se separan de él. Este intercambio tiende finalmente al equilibrio entre el cristal perfecto y la disolución saturada. En particular, cada ion perfectamente colocado en la red del cristal tiene más tendencia a intercambiarse que otro, es más activo y su solubilidad es mayor. La consecuencia es que poco a poco el cristal se perfecciona y su solubilidad disminuye. Los cristales pequeños tienen puntos más numerosos (aristas, ángulos) y más activos; son más activos que los grandes; se disuelven rápidamente y finalmente, el tamaño de los cristales aumenta con el tiempo.

Los precipitados amorfos presentan, pues, tendencia a transformarse en precipitados cristalinos, los cristales imperfectos se perfeccionan, crecen y la solubilidad disminuye.

La variación de la solubilidad al aumentar considerablemente el tamaño de los cristales es muy pequeña (Apéndice Fig. 3, ref. 6). Esto tiene lugar, para cristales de 1 a 2 micras de diámetro. Por el contrario, la solubilidad varía muy rápidamente para los cristales muy pequeños.

Cuando los compuestos son muy poco solubles, o cuando los cristales son grandes o perfectos los intercambios son lentos y los cristales crecen de forma infinitamente lenta.

Un gran número de hidróxidos son muy poco solubles, especialmente los que corresponden a un grado de oxidación elevado. Aun los hidróxidos de grado de oxidación $2+$, $3+$ precipitan a veces en estado coloidal, aunque algunos pueden ser cristalinos como es el caso del $Mg(OH)_2$.

Se ha visto que el agregado de cloruro de amonio a una solución de amoníaco reduce considerablemente la concentración del ion oxhidrilo. La $[OH^-]$ resultante es suficiente para exceder los productos de solubilidad de los hidróxidos de

hierro, aluminio y cromo; pero no los de cobalto, níquel, manganeso, zinc y magnesio; por eso, éstos últimos permanecen en solución mientras los primeros se precipitan cuando se agrega, a la solución de sus sales, cloruro de amonio y solución de hidróxido de amonio.

1.3.5 Agitación

Cuando en una reacción sólido-líquido se presenta un incremento en la velocidad de agitación, se observa de igual forma un aumento en la velocidad de disolución. Este caso se presenta cuando el proceso está controlado difusionalmente, pues por el contrario si el control del proceso es químico, la velocidad de agitación no presenta efecto alguno sobre la disolución.

Cuando la formación de germen es lenta, lo cual es muy frecuente, se dice que hay sobresaturación. La formación de germen puede acelerarse por agitación, por frotamiento de las paredes del recipiente, originando aristas agudas que favorecen la adsorción de iones, que a su vez, sirven de punto de partida a los cristales; o por introducción en la disolución de cristales ya formados.

Cuando las partículas crecen intervienen dos factores:

1. La frecuencia con que los nuevos iones llegan a la superficie del cristal ya formado. Esta frecuencia es tanto más grande, cuanto mayor lo sea la concentración en la disolución. Las partículas crecerán tanto más de prisa, cuanto mayores sean las concentraciones de iones involucrados. La agitación, que

virtualmente hace que los germenos ocupen un gran volumen de disolución, favorecen también el crecimiento de los cristales.

2. la velocidad con que los iones se van ordenando en la red cristalina. Si el primer factor es el preponderante, las partículas del precipitado crecerán desordenadamente y se obtendrán cristales muy irregulares y con gran superficie (porosos). Por el contrario, si el segundo factor es el predominante, los cristales serán regulares. El precipitado de hidróxido de magnesio forma fácilmente cristales.

1.3.6 Comportamiento de impurezas

Los precipitados arrastran impurezas debido a la adsorción y por coprecipitación. Este último se refiere al arrastre de impurezas que normalmente son solubles en el curso de la precipitación de un compuesto insoluble. Los efectos de la coprecipitación se pueden reducir mediante una precipitación cuidadosa y lavando perfectamente el precipitado, pero no siempre es posible hacer esto. En el caso de hidróxidos metálicos como es el hidróxido de magnesio, el ion de adsorción primario dependerá del pH de la disolución, aun en el caso en que se pudiera hacer precipitar el hidróxido de magnesio a un pH tan bajo como sea posible, el precipitado tendría un grado tal de adsorción que se contaminaría de algunos cationes extraños.

El lavado del precipitado ayuda a eliminar errores debidos a la adsorción; el lavado elimina o sustituye impurezas con sustancias adsorbidas que son volátiles en una calcinación posterior. Pero existen algunos precipitados, como los de óxidos hidratados que generalmente no se liberan de las impurezas adsorbidas mediante el lavado. En muchos casos ocurre una peptización del precipitado (parte del precipitado vuelve a tomar forma coloidal), si se emplea agua pura como medio de lavado; el lavado empleando una solución diluida de un

electrolito, sustituye a los iones adsorbidos con iones volátiles cuando el precipitado se seca o se calcina.

Aunque también lo que puede ocurrir es una oclusión que no es más que un tipo de coprecipitación, en la cual las impurezas son atrapadas dentro de un cristal en crecimiento y en donde la distribución de impurezas es desigual en el precipitado. Estas impurezas ocluidas ocupan principalmente lugares en los cuales la estructura cristalina del precipitado es imperfecta. Cuanto mayor es la superficie de los precipitados, más notables son los fenómenos de adsorción. Los precipitados coloidales son particularmente impuros; en general, encierran residuos de la doble capa que envolvía las micelas (ref. 6).

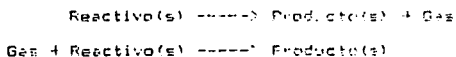
En el caso de la precipitación de hidróxido de magnesio de una dolomita utilizando agua de mar, se tiene un número reducido de impurezas aportadas tanto por el mineral como por el medio de disolución, pero que al fin de cuentas van a repercutir considerablemente en las características finales del producto. Estas impurezas son: el calcio, la sílice (provenientes de la dolomita y el agua de mar) y el boro (proveniente del agua de mar) principalmente. Siendo de estas impurezas el calcio y la sílice las de mayor problema, pues la primera se encuentra en una gran cantidad en la dolomita calcinada, mientras que la segunda al encontrarse asociada en

forma libre en el mineral y al ser insoluble, al pasar completamente al precipitado de hidróxido de magnesio evita que se pueda alcanzar un producto de alta pureza.

1.4 Análisis termogravimétrico (TGA)

La termogravimetría es un método de análisis térmico que implica la medición de la pérdida de peso de una muestra conforme es sometida a un calentamiento. Esto se logra mediante una gráfica de pérdida de peso contra temperatura, además de obtener información muy valiosa como es la estabilidad térmica de la muestra, las velocidades de reacción, así como también la composición química de la muestra sometida a este análisis. La gráfica obtenida de este ensayo recibe el nombre de curva termogravimétrica.

Las muestras más adecuadas sometidas a termogravimetría son sólidos que siguen una de las dos reacciones generales siguientes:



La primera reacción involucra una pérdida de materia (peso), mientras la segunda, una ganancia de peso. Los procesos en los cuales no se presenta una variación en peso, no pueden ser estudiados por termogravimetría, tal es el caso de la fusión de una muestra.

La termogravimetría requiere un control adecuado de las variables de operación, para poder identificar los cambios presentados bajo condiciones definidas y de esta forma lograr una reproductibilidad en pruebas posteriores, pues la información más importante que se puede obtener de este análisis será la temperatura exacta bajo la cual se llevaron a cabo dichos cambios o transformaciones en la muestra sometida al ensayo. Es por ésto, que se requiere de una instrumentación adecuada para lograr resultados confiables, esta instrumentación generalmente está constituida por:

- a) una balanza
- b) un medio de calentamiento (horno)
- c) un dispositivo para el control y registro de temperatura
- d) un medio automatizado para el registro de los cambios de masa y temperatura, y
- e) un sistema de control de la atmósfera bajo la cual se encuentre la muestra.

Balanza

La balanza utilizada debe ser precisa aun bajo condiciones extremas de operación como podría ser el caso de temperaturas y atmósferas críticas, ésto con la finalidad de que pueda enviar una señal adecuada para obtener una medición continua.

Medios de Calentamiento

Existen diversos medios de calentamiento que pueden ser aplicados a la termogravimetría, tales como: radiación infrarroja, radiación de microondas, transferencia de calor de líquidos o gases calientes y hornos de resistencia. Siendo estos últimos los más utilizados y más comunes. El diseño de los hornos debe ser tal que permita un calentamiento homogéneo de la muestra analizada, de tal forma que se puedan evitar al máximo lecturas erróneas de la balanza por un flujo de calor mal dirigido.

Medidores y Controladores de Temperatura

Los sensores de temperatura empleados, son generalmente termopares colocados lo más cercanamente posible a la muestra. Estos dispositivos constituyen un medio rápido de respuesta a los cambios de temperatura y sus características dependen del intervalo de temperatura a medir. El control de la temperatura de calentamiento, así como también, la selección de la velocidad de calentamiento suele realizarse mediante controladores automáticos programables, especialmente diseñados para este fin.

Registro de la Señal

La señal eléctrica recibida de la balanza y la fem registrada por el termopar es alimentada a un registrador potenciométrico, que a través de una gráfica de rollo, permite imprimir la información tabulada en incrementos definidos de milivoltaje para posteriormente transformar esta información en valores de temperatura y miligramos.

Control de la Atmósfera

La variación de la atmósfera alrededor de la muestra puede proporcionar información muy valiosa cuando se utiliza adecuadamente. Para este fin, la mayoría de los instrumentos termogravimétricos proporcionan un medio para alterar las condiciones de atmósfera. Algunos sistemas pueden proporcionar presiones de 0.001 mmHg o menores.

Se recomienda que al realizar cualquier análisis termogravimétrico, se controlen tres factores muy importantes que influyen considerablemente en los resultados finales, éstos son: la cantidad de muestra, tamaño de partícula y compactación de la muestra a utilizar.

1.4.1 Análisis termogravimétrico de una dolomita

La interpretación del termograma de una dolomita, nos proporciona la siguiente información:

La dolomita a temperaturas cercanas a los 1000 °C se descompone hasta óxidos y dióxido de carbono, dando picos endotérmicos de acuerdo a la siguiente reacción:



La reacción que origina el primer pico es la correspondiente a la descomposición de la magnesita:



Es decir, en la descomposición térmica de la dolomita, se presentan dos picos o una doble descomposición de los iones carbonato; primero, los asociados con el magnesio y el segundo pico de la descomposición de la muestra corresponde al calcio.

Mediante estudios con difracción de rayos X se puede analizar la descomposición térmica de la dolomita (ref. 11), notándose que el primer pico muestra cristales de calcita con la misma orientación que en la dolomita original, mientras que los

cristales de MgO no están orientados en la misma forma, pero se desarrollan al azar.

También es necesario considerar el efecto de la presión de CO₂ que prevalece sobre el de la temperatura de descomposición.

En el apéndice (Fig. 4), se encuentra el termograma de una dolomita; en el se observan las pendientes de los picos, que representan la máxima rapidez de pérdida de masa, llevándose a cabo la primera a 460°C y la segunda a 720°C.

1.5 Propiedades y usos industriales del hidróxido de magnesio y del óxido de magnesio

El hidróxido de magnesio ocurre en forma natural como brucita generalmente asociada con calcita, aragonita, talco o magnesita. Se produce de la alteración de la periclasa en serpentina.

Por su parte, el óxido de magnesio es el principal producto de la industria de los compuestos de magnesio. En medio natural se encuentra como periclasa, en forma de cristales diseminados o incrustaciones cristalinas. Su formación se debe a la disociación de calizas dolomíticas a altas temperaturas. Las propiedades físicas del MgO están en función del tiempo y la temperatura de calcinación así como también, de las trazas de impurezas que contenga.

Las Tablas I.3 y I.4 presentan las propiedades del hidróxido de magnesio (brucita) y del óxido de magnesio (periclasa) respectivamente.

El uso industrial más importante que se le da al óxido de magnesio es como material refractario en las plantas siderúrgicas, principalmente en forma de ladrillos para la construcción de la base de las soleras y en la parte inferior de las paredes de los hornos hasta la línea de escoria. En

PROPIEDADES FISICAS DEL OXIDO DE MAGNESIO (PERICLASA)

| PROPIEDAD | VALOR |
|--|--------------------------|
| Peso molecular | 40.31 |
| Sistema cristalino | Cúbico |
| Densidad (g/cm ³) | 3.581 |
| Indice de refracción | 1.732 |
| Color | Incoloro Transparente |
| Dureza (Mohs) | 5.5 |
| Temperatura de fusión (°C) | 2852.0 |
| Conductividad térmica (W/m-K) | 43.1 |
| Resistividad eléctrica (ohm-cm) | 1.3 E+15 |
| Calor específico (kJ/kg-K) | 0.92885 |
| Calor de formación a 25°C (kJ/mol) | -601.70 |
| Energía libre de formación a 25°C (kJ/mol) | -569.44 |

Ref. 10

TABLA 1.4

forma de polvo suele utilizarse también para reparaciones en las soleras de los hornos de fusión de acero.

Las aplicaciones anteriores se deben primordialmente a que el óxido de magnesio presenta un alto punto de fusión, excelente resistencia al ataque de escorias compuestas de óxido de hierro y cal principalmente, pues presenta un carácter altamente básico capaz de absorber una gran cantidad de óxido de hierro antes de fallar en la operación. Así también puede utilizarse como material aislante en la industria de hornos de calentamiento eléctricos.

Por su parte el hidróxido de magnesio es utilizado dentro de la industria farmacéutica cuando presenta gran pureza, aunque también se utiliza dentro de la industria agrícola.

CAPITULO II

DESARROLLO EXPERIMENTAL

II.1 Descripción del método y equipo

Método

Un ensayo experimental que proporcione un producto de buena calidad y alta pureza, involucra una serie de etapas correspondientes a la totalidad de un proceso extractivo (como en el caso de esta reacción de precipitación) que pueden ser agrupadas en cuatro grupos generales, que son:

- 1.- Clasificación y calcinación del mineral
- 2.- Reacción de precipitación en agua de mar
- 3.- Filtración y secado del hidróxido de magnesio
- 4.- Calcinación para obtener óxido de magnesio

Cada uno de los anteriores involucra a su vez, una serie de pasos intermedios que a continuación se detallan:

1.- Trituración de la dolomita proporcionada para la investigación*, para llevar a cabo posteriormente un análisis granulométrico del cual se tomaría la muestra para desarrollar el estudio.

2.- De la totalidad de muestra original se tomaron dos, a las que se les practicó a su vez análisis granulométrico, teniendo como resultados los que se muestran en la Tabla II.1, además de mostrarse el correspondiente a la muestra original.

3.- De las muestras A y B (Tabla II.1) se tomó una cantidad aproximada de 100 gramos, siendo calcinadas a una temperatura de 1200°C durante un tiempo de 2 horas, obteniéndose un peso final de 54 gramos lo que representa un 46% de pérdidas por calcinación.

4.- Se realizó análisis químico de la dolomita calcinada, además fue analizada mediante microscopio electrónico de barrido (microsonda), obteniéndose el análisis porcentual que se muestra en la tabla II.2.

* La dolomita proporcionada al igual que el agua de mar utilizada proceden del Estado de Guerrero.

5.- También al agua de mar se le practicó análisis químico, para conocer el contenido de Ca y Mg así como de otros elementos que pudieran verse reflejados en los resultados finales, además de determinar que proporción de estos elementos iban a permanecer en solución y que cantidad de ellos pasarían a formar parte de los sólidos secos. Los resultados que se obtuvieron se presentan en la Tabla II.3 y en la misma, se puede comparar con los valores reportados en la literatura (ref. 5).

6.- Antes de la disolución de la dolomita calcinada en el agua de mar, ésta última fue sometida a un período de acondicionamiento consistente en:

a) Adición de HCl 1:1 (hasta $\text{pH}=5$) a un volumen de 10 litros de agua

b) 10 minutos de aereación con agitación

El objetivo de acidular, aerear y agitar es el de desprender el dióxido de carbono que se encuentra disuelto en el agua.

7.- Posteriormente se agregó al agua tratada 24 gramos de la cal dolomítica (dolomita calcinada), después de haber permanecido con agitación a velocidad constante durante 10

MUESTRA ORIGINAL

| Malla (Tyler) | Equivalencia (pulg) | Peso (g) | Cantidad Retenida (%) |
|------------------|------------------------|-------------|--------------------------|
| -3/4"+1/2" | -.75 +.5 | 410 | 29.14 |
| -1/2"+1/4" | -.5 +.25 | 960 | 68.23 |
| -1/4"+4 | -.25 +.185 | 25 | 1.77 |
| -4 +6 | -.185 +.131 | 7 | 0.49 |
| -6 +8 | -.131 +.093 | --- | --- |
| -8 | -.093 | 5 | 0.35 |
| | | ----- | ----- |
| | | 1407 | 100.00 |

MUESTRA A

| Malla (Tyler) | Equivalencia (pulg) | Peso (g) | Cantidad Retenida (%) |
|------------------|------------------------|-------------|--------------------------|
| -3/4"+1/2" | -.75 +.5 | 170 | 16.50 |
| -1/2"+1/4" | -.5 +.25 | 610 | 59.23 |
| -1/4"+4 | -.25 +.185 | 60 | 5.82 |
| -4 +6 | -.185 +.131 | 40 | 3.88 |
| -6 +8 | -.131 +.093 | 20 | 1.94 |
| -8 | -.093 | 130 | 12.62 |
| | | ----- | ----- |
| | | 1030 | 99.99 |

MUESTRA B

| Malla (Tyler) | Equivalencia (pulg) | Peso (g) | Cantidad Retenida (%) |
|------------------|------------------------|-------------|--------------------------|
| -3/4"+1/2" | -.75 +.5 | 140 | 14.42 |
| -1/2"+1/4" | -.5 +.25 | 570 | 58.71 |
| -1/4"+4 | -.25 +.185 | 60 | 6.18 |
| -4 +6 | -.185 +.131 | 50 | 5.15 |
| -6 +8 | -.131 +.093 | 20 | 2.06 |
| -8 | -.093 | 130 | 13.39 |
| | | ----- | ----- |
| | | 970 | 99.91 |

Tabla II.1

Análisis Granulométrico de la Dolomita Utilizada

| <u>Compuesto</u> | <u>% en peso</u> |
|--------------------------------|------------------|
| CaO | 59.20 |
| MgO | 39.20 |
| SiO ₂ | 1.30 |
| Fe ₂ O ₃ | 0.145 |
| Al ₂ O ₃ | 0.155 |
| | ----- |
| | 100.00 |

Tabla II.2

Análisis Químico de la Dolomita Calcinada (*)

- (*) Estos resultados son un promedio de varias determinaciones mediante análisis puntual con Microscopio Electrónico de Barrido (Microsonda)

I) ANALISIS QUIMICO DEL AGUA DE MAR UTILIZADA

| <u>Elemento (ion) o Compuesto</u> | <u>ppm (mg/l)</u> |
|-----------------------------------|-------------------|
| Mg total | 1300 |
| Ca total | 350 |
| SiO ₂ | 8 |
| B ₂ O ₃ | 20 |

II) ANALISIS REPORTADO EN LA LITERATURA (*)

| <u>Elemento (ion) o Compuesto</u> | <u>ppm (mg/l)</u> |
|-----------------------------------|-------------------|
| Mg ⁺⁺ | 1232.6 |
| Ca ⁺⁺ | 459.9 |
| SO ₄ ⁼ | 309.6 |
| HCO ₃ ⁻ | 134.2 |

Tabla II.3

(*) Referencia (5)

minutos en el reactor, se adiciona el floculante (SUPERFLOC 1592-C de Cyanamid) al 0.1%, para tomar muestras de líquido a diferentes tiempos con el propósito de conocer la cantidad reaccionada.

8.- Concluido el tiempo de residencia de la dolomita calcinada en el reactor (50 minutos adicionales a los 10 de acondicionamiento; este tiempo es resultado de las pruebas), se tiene el precipitado de hidróxido de magnesio. La reacción de precipitación que se lleva a cabo en el reactor es:



9.- La pulpa obtenida es filtrada hasta obtener una "torta" que es lavada con la menor cantidad posible de agua, para evitar pérdidas del producto en las partículas más finas, y es secada hasta tener el producto de hidróxido de magnesio.

10.- El precipitado anterior es pasado a un crisol y calcinado a una temperatura de 900°C durante un tiempo de 2 horas.

11.- El agua tratada producto de la filtración, se somete a análisis volumétrico para determinar el contenido de calcio y magnesio y a su vez conocer que proporción de éstos reaccionan

de la dolomita y que cantidad de los mismos permanece en solución. Esta información es muy importante pues permitirá posteriormente realizar el balance de materia y conocer el contenido de los elementos en cada corriente o etapa del proceso.

12.- El análisis volumétrico utilizado (ref. 1,2,12,13) consiste de los siguientes pasos:

a) Tomar un volumen de 50 ml de agua de mar una vez concluido la reacción de precipitación en el reactor.

b) De la anterior se toman dos partes alícuotas de 25 ml cada una.

c) En una de las anteriores, se determina Ca y Mg (juntos), agregando 10 ml de solución reguladora (buffer) a pH 10, posteriormente se adicionan 2-3 gotas del indicador (Eriocromo Negro T) hasta coloración rojo-vino.

d) La muestra anterior es valorada con solución de EDTA 0.1N, hasta obtener un virre a azul claro. El volumen de EDTA utilizado (V1) es el correspondiente a Ca y Mg.

e) La otra alícuota de 25 ml se utiliza para determinar el

contenido de Mg.

f) A la anterior se le agregan 2-3 gotas de amoníaco concentrado hasta obtener un pH completamente alcalino (pH=11).

g) Se le adicionan cantidades pequeñas de oxalato de amonio poco a poco hasta la precipitación total del calcio en forma de oxalato, esta solución es calentada ligeramente y filtrada.

h) En el papel filtro queda el oxalato de calcio y en el filtrado queda el magnesio en solución que es valorado de forma similar al inciso f), de esta valoración se obtiene un volumen (V2) correspondiente al contenido de magnesio únicamente.

i) El contenido de calcio es obtenido por diferencia, es decir (V1-V2).

A continuación se presenta la preparación de las soluciones necesarias para realizar el análisis anterior, es decir, la solución decimolar de EDTA y la solución reguladora (pH=10):

PREPARACION DE LA SOLUCION DE EDTA 0.1 M

Se parte de la sal disódica del ácido etilendiamino tetracético dihidratada, la cual se seca previamente a 50-60 °C

y se deja enfriar en un desecador. Siendo el peso molecular de esta sal 372.2 g/gmol, para una solución decimolar se pesarán 37.2 gramos con exactitud hasta los miligramos, se pone el reactivo en un vaso de 200 ml, se disuelve en agua, calentando y agitando, y se pasa totalmente a un matraz volumétrico de un litro, aforando con agua destilada hasta la marca.

PREPARACION DE LA SOLUCION REGULADORA pH=10

Se disuelve en agua 1.4 gramos de cloruro de amonio y 8.5 ml de amoníaco concentrado, densidad 0.9 a 20°C, y se lleva a un volumen de 250 ml, (ref. 13).

Equipo

Equipo(*) utilizado durante la realización de este trabajo de Tesis:

Balanza Analítica Bosch S2000

Ro-Tap Tyler Industrial Products (para análisis de mallas)

Balanza Granataria Digital Bosch (2 kg)

Mufla Sybron Thermoline 2000 (1200 C)

Espectrofotómetro de Absorción Atómica Varian 1475

Sistema Analizador Ortec 5000 (Microscopio Electrónico de Barrido: Microsonda)

Trituradora y Pulverizadora Denver
Estufa Felisa
Báscula Oken
Lámpara de Microscopio Bausch & Lomb
Microscopio Petrográfico Bausch & Lomb
Juegos de Cribas para Análisis Granulométrico
Termobalanza con Accesorios Sartorius
Horno de Resistencia Eléctrica
Hornos Mufla Thermoline
Farrilla de Calentamiento con Agitación Magnética Thermoline
Registradores de Temperatura Phillips
Controlador de Temperatura Stanton Redcroft (Programable)
Montadora Manual Euehler
Multímetro Digital Hewlett Packard
Microcomputador Hewlett Packard (9133) con Impresora B2906A y
Graficador 7475A
Termopares de Cromel-Alumel (Tipo K) y Platino-Platino+ 13%
Rhodio (Tipo Q.R)

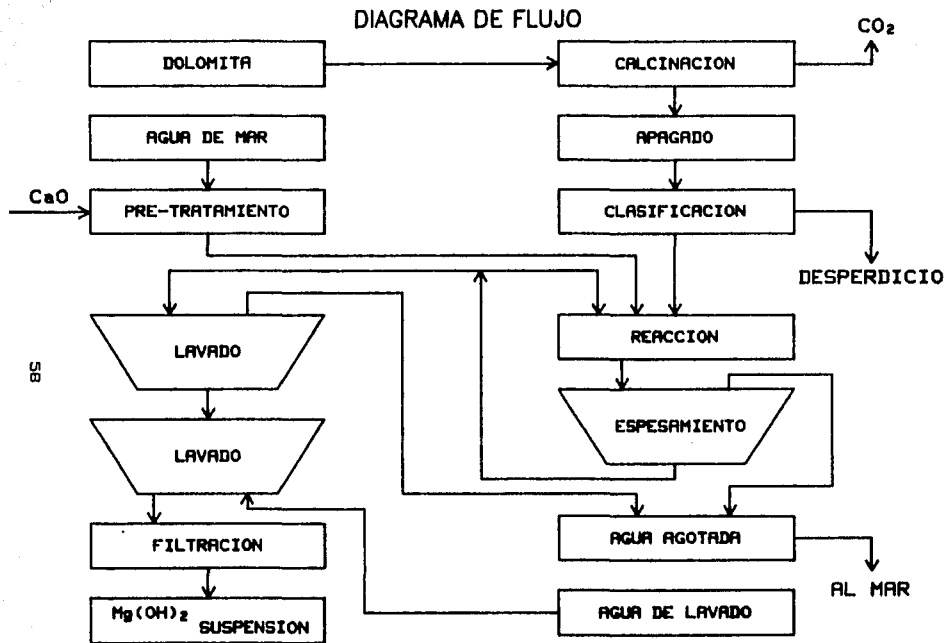
(*) Todo el equipo antes mencionado pertenece al Departamento de Ingeniería Química Metalúrgica de la Facultad de Química, U.N.A.M.

II.2 Diagrama de Flujo

El diagrama de flujo que se propone en este trabajo de tesis se fundamenta en el hecho de que para llevar a cabo la separación del calcio del magnesio del agua de mar para posteriormente precipitar éste último en forma de hidróxido, se requiere una adición de exceso de óxido de calcio para favorecer la precipitación del magnesio del agua que ha sido tratada previamente para desprender el CO₂ que pudiera encontrarse en solución. De acuerdo al diagrama de flujo se propone que:

La dolomita sea calcinada, para liberar el dióxido de carbono y quedar en forma de óxidos de calcio y magnesio; después se enfríe para que mediante una etapa anterior a la reacción sea clasificada, eliminando el tamaño de partícula no deseado; mientras por una corriente diferente se trata y alimenta el agua de mar para que en una etapa siguiente la dolomita reaccione en ésta última, permaneciendo un tiempo razonable que permite la reacción de precipitación. Una vez concluido el tiempo de permanencia en el reactor, se separa el agua agotada (agua de mar resultante después del proceso), el sólido es lavado, para finalmente ser filtrado (obtención del precipitado de hidróxido de magnesio) y calcinado (obtención de óxido de magnesio). El diagrama de flujo para obtener hidróxido de

magnesio a partir de dolomita y agua de mar se presenta a continuación.



**Recuperación de Hidróxido de Magnesio
de Dolomita y Agua de Mar**

II.3 Establecimiento de las variables de operación

Para fijar las variables de proceso se tuvieron que efectuar ensayos experimentales haciendo uso de todos los parámetros mencionados en el capítulo anterior, a fin de determinar para que valores de los mismos se tendrían las condiciones más propicias. Dichos ensayos se hicieron tomando cantidades pequeñas pero representativas de las materias primas disponibles (dolomita calcinada y agua de mar principalmente), pues en este punto se pretendía únicamente establecer las condiciones de operación.

Para lo anterior, se dispuso de un volumen de 500 ml de agua de mar y 1.2 gramos de dolomita calcinada para cada una de las 5 muestras de cada corrida, resultando un total de 25 ensayos.

Las etapas que se siguieron para efectuar las determinaciones fueron las siguientes:

Para la corrida 1, se seleccionó de la granulometría original de la dolomita, exclusivamente aquellos tamaños de partícula menores a 1/2 pulgada por presentar una mayor velocidad de disolución y de reacción en relación a las partículas más gruesas; siendo escogidas las que a continuación se enlistan:

| Muestra | Granulometría seleccionada # de Malla (Tyler) | Equivalencia (pulg) |
|---------|--|------------------------|
| 1 | -1/2" +1/4" | -0.5 +0.25 |
| 2 | -1/4" +4 | -0.25 +0.185 |
| 3 | -4 +6 | -0.185 +0.131 |
| 4 | -6 +8 | -0.131 +0.093 |
| 5 | -8 | -0.093 |

Los parámetros restantes se fijaron arbitrariamente, quedando establecidas las condiciones de operación de la siguiente manera:

- i) Tiempo de residencia en el reactor: 30 min (constante)
- ii) Velocidad de agitación: 200 rpm (constante)
- iii) Temperatura: 25°C (constante)

Para las corridas 2, 3, 4 y 5 en forma similar a la primera, se presentan los siguientes resultados enmarcados y debajo de éstos se dan las condiciones de operación que prevalecieron para obtenerlos.

El procedimiento seguido en estas corridas es análogo al

expuesto en el punto II.1 de este capítulo, ésto es:

- I. Calcinación de la dolomita.
- II. Pretratamiento del agua de mar.
- III. Adición de la dolomita calcinada (reacción).
- IV. Permanencia en el reactor.
- V. Adición de reactivos floculantes.
- VI. Filtración.
- VII. Análisis de los filtrados (agua agotada) y sólidos secos.

Las figuras 5, 6, 7, 8 y 9 del apéndice muestran la influencia de las variables de proceso sobre la precipitación del hidróxido de magnesio (análisis practicados al agua agotada) y corresponden a las corridas 1, 2, 3, 4 y 5 respectivamente.

Los resultados de los análisis volumétricos practicados a los filtrados de cada una de las muestras (utilizando el método explicado en el apartado II.1 de este mismo capítulo, además de hacer uso de absorción atómica) para conocer el contenido de Calcio y Magnesio en las mismas son:

| CORRIDA 1 | | PRECIPITACION EN FUNCION DEL TAMAÑO DE PARTICULA | | | |
|-----------|-----------------------------|--|--------|--------|--------|
| Muestra | Tamaño de partícula (Tyler) | Equivalencia en pulg. | | ppm Mg | ppm Ca |
| 1 | -1/2" +1/4" | -5 | +25 | 175.05 | 160.32 |
| 2 | -1/4" +4 | -.25 | +1.85 | 199.36 | 144.29 |
| 3 | -4 +6 | -.185 | +1.131 | 213.95 | 120.24 |
| 4 | -6 +8 | -.131 | +0.93 | 252.84 | 48.10 |
| 5 | -8 | -.093 | | 257.71 | 40.08 |

Condiciones.- Tiempo de Residencia: 30 min (arbitrario)
 Velocidad de Agitación: 200 rpm (arbitrario)
 Adición de Floculante: 0.1 ml (arbitrario)
 Temperatura (Ambiente): 25°C aprox.

| CORRIDA 2 | | PRECIPITACION EN FUNCION DEL TIEMPO DE RESIDENCIA | | |
|-----------|----------------------------|---|--------|--------|
| Muestra | Tiempo de residencia (min) | | ppm Mg | ppm Ca |
| 1 | 20 | | 204.22 | 128.26 |
| 2 | 30 | | 223.67 | 113.22 |
| 3 | 40 | | 233.40 | 80.16 |
| 4 | 50 | | 174.50 | 144.29 |
| 5 | 60 | | 223.67 | 76.19 |

Condiciones.- Velocidad de Agitación: 200 rpm
 Tamaño de Partícula: -1/4" +4
 Adición de Floculante: 0.1 (arbitrario)
 Temperatura (Ambiente): 25°C aprox.

| CORRIDA 3 PRECIPITACION EN FUNCION DE LA VELOCIDAD DE AGITACION | | | |
|--|------------------------------|--------|--------|
| Muestra | Velocidad de agitación (rpm) | ppm Mg | ppm Ca |
| 1 | 232 | 213.95 | 192.38 |
| 2 | 337 | 204.27 | 272.54 |
| 3 | 409 | 194.50 | 208.42 |
| 4 | 556 | 184.78 | 240.48 |
| 5 | 794 | 194.50 | 144.29 |

Condiciones.- Tamaño de Partícula: -1/4" +4

Tiempo de Residencia: 50 min

Adición de Floculante: 0.1 ml (arbitrario)

Temperatura (Ambiente): 25°C approx.

| CORRIDA 4 PRECIPITACION EN FUNCION DE LA ADICION DE FLOCULANTE | | | |
|---|------------------------------------|--------|--------|
| Muestra | Floculante SUPERFLOC (1592-C) (ml) | ppm Mg | ppm Ca |
| 1 | 0.05 | 155.60 | 200.40 |
| 2 | 0.10 | 155.60 | 128.26 |
| 3 | 0.15 | 150.73 | 232.46 |
| 4 | 0.20 | 155.60 | 224.45 |
| 5 | 0.25 | 155.60 | 224.45 |

Condiciones.- Tiempo de Residencia: 50 min

Velocidad de Agitación: 550 rpm

Tamaño de Partícula: -1/4" +4

Temperatura (ambiente): 25°C approx.

| CORRIDA 5 | | PRECIPITACION EN FUNCION DE LA TEMPERATURA | |
|-----------|-----------------|--|--------|
| Muestra | Temperatura (C) | ppm Mg | ppm Ca |
| 1 | 25 | 150.73 | 216.43 |
| 2 | 35 | 145.87 | 176.35 |
| 3 | 40 | 175.05 | 224.45 |
| 4 | 45 | 165.32 | 272.54 |
| 5 | 50 | 155.60 | 256.51 |

Condiciones.- Tamaño de Partícula: -1/4" +4

Tiempo de Residencia: 50 min

Velocidad de Agitación: 550 rpm

Adición de Floculante: 0.15 ml

CAPITULO III

CALCULOS Y RESULTADOS

III.1 Análisis de los productos

Después de haber discutido en el capítulo anterior la metodología seguida, así como también el equipo utilizado para llevar a cabo los ensayos que permitieron conocer las condiciones de operación del proceso propuesto para la obtención de $Mg(OH)_2$ a partir de dolomita y agua de mar, estamos en posición de presentar los resultados que fueron obtenidos de acuerdo a las condiciones antes mencionadas.

Es necesario hacer notar que los resultados que se enlistan a continuación son resultados promedio (para una serie de determinaciones en una misma muestra) de análisis puntuales realizados a muestras de óxido de magnesio (el producto obtenido después de la calcinación del hidróxido de magnesio), utilizando como medio de análisis el sistema analizador del microscopio electrónico de barrido (microsonda)..

Los resultados son los correspondientes a cinco muestras diferentes de óxido de magnesio, obtenidas durante una cantidad similar de ensayos, de aquí que se puedan apreciar valores

diferentes en algunos componentes. Se reporta el % en peso de el elemento analizado y su correspondiente % en peso en caso de estar formando algún compuesto.

| EG&G Ortec System 5000 | | | | |
|-----------------------------------|--------------|--------------|-----------|------------------------|
| Standardless ZAF Analysis | | | | |
| AUTOZAP vers. 3.0B | | | | |
| Muestra 1 (Oxido de Magnesio) | | | | |
| ----- Resultados Analíticos ----- | | | | |
| Elemento | % en Peso | % Atómico | Compuesto | % en Peso Compuesto |
| Mg | 53.03 | 44.46 | MgO | 87.91 |
| O | 40.16 | 51.18 | | |
| Si | 3.78 | 2.74 | SiO2 | 2.08 |
| S | 0.59 | 0.37 | | |
| Ca | 2.44 | 1.24 | CaO | 3.42 |

EG&G Ortec System 5000
Standardless ZAF Analysis
AUTOZAF vers. 3.0B

Muestra 2 (Oxido de Magnesio)

----- Resultados Analíticos

| Elemento | % en Peso | % Atómico | Compuesto | % en Peso Compuesto |
|----------|--------------|--------------|-----------|------------------------|
| Mg | 58.44 | 48.73 | MgO | 96.88 |
| O | 39.46 | 50.02 | | |
| Si | 0.55 | 0.39 | SiO2 | 1.17 |
| S | 0.57 | 0.36 | | |
| Ca | 0.98 | 0.50 | CaO | 1.37 |

EG&G Ortec System 5000
Standardless ZAF Analysis
AUTOZAF vers. 3.0B

Muestra 3 (Oxido de Magnesio)

----- Resultados Analíticos -----

| Elemento | % en Peso | % Atómico | Compuesto | % en Peso Compuesto |
|----------|--------------|--------------|-----------|------------------------|
| Mg | 58.47 | 48.70 | MgO | 96.97 |
| O | 39.61 | 50.13 | | |
| Si | 0.71 | 0.51 | SiO2 | 1.52 |
| S | 0.40 | 0.25 | | |
| Ca | 0.79 | 0.40 | CaO | 1.11 |

EG&G Ortec System 5000
 Standardless ZAF Analysis
 AUTOZAP vers. 3.08

Muestra 4 (Oxido de Magnesio)

----- Resultados Analíticos -----

| Elemento | % en Peso | % Atómico | Compuesto | % en Peso Compuesto |
|----------|--------------|--------------|-----------|------------------------|
| Mg | 58.78 | 48.91 | MgO | 97.45 |
| O | 39.63 | 50.12 | | |
| Si | 0.61 | 0.44 | SiO2 | 1.31 |
| S | 0.32 | 0.20 | | |
| Ca | 0.65 | 0.33 | CaO | 0.91 |

EG&G Ortec System 5000
 Standardless ZAF Analysis
 AUTOZAP vers. 3.08

Muestra 5 (Oxido de Magnesio)

----- Resultados Analíticos -----

| Elemento | % en Peso | % Atómico | Compuesto | % en Peso Compuesto |
|----------|--------------|--------------|-----------|------------------------|
| Mg | 58.99 | 48.97 | MgO | 97.79 |
| O | 39.78 | 50.20 | | |
| Si | 0.80 | 0.58 | SiO2 | 1.72 |
| S | 0.29 | 0.18 | | |
| Ca | 0.14 | 0.07 | CaO | 0.20 |

III.2 Balances de Materia

Los siguientes dos balances de materia fueron realizados con computadora, haciendo uso de un programa diseñado y elaborado con la finalidad de facilitar los cálculos necesarios para conocer el contenido porcentual de cada uno de los componentes en las corrientes principales del proceso. Para realizar dicho programa se tomaron un gran número de consideraciones resultantes de la experiencia de una cantidad similar de pruebas de laboratorio. Tales consideraciones son entre otras:

a) Solamente el 82.32% del contenido de magnesio de las corrientes de alimentación (agua de mar y dolomita calcinada) pasan a formar parte del producto (sólidos secos).

b) La diferencia al 100% (17.68%) queda en solución en el agua agotada.

c) El 3.93% del Ca total alimentado en las corrientes pasan al producto.

d) De igual forma, el 96.07% del calcio total alimentado queda en solución en el agua agotada.

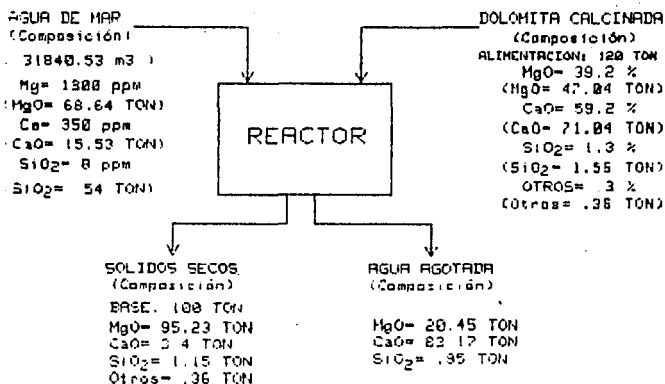
e) El balance fue realizado tomando como base de cálculo una

planta cuya producción fuera de 100 ton/día de sólidos secos y un día de operación de 24 hr.

El primer balance presenta los resultados para la dolomita utilizada en este trabajo de tesis, mientras que el segundo es una simulación para el caso de contar con una dolomita con un contenido de MgO mayor (43%), con la que se puede obtener un producto con 99% de pureza.

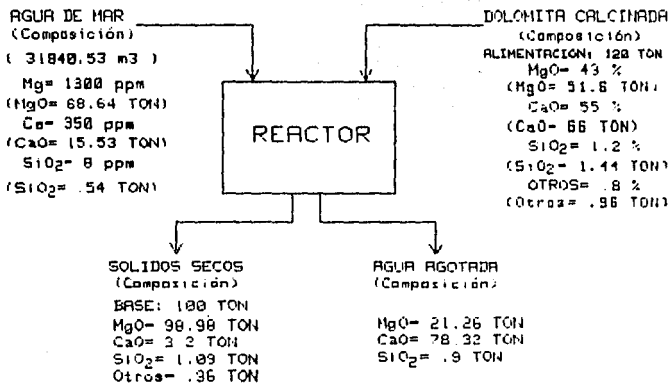
PROCESO DE OBTENCIÓN DE $Mg(OH)_2$

Balance de Materia



PROCESO DE OBTENCION DE $Mg(OH)_2$

Balance de Materia



III.3 Cálculo de variables cinéticas

De acuerdo a los datos presentados en el capítulo anterior, en el punto II.3 del capítulo anterior (establecimiento de las variables de operación), correspondientes a las corridas 2 y 5, es posible calcular la constante de velocidad de esta reacción de precipitación así como también la energía de activación del proceso, siendo ésta última de especial interés pues nos permite afirmar que tipo de control es el que rige nuestro proceso. Existen varias formas de calcular el orden de reacción y por ende la constante de velocidad de una reacción química -método diferencial, método de Powell entre otros- pero tal vez el menos complicado es aquél en el cual se realizan los cálculos partiendo del caso más simple, al suponer que la reacción es de orden 1; si los resultados presentan la misma tendencia, es decir, son aproximadamente cercanos o del mismo orden de magnitud, se considera que la reacción es de este orden. De no ser así se procede en forma análoga con la ecuación correspondiente a segundo, tercer, etc., orden. Este procedimiento es el que se sigue a continuación:

i) Cálculo de la constante de velocidad (k):

Para una reacción del tipo $A \rightarrow \text{Productos}$ (primer orden), la ecuación cinética esta dada por:

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -k_1 t \quad (1B)$$

donde:

[A]₀ = concentración inicial de la especie A
(antes de reaccionar)

[A] = concentración final de la especie A
(al tiempo t)

t = tiempo en segundos

k₁ = constante de velocidad de primer orden

$$k_1 = \ln \frac{[A]_0}{[A]} * \frac{1}{t} \quad (18a)$$

Tomando los valores de la corrida 2 (pág. 62), y transformando las unidades de tiempo a segundos, siendo [A]₀ la concentración inicial del agua de mar (1300 mg/l) y [A] la concentración final en mg/l (ppm) para cada uno de los tiempos y sustituyendo estos datos en la ecuación (18a) tenemos:

$$k_{11} = \ln \frac{1300}{204.22} * \frac{1}{1200} = 1.54 \text{ E-3 seg-1}$$

$$k_{12} = \ln \frac{1300}{223.67} * \frac{1}{1800} = 9.80 \text{ E-4 seg-1}$$

$$k_{13} = \ln \frac{1300}{233.40} * \frac{1}{2400} = 7.20 \text{ E-4 seg-1}$$

$$k_{14} = \ln \frac{1300}{194.50} * \frac{1}{3000} = 6.30 \text{ E-4 seg-1}$$

$$k_{15} = \ln \frac{1300}{223.67} * \frac{1}{3600} = 4.80 \text{ E-4 seg-1}$$

Debido a que los valores anteriores presentan la misma tendencia en cuanto a su orden de magnitud, se puede considerar que la reacción considerada es de primer orden por lo que un

promedio de los datos anteriores nos da:

$$k_{\text{prom}} = 8.70 \text{ E-4}$$

ii) Cálculo de la energía de activación (E_a):

Para calcular la energía de activación de la reacción de precipitación se utilizaron los datos obtenidos de la corrida 5 correspondientes a la variación de temperatura, dicho cálculo se realizó con un método de ajuste mediante mínimos cuadrados y haciendo uso de la ecuación (15) del capítulo I; de esta forma se tiene:

$$E_a = 297.68 \text{ cal/gmol}$$

CAPITULO IV

ANALISIS DE RESULTADOS

Todos los resultados dados para las muestras de agua agotada (corridas 1-5) y de óxido de magnesio (muestras 1-5), son producto de ensayos experimentales llevados a cabo en este trabajo de tesis, haciendo uso del método aquí presentado. Estos resultan ser interesantes, desprediéndose de los mismos el siguiente análisis:

- Si analizamos la experimentación de velocidad de reacción en función del tamaño de partícula, vemos que cinéticamente es más favorable la disolución en partículas con área superficial mayor, ésto concuerda con la precipitación en función del tamaño de partícula, ya que para tamaños mayores a 0.185" el contenido de magnesio presente en el agua de mar agotada es menor.

- Con respecto a la precipitación en función del tiempo de residencia, se puede observar que para tiempos menores de 50 minutos, la cantidad de hidróxido de magnesio en el precipitado no es alta, pues como se observa en la figura correspondiente del apéndice presenta tres zonas en las cuales:

I: Inicialmente es factible que aumente la concentración de

Mg(OH)₂ porque se esta agregando cal dolomítica.

II. En esta etapa se inicia el proceso de precipitación del producto.

III. En esta última etapa, se presenta un incremento en la concentración del hidróxido lo cual no resulta muy lógico, y esto tal vez pueda explicarse con el hecho de haber utilizado absorción atómica en la determinación de estas muestras, ya que para concentraciones muy elevadas de calcio y de magnesio se introduce un error considerable al salirse del límite de detección del aparato.

- Acerca del ensayo de precipitación en función de la agitación podemos afirmar que efectivamente ésta influye sobre la reacción, pues para velocidades altas de agitación disminuye el contenido de magnesio en el agua agotada (por lo que el contenido de éste en el producto sólido es mayor), y aumentando el contenido de calcio en el agua agotada, pero todo esto sucede hasta un valor límite de agitación que resulta ser de 556 rpm (revoluciones por minuto), ya que como puede verse en los resultados correspondientes a la corrida 3, para valores de velocidad mayores al anterior se lleva a cabo un gran transporte (precipitación) del calcio contenido en la solución hacia el sólido, lo cual disminuye la pureza del producto.

- La adición de floculante afecta la nucleación y crecimiento

además, ejerce una gran selectividad sobre la precipitación del magnesio y esto se demuestra al observar los resultados correspondientes a la corrida 4, en la cual puede notarse que en las corridas anteriores a ésta el contenido de magnesio en el agua agotada siempre era del orden de 200 ppm (partes por millón), mientras que en ésta última corrida el contenido de magnesio resultó ser después del ensayo de solamente 150-155 ppm, y también este hecho se refleja en el contenido de calcio pues para cantidades cada vez mayores de floculante el contenido de calcio en el producto es menor. Todo parece indicar que existe una afinidad del floculante por precipitar primero al magnesio y al no poder precipitar cantidades mayores de este elemento, empieza una precipitación (coprecipitación) del calcio. El valor óptimo para la adición de floculante es para esta prueba de 0.15 ml.

- El efecto de la temperatura sobre la reacción de precipitación de hidróxido de magnesio es de considerarse, ya que los resultados muestran que también sobre el efecto del floculante influye, ganando o perdiendo este último selectividad en el momento de la precipitación, es decir, tanto puede favorecer la temperatura la precipitación del magnesio en primer término como puede favorecerse una gran precipitación de calcio; como puede notarse para los primeros valores de la corrida 5. Es decir, para valores mayores de temperatura puede

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

disminuir el contenido de magnesio en el sólido, pero también disminuye el del calcio lo cual resulta favorable, pero de nueva cuenta puede verse que sucede lo anterior para un valor límite de temperatura que es en este caso de 45°C para el cual le corresponde un valor de magnesio en el producto que no precisamente es el mayor (éste ocurre a 25 C), pero para estas condiciones, se tiene un precipitado con el menor contenido de calcio como impureza.

- Por lo que toca a los análisis realizados al sólido seco (precipitado de óxido de magnesio), mostrados en el punto III.1 del capítulo anterior, podemos decir que es evidente que los valores de la muestra 1 con respecto a las cuatro restantes, se logró mejorar el precipitado, siendo de todas estas muestras la mejor en lo que respecta a contenido de óxido de magnesio la número 5 (97.79%), pero con un contenido de sílice del 1.72%. Esta sílice silice es la que viene asociada con la dolomita y al ser insoluble, necesariamente pasa al precipitado, pues pruebas para determinar el porcentaje de materia insoluble en la dolomita reportan que ésta es del 3.2%. Lo que hizo factible aumentar el contenido de óxido de magnesio fue que se realizó un cribado en húmedo al notar (durante las pruebas) la existencia de partículas aglomeradas de cierta dureza que no presentaban reactividad pero que disminuían la pureza del producto, posteriormente mediante análisis químico se pudo

comprobar que se trataba de sílice residual. Con respecto al boro, éste no representa gran problema pues queda en solución en el agua de mar agotada.

- Respecto a los balances de materia presentados, no hay que olvidar que el primero corresponde a los resultados obtenidos con los datos de composición de las materias primas utilizadas, mientras que el segundo, es una "simulación" tratando de ver que contenido de óxido de magnesio debe tener la dolomita calcinada lo cual no indica en un momento dado que necesariamente una dolomita con el 42% de magnesio en forma de óxido asegure tener un producto con el 97% de pureza, pues esto depende de los parámetros de operación seleccionados y principalmente del manejo y valores que éstos tengan.

- Finalmente, si observamos los resultados obtenidos para las variables cinéticas, podemos decir que no son ciertamente favorables, pues como puede notarse, el valor de energía de activación se encuentra un poco alejado del valor reportado en la literatura para reacciones con control difusional. Lo cual puede suceder por dos causas fundamentales: la primera, que los datos escogidos para realizar los cálculos no son los más adecuados pues se requiere tal vez un barrido más completo de valores de tiempo y temperatura y, en segundo término, que al ser las reacciones heterogéneas difíciles de controlar, es

necesario tener un control más estricto de los ensayos experimentales para evitar estos errores. De cualquier forma se presentan estos resultados, pues el objetivo principal de este trabajo de tesis es el de observar el comportamiento y posible control de las impurezas de la dolomita y agua de mar durante la reacción de precipitación de hidróxido de magnesio para obtener un producto de buena pureza.

CAPITULO V

CONCLUSIONES

Por lo anteriormente expuesto se puede concluir que:

La reacción entre la cal dolomítica (dolomita calcinada) y el agua de mar tratada es violenta, pero no obstante queda sin disolver un corazón de carbonatos y de sílice que al final del proceso de precipitación pasarán como tales al sólido. Por lo que es necesario llevar a cabo:

i) Una calcinación en condiciones tales que aseguren la descomposición de estos carbonatos (desprendimiento de CO_2), para obtener el óxido respectivo.

ii) Una selección adecuada de partículas se tenga una separación del hidróxido de magnesio de las impurezas, principalmente de la sílice asociada en forma libre al mineral, pues como pudo demostrarse en este trabajo de tesis siempre estará presente en el precipitado.

De cualquier forma al ser el carbonato de calcio el componente de mayor cantidad en la dolomita, al calcinarse pasará a óxido de calcio, lo cual no deja de representar una

fuerza considerable de impureza. Por lo que es necesario deprimir mediante el manejo de las variables de operación, la precipitación de éste al sólido final, pues una vez aquí será sumamente difícil lograrlo y de hacerlo, resultaría realmente costoso por tener que encontrar la forma de separar posteriormente los óxidos de magnesio y calcio.

Solamente un minado bien realizado seguido de una calcinación adecuada de la dolomita nos va a permitir obtener un óxido de magnesio de mayor pureza, pues de lo contrario para esta dolomita no obtendremos más del 95-96%.

Por último se puede decir que el boro que viene contenido en el agua de mar, no va a representar gran problema, ya que en primer lugar se encuentra en una cantidad mínima en forma de óxido (20 ppm), y este pasa casi en totalidad en agua de mar y no interfiere en la precipitación del hidróxido de magnesio. Por lo que se concluye que las impurezas de mayor importancia en cuanto a su efecto sobre la reacción estudiada son el calcio (en forma de óxido) y la sílice.

CAPITULO VI

RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS FUTUROS

En trabajos posteriores en los que se requiera obtener un precipitado de hidróxido de magnesio y como producto final un óxido de magnesio de mayor pureza, es necesario seguir una metodología adecuada para alcanzar tal propósito. Dicha metodología debe sustentar sus bases en experiencias anteriores que constituyan una buena fuente de información cuando el objetivo buscado es optimizar los procesos de producción, con un mínimo de errores y por ende un máximo de calidad de los productos terminados deseados.

En base a lo anterior y a los resultados presentados en este trabajo, tomando en cuenta las experiencias aquí mostradas, se está en posición de hacer algunas recomendaciones a trabajos futuros que pudiesen realizar dentro de esta misma área y específicamente cuando se trabaje con la reacción de precipitación de hidróxido de magnesio de una dolomita.

Con la finalidad primordial de mejorar las características físicas y químicas del producto, a la vez de reducir los gastos de operación, es preferible proceder cuidadosamente en cada paso intermedio del proceso total evitando así, el

requerimiento de uso de equipo para una posible refinación posterior del producto resultante, pudiendo evitarse ésto con anterioridad; para lo cual de acuerdo a los datos obtenidos en este estudio se recomienda:

1. Realizar un análisis granulométrico que permita seleccionar el tamaño de partícula deseado, en función de la reactividad de la misma y de evitar que las impurezas contenidas en el mineral, como pudiera ser el caso de los insolubles (SiO_2), interfieran en pasos subsecuentes por lo que se aconseja utilizar tamaños de partícula menores a malla 6.

2. Llevar a cabo un control adecuado durante la calcinación de la dolomita, para asegurar la descomposición completa de la mezcla de carbonatos originales, a la correspondiente formación de óxidos de magnesio y calcio y desprendimiento de CO_2 . Para ésto, se sugiere calcinar únicamente la cantidad necesaria de mineral a utilizar (las pérdidas por calcinación de la dolomita son del 46% aprox.) bajo las siguientes condiciones de calcinación:

Temperatura: 1200 C

Tiempo: 2 horas (mínimo)

3. Separar mediante un cribado en húmedo todas aquellas

partículas de sólido que no hayan reaccionado durante la disolución de la dolomita calcinada en el agua de mar, pues a través de un análisis químico se detecta que éstas son partículas de material insoluble (SiO_2 en su mayoría). La cantidad de material no disuelto (insolubles) es del orden del 3.2%.

4. Hacer pruebas de precipitación utilizando un mayor número de agentes químicos flocculantes, con los que se encuentre el que proporcione el precipitado con un contenido de magnesio mayor.

5. Que los lavados del precipitado después de la filtración de la "torta" se realice con algún electrolito a fin de evitar la peptización del precipitado (ref. 4), y que las partículas muy pequeñas de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, pasen nuevamente a la solución con lo cual disminuiría la pureza del sólido.

6. Se haga especial énfasis en los ensayos para determinar los parámetros cinéticos, pues éstos son de gran importancia y requieren un mayor control experimental, (obteniendo así datos que puedan ajustarse más a un comportamiento cinético) sobre todo, cuando la reacción estudiada como en este caso es heterogénea.

Todas las consideraciones anteriores, aunadas a el caso más favorable de contar con una dolomita con contenido de magnesio mayor, permiten afirmar que mediante el método aquí propuesto, es posible obtener como producto final un óxido de magnesio con buena pureza.

APENDICE

OTROS MINERALES
(Insolubles)

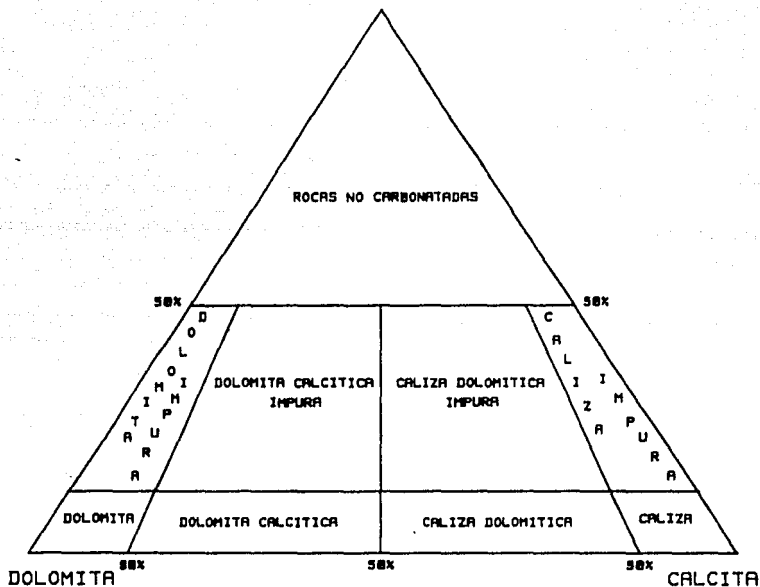


Fig. 2 Clasificación Mineralógica de Rocas Carbonatadas

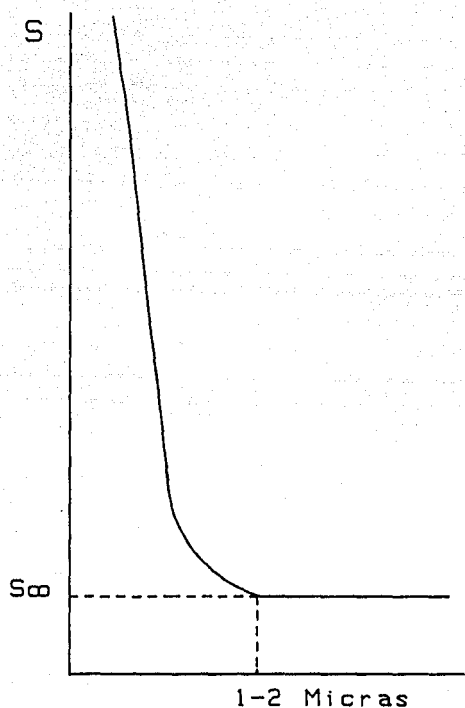


Fig. 3 Solubilidad en Función del Tamaño de los Cristales

Condiciones de Operación:
Calentamiento: 10°C/min Escala Temperatura: 100°C/pulg
Atmósfera: Nitrógeno Pérdida de Masa: 1 mg/pulg

16

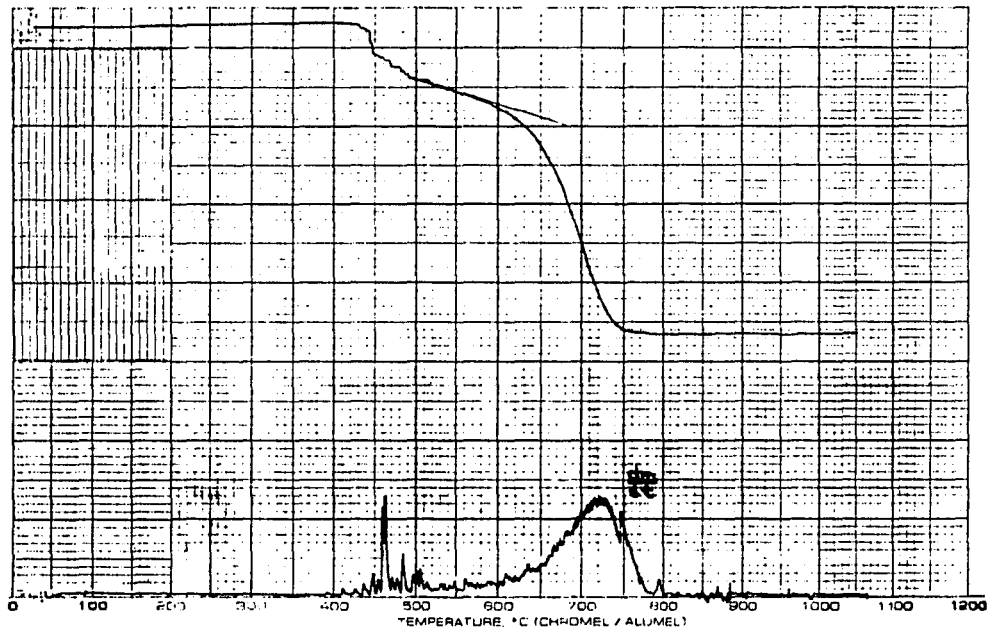


Fig. 4 Termograma de una Dolomita

Precipitación de $Mg(OH)_2$ en Función del Tamaño de Partícula

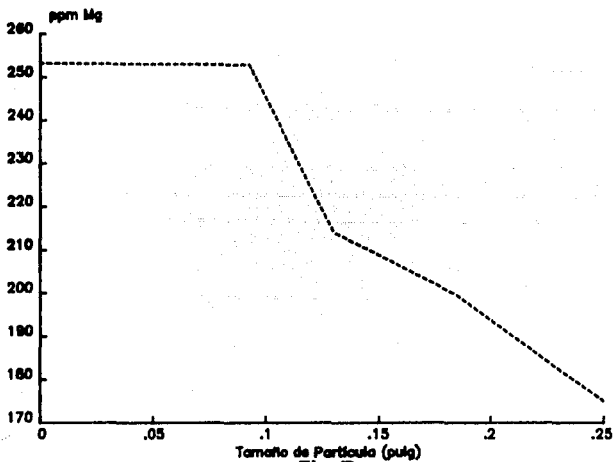


Fig. 5

Precipitación de $Mg(OH)_2$ en Función del Tiempo de Residencia

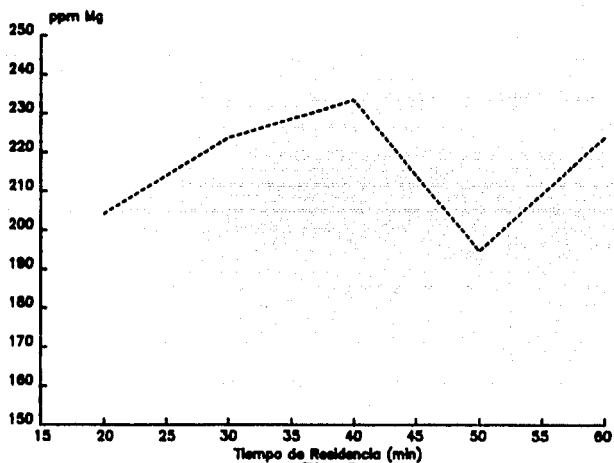
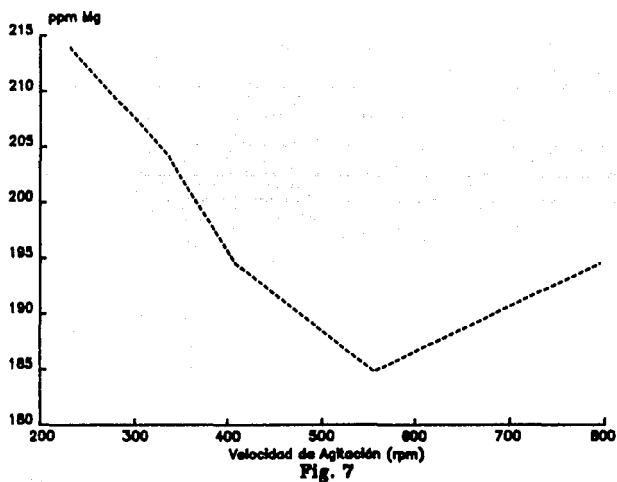


Fig. 6

Precipitación de $Mg(OH)_2$ en Función de la Velocidad de Agitación



Precipitación de $Mg(OH)_2$ en Función de la Adición de Floculante

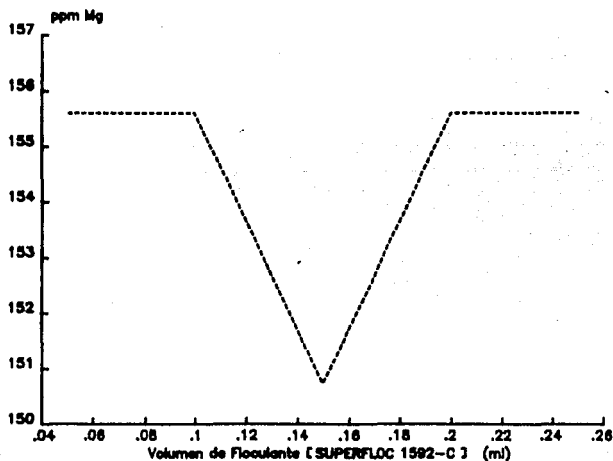


Fig. 8

Precipitación de $Mg(OH)_2$ en Función de la Temperatura

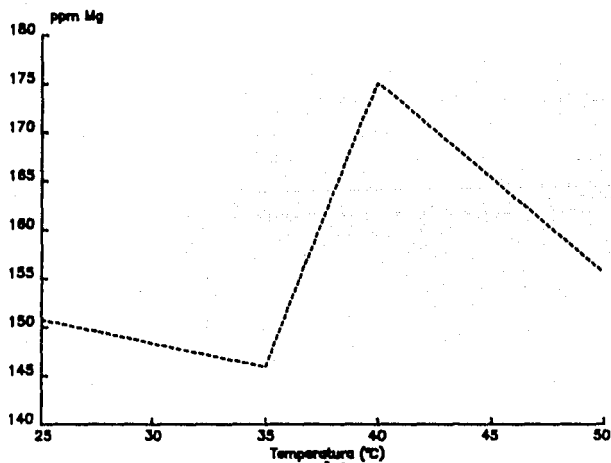


Fig. 9

BIBLIOGRAFIA

1. AYRES, Gilbert H.
Análisis Químico Cualitativo
Harper & Row Latinoamericana (HARLA)
Segunda Edición
México, D.F., 1970.
2. BANEWICZ, John J. and KENNER, Charles T.
Determination of Calcium and Magnesium
in Limestones and Dolomites
Application of the EDTA Method
ANALYTICAL CHEMISTRY
VOLUME 24, No. 7. JULY 1952
p. 1186-1187.
3. BAUER, D. CHRISTIAN, O'REILLY
Instrumental Analysis
Allyn and Bacon Inc.
Boston, Massachusetts, USA., 1978.
4. DANA, Edward S., FORD, William E.
Tratado de Mineralogía
C.E.C.S.A.
México, D.F., 1982.
5. ENCYCLOPEDIA AMERICANA
Vol. 20, p. 614-615
by Grolier International Inc.
USA., 1980.
6. FRITZ, James S., SHENK, Georges H.
Quantitative Analytical Chemistry
Fourth Edition
Allyn and Bacon
Boston, Massachusetts, USA., 1979.

7. GILCHRIST, James Duncan
Extraction Metallurgy
Second Edition
Pergamon Press
Oxford, 1980.

8. HABASHI, Fathi
Principles of Extractive Metallurgy
Volume 1. General Principles
Gordon and Breach Science Publishers Inc.
New York, N.Y. 1980.

7. HABASHI, Fathi
Principles of Extractive Metallurgy
Volume 2. Hydrometallurgy
Gordon and Breach Science Publishers, Inc.
New York, N.Y. 1980.

10. LEFOND, Stanley J.
Industrial Minerals and Rocks
Volume 1 & 2
Fifth Edition
Society of Mining Engineers
American Institute of Mining, Metallurgical
and Petroleum Engineers, Inc. (AIME)
New York, N.Y., 1983.

11. MACKENZIE, R.C.
Differential Thermal Analysis
Volume 1
Academic Press
London, 1970.

12. MALMSTADT, H.V. and HADJHOANNOU, T.P.
Rapid and Accurate Automatic Titration of Calcium
and Magnesium in Dolomites and Limestones
ANALYTICA CHIMIA ACTA
Vol. 19, p.563-569. 1959

13. OROZCO D., Fernando
Análisis Químico Cuantitativo
13a. Edición
Editorial Porrúa, S.A.
México, D.F., 1982.

14. PEARL, Richard M.
Rocks and Minerals
Barnes & Noble Books
Harper & Row, Publishers Inc.
New York, N.Y., 1956.

15. PEHLKE, Robert D.
Unit Processes of Extractive Metallurgy
Elsevier North-Holland Scientific Publishing Inc.
New York, N.Y., 1973.

16. WILLS, E. A.
Mineral Processing Technology
An Introduction to the Practical Aspects
of Ore Treatment and Mineral Recovery
Pergamon Press., 1979.