



11
2/2/85

Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

T E S I S

“LIXIVIACION A PRESION DE DOLOMITA CALCINADA”

ROBERTO GASCA CASTRO

INGENIERO QUIMICO METALURGICO

1985



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.

R E S U M E N

El objetivo de este trabajo fué estudiar la posibilidad de extracción del magnesio contenido en una dolomita, mediante un tratamiento previo de calcinación del mineral, seguido de la hidratación de los óxidos y finalmente una lixiviación con dióxido de carbono, para obtener como productos: un líquido (el cual contenía una mayor proporción de magnesio que de calcio, dependiendo esto de algunas condiciones), y un sólido, el cual contuvo más calcio que magnesio. Esta extracción se propone como una etapa preliminar para la obtención del carbonato de magnesio, el cual deberá contener la menor cantidad posible de carbonato de calcio y de impurezas. Los carbonatos de magnesio pueden fácilmente convertirse a óxidos, los cuales son de gran utilidad, principalmente para la industria de refractarios.

Se determinaron los porcentajes de extracción del carbonato de magnesio, partiendo de la dolomita, a diferentes tiempos de lixiviación (1,2, 3.30, 6, 6.30 8, 10, 12) h, a temperatura ambiente y presión de dióxido de carbono de 551.6 KPa.

El tiempo de 6.3 h, corresponde a la máxima extracción de carbonato de magnesio a temperatura ambiente y presión constante de dióxido de carbono de 551.6 KPa (5.55 atmósferas).

I N D I C E

Pág.

INTRODUCCION

IMPORTANCIA DEL TRABAJO EXPERIMENTAL 1

CAPITULO I

GENERALIDADES DEL TEMA 3

- I.1 Antecedentes del magnesio
- I.2 El magnesio
 - I.2.1 Sus propiedades físicas y químicas
 - I.2.2 Yacimientos
- I.3 Importancia del magnesio y sus compuestos en la industria
- I.4 Obtención de magnesio a partir de diferentes materias primas
 - I.4.1 Producción de hidratos del cloruro de magnesio
 - I.4.2 Producción de óxido de magnesio.

CAPITULO II

FUNDAMENTOS DE LA CALCINACION Y LIXIVIACION DE LA DOLOMITA 37

- II.1 Caracterización de la dolomita
 - II.1.1 Principales compuestos integrantes del mineral

##

| | |
|----------|---|
| II.1.2 | Fórmula química del principal compuesto |
| II.1.3 | Características distintivas del mineral |
| II.1.4 | Mineralogénesis |
| II.2 | Análisis térmicos |
| II.3 | Calcinación de la dolomita |
| II.4 | Lixiviación |
| II.4.1 | Variables en el proceso de lixiviación y como influyen |
| II.4.1.1 | Influencia de la presión |
| II.4.1.2 | Influencia de la temperatura |
| II.4.1.3 | Influencia del tamaño de partícula |
| II.4.1.4 | Influencia de la agitación |
| II.5 | Separación con dióxido de carbono, del calcio y magnesio. |

CAPITULO III

EXPERIMENTAL

56

| | |
|---------|--|
| III.1 | Caracterización de la dolomita utilizada en la lixiviación |
| III.2 | Preparación del mineral |
| III.3 | Procedimiento |
| III.3.1 | Aparato empleado |
| III.3.2 | Diseño del experimento |
| III.3.3 | Secuencia operacional |

##

CAPITULO IV

| | | |
|--------|---|----|
| | RESULTADOS Y CONCLUSIONES | 66 |
| IV.1 | Calcinación | |
| IV.2 | Lixiviación | |
| IV.2.1 | Hidratación de los óxidos | |
| IV.2.2 | Carbonatación de los hidróxidos | |
| IV.3 | Precipitación del magnesio contenido en la solución de lixiviación | |
| IV.4 | Conclusiones | 82 |
| | RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS POSTE- RIORES | 84 |
| | BIBLIOGRAFIA | 85 |

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

IMPORTANCIA DEL TRABAJO EXPERIMENTAL

Debido a la situación económica por la que atraviesa el país, se hace necesario crear tecnología propia, siendo éste el motivo por el cual se han creado programas de investigación que nos permitan poder llegar al desarrollo de procesos en los cuales la materia prima que se utilice sea abundante en el país y así poder satisfacer las necesidades que se tengan de un determinado producto, sin tener que recurrir a la importación; logrando con esto la autosuficiencia y así aspirar a ser una nación desarrollada industrialmente.

En México existen dos empresas que obtienen el óxido de magnesio, el cual es de gran utilidad industrialmente; tales empresas son: Química del mar y Química del rey, ambas pertenecientes al grupo PEÑOLES.

La producción que tienen ambas empresas no es suficiente para satisfacer las necesidades que tiene el país ni tiene la calidad requerida por los refractarios, por lo que se hace necesaria la importación de este producto.

El interés de este trabajo radica fundamentalmente en proponer una técnica para obtener óxido de magnesio, a partir del mineral "dolomita", el cual es abundante en el país.

C A P I T U L O I

CAPITULO I

GENERALIDADES DEL TEMA

I.1 Antecedentes del magnesio

Depósitos naturales de magnesita fueron descubiertos en Moravia (provincia checoslovaca), Austria y Crecia durante el siglo pasado; por 1890, ésta fue usada en Europa como material refractario en hornos abiertos.

Por 1913 se inició en Pennsylvania la producción de magnesio partiendo de dolomita.

Antes de la primera Guerra Mundial, la magnesia utilizada en el mundo provenía de los yacimientos de Austria, Hungría y Grecia; al inicio de la guerra estos yacimientos dejaron de producir y en 1917 se inició la explotación en América de yacimientos descubiertos en California y Washington.

Al finalizar la guerra, una tarifa de impuestos a la magnesia cruda desalentó las importaciones que tenía Europa. - Por 1928 la India empezó la exportación de magnesita cáustica-calcinada a los Estados Unidos; La explotación de Brucita en Nevada (Estados Unidos), empezó en 1929.

En el año de 1886, se inició en Alemania la producción a nivel industrial de magnesio por electrolisis de carnalita fundida, en pequeña escala.

En los años posteriores a la primera Guerra Mundial, fué objeto de interés para la industria química alemana, el fundamento científico y técnico para la fabricación de aleaciones de magnesio.

Después de verificarse las propiedades mecánicas para la aplicación técnica de las aleaciones de magnesio, especialmente en la construcción de vehículos y aviones, aumentó la producción mundial, que para 1925, apenas había sobrepasado el límite de 100 t/año, teniendo un aumento insospechado al comenzar la segunda Guerra Mundial; especialmente por el crecimiento de la producción americana, alcanzando la máxima producción en el año de 1943 con 25 000 t/año, para descender bruscamente al terminar la guerra.

Este retroceso fué debido a la supresión de las necesidades bélicas, al aumento de la recuperación de chatarra metálica disponible en grandes cantidades después de la guerra, y a la suspensión de la producción alemana y japonesa, causada por desmantelamiento y prohibiciones de producción.

Hasta cerca de 1935 la producción se efectuaba exclusivamente

por vía eléctrica. A partir de ese momento se aplicaron los procedimientos por reducción térmica.

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

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

| | | |
|-----|-----|---------------------------|
| 27% | | Países comunistas |
| | 63% | Estados Unidos |
| | 20% | Noruega |
| 73% | 7% | Canadá |
| | 10% | Japón, Italia y Francia . |

Tabla I.1 Producción, consumo y reciclado de magnesio
 dado en 10^3 T/año (1978) (Lit 14)

| País | Producción | Consumo | Reciclado |
|------------------|------------|---------|-----------|
| Alemania Federal | | 29.6 | 0.6 |
| Francia | 8.5 | 7.5 | |
| Italia | 9.7 | 5.3 | |
| Gran Bretaña | | 6.3 | 2.7 |
| Noruega | 39.2 | 3.5 | |
| Japón | 11.2 | 19.6 | 10.9 |
| U. S. A. | 135.6 | 99.8 | 31.8 |
| Brasil | | 10.0 | |
| Canadá | 8.3 | 5.4 | |
| Rusia | 75.0 | 58.0 | |
| China | 6.0 | 6.0 | |

I.2 El magnesio

El magnesio, perteneciente al segundo grupo del sistema periódico de los elementos, es incluido por su peso específico, en el grupo de los metales ligeros. El primero de este grupo es el aluminio, que por sus ventajas especiales y debido a su

desarrollo industrial, ha llegado a ser el metal ligero más importante en forma de aleaciones, encontrándosele - aplicaciones de índole tan variadas que se ha hablado del comienzo de la era del metal ligero.

En vista de esto, parece asombroso que el empleo industrial del magnesio, cuyo peso específico es una tercera parte inferior al del aluminio y cuya base de materias primas es tan extensa, quedara limitado durante tanto tiempo a algunos - empleos especiales para los que era de importancia, por su marcada capacidad para oxidarse.

I.2.1 Sus propiedades físicas y químicas

El magnesio puro (99.9%), se parece a la plata por su aspecto, su superficie brillante se hace mate al aire. Se caracteriza por tener una gran afinidad al oxígeno; ligeramente por encima de su punto de fusión arde al aire con llama blanca deslumbrante, propiedad empleada especialmente en la pirotecnia. También su aplicación como desoxidante en la producción de níquel y cobre, así como para reducir térmicamente - otros óxidos y haluros de metales (obtención de diferentes - metales como: cromo, vanadio, cobre, berilio, titanio, etc.); con el nitrógeno forma nitruro de magnesio.

En cloro gaseoso, arde el magnesio al calentarse dando un fuego activo, pues el calor de formación del cloruro es casi el mismo que para el óxido. Con el agua fría reacciona lentamente y con agua caliente y ácidos rápidamente, formando los correspondientes compuestos de magnesio con desprendimiento de hidrógeno.

Se alea con numerosos metales, excepto el hierro; de sus aleaciones sólo unas han conseguido importancia técnica, especialmente las de aluminio y zinc.

El calcio como el magnesio, son elementos pertenecientes al segundo grupo principal del sistema periódico.

Tabla I.2 Metales alcalinotérreos (Lit. 3)

| Elemento | Símbolo | Peso Atómico | Peso Específico | P. f. (°C) | P.ebu. (°C) |
|-----------|---------|--------------|-----------------|------------|-------------|
| Berilio | Be | 9.013 | 1.86 | 1280 | 2970 |
| Magnesio | Mg | 34.32 | 1.74 | 657 | 1100 |
| Calcio | Ca | 40.08 | 1.54 | 845 | 1439 |
| Estroncio | Sr | 87.63 | 2.60 | 757 | 1366 |
| Bario | Ba | 137.36 | 3.74 | 710 | 1696 |
| Radio | Ra | 226.05 | Aprox.6 | 700 | 1140 |

Este grupo se denomina "grupo de los alcalinotérreos", - debido a que los elementos correspondientes, tanto por su situación en el sistema periódico, como por sus propiedades y las de sus compuestos, ocupan una posición intermedia - entre los metales alcalinos y los elementos del tercer grupo; los "metales térreos". Los primeros cinco representantes del grupo de los alcalinotérreos son metales ligeros, en - cambio, el radio es un metal pesado. El berilio y el magnesio cristalizan en forma hexagonal; los restantes metales, en forma cúbica. La estructura reticular del calcio y del - estroncio es la del retículo cúbico centrado en las caras, - mientras que el bario cristaliza en forma de cúbico centrado en el cuerpo. Estos cambios en la estructura cristalina, - son la causa de que, tanto las propiedades como el peso específico, no varíen según el peso atómico creciente.

Los óxidos de estos elementos se obtienen muy fácilmente por calcinación de los carbonatos. Son sólidos blancos, cristalinos, que poseen retículos iónicos tipo cloruro de sodio. El óxido de magnesio es relativamente inerte, especialmente después de haber sido calentado a altas temperaturas; pero - los demás óxidos reaccionan con agua en forma exotérmica para formar los hidróxidos correspondientes. El óxido de magnesio solamente reacciona con el agua para formar el hidróxido, cuando no se ha preparado a temperaturas muy altas, mientras que el berilio no reacciona con el agua.

Los carbonatos de los elementos son térmicamente estables. La temperatura de descomposición aumenta del magnesio hacia abajo, de la misma manera que el carácter básico. Como es de esperarse, la basicidad y la solubilidad de los hidróxidos aumenta hacia los elementos más pesados.

En los metales alcalinotérreos hay una gama de sales que son poco solubles en agua; por ejemplo: los carbonatos, los sulfatos, los fosfatos, los fluoruros y otros. La tabla I.3 nos muestra las solubilidades de estas sales, indicándose en ella el peso en gramos de la correspondiente sustancia que, como máximo, se disuelve en 100 gramos de solución.

Los hidróxidos de los metales alcalinotérreos también absorben dióxido de carbono del aire para formar los carbonatos respectivos, aumentando el grado de absorción del magnesio, siendo el óxido de berilio la excepción, puesto que no absorbe dióxido de carbono del aire.

##

Tabla I.3 Solubilidades, dado en (g/100g solución) (Lit.2)

| | Mg ²⁺ | Ca ²⁺ | Sr ²⁺ | Ba ²⁺ |
|--------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| OH ⁻ | 0.0008 | 0.12 | 0.69 | 3.4 |
| F ⁻ | 0.09 | 0.0016 | 0.012 | 0.16 |
| CO ₃ ²⁻ | 0.02 | 0.0015 | 0.0011 | 0.0017 |
| PO ₄ ³⁻ | 0.0066 | 0.0004 | - | 0.01 |
| SO ₄ ²⁻ | 26.2 | 0.20 | 0.011 | 0.0002 |
| CrO ₄ ²⁻ | 42.0 | 2.2 | 0.12 | 0.0004 |

El hidróxido de magnesio puede precipitar de sus soluciones acuosas, como el del berilio, mientras que los hidróxidos de los restantes elementos son todos moderadamente solubles, aumentando la solubilidad cuanto mayor es el número atómico del metal.

Como los metales alcalinotérreos son muy activos y el calor de formación de sus óxidos es todavía mayor que el de los óxidos alcalinos; los metales deben obtenerse por electrolisis de las sales a fusión. Con este fin se emplea, en general, fusiones de los cloruros o fluoruros alcalinotérreos, a los cuales se agregan ciertas cantidades de otros haluros (generalmente cloruros alcalinos), con el fin de reducir los

elevados puntos de fusión de las sales puras, o como en el caso del cloruro de berilio y de magnesio, se agrega para aumentar la conductividad de éstos, puesto que son muy malos conductores de la electricidad.

El magnesio se produce de diferentes maneras. Una fuente importante es la dolomita, de la cual, una vez calcinada e hidratada, se extrae el calcio por intercambio de iones, empleando agua de mar. El equilibrio es favorable debido a la menor solubilidad del hidróxido de magnesio con respecto al hidróxido de calcio.

El método más importante de preparación del magnesio es la electrolisis de mezclas de halogenuros fundidos ($MgCl_2 + CaCl_2 + NaCl$), de las que se deposita el metal menos electropositivo, que es el magnesio. También se le puede obtener por reducción del óxido de magnesio o de la dolomita calcinada.

I.2.2 Yacimientos

El magnesio no se presenta en la naturaleza como metal puro. En forma de compuestos está extendido por toda la superficie de la tierra y con una participación de un 2.5% en la corteza terrestre; está en octavo lugar de la serie de abundancia,

en tercer lugar en la de abundancia de metales de importancia técnica, después del hierro y el aluminio. Los compuestos de magnesio más importantes en la naturaleza, se presentan en la tabla I.4, ordenados de menor a mayor importancia económica.

Tabla I.4 Compuestos de magnesio presentes en la naturaleza (Lit. 1)

| Compuesto | Mineral | % de Mg. |
|------------|--------------------------|-----------|
| Silicatos | | |
| Carbonatos | 1) Magnesita | 28 a 35 |
| | 2) Dolomita | 12 a 13 |
| Hidróxido | 1) Brucita | 37 a 40 |
| Sulfatos | 1) Kieserita | 17 |
| | 2) Sales dobles | |
| Cloruros | 1) Bischofita | 11 a 11.5 |
| | 2) Sales dobles | |
| | Carnalita | 7 a 8 |
| | Taquidrita | 9.5 |
| | 3) Salmueras - naturales | 0.5 a 5 |
| | 4) agua de mar | 0.14 |

Descripción de los grupos de compuestos mencionados en la tabla I.4.

Silicatos:

La mayor parte de todos los compuestos de magnesio naturales, está formado por los silicatos, en los que el magnesio se encuentra, en parte como mineral secundario y en parte - como silicato de magnesio en diferentes grados de hidratación; como ejemplo tenemos el talco, esteatita, serpentina, olivina, hornblenda, asbesto, espuma de mar, etc. Los silicatos de magnesio no han llegado a tener importancia para la obtención del metal, a pesar de numerosos ensayos, debido a la dificultad para transformarlos en los productos previos; ejemplo: óxido de magnesio, cloruro de magnesio.

Sólo la olivina ha sido aprovechada en los Estados Unidos, pero transitoriamente y en pequeña escala, para la obtención del metal.

Carbonatos:

La magnesita ($MgCO_3$), se presenta en diferentes grados de pureza, como modificación amorfa y cristalina en yacimientos apropiados para la explotación; en numerosos países.

En Europa, merecen mención especial los yacimientos de Austria (Veitsch, Radenthein, Zillertal y Tuxertal), de Grecia

(Eubea, Calcídica); yacimientos menores se encuentran en -
Checoslovaquia, Yugoslavia, Italia, Noruega y Alemania.

De los yacimientos de ultramar, se conocen los de la India
(Salem), de los Estados Unidos (Washington, Nevada), del -
Canadá (Quebec), Manchuria y Austria.

Más extendido que la magnesita, está el carbonato doble de
magnesio y calcio, conocido bajo el nombre de dolomita. La
dolomita propiamente dicha contiene ambos carbonatos en com-
posición estequiométrica ($MgCO_3 \cdot CaCO_3$), pero se designan -
también con este nombre a yacimientos más pobres en magne -
sio.

La dolomita ha llegado a ser una materia prima importante -
para la obtención de magnesio, tanto para el procedimiento
electrolítico, como para el de reducción térmica.

Hidróxidos:

El único hidróxido de magnesio que se conoce en la naturale
za es la brucita; existe en el estado de Nevada (E.U.).

Para su aplicación técnica han sido hasta ahora impedimen -
tos, su inercia para reaccionar y su situación desfavorable
para el transporte.

Sulfatos:

Como sulfato, está el magnesio contenido en una serie de sales dobles de los yacimientos de sales potásicas; por ejemplo tenemos: la cainita, langbeinita, leonita, loewita, polihalita, schoenita, etc. El $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ puro, - se conoce como Kieserita, la reducción de ésta a óxido de magnesio con obtención de dióxido de azufre se ha desarrollado técnicamente, pero no ha encontrado aplicación, hasta ahora, en la producción de magnesio.

Cloruros:

De suma importancia ha llegado a ser para la producción de - magnesio, el gran número de materias primas que contienen el magnesio en forma de cloruro.

1. Sales sólidas:

El cloruro de magnesio puro se presenta en la naturaleza en pequeñas cantidades como bischofita ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). En muy - grandes cantidades se encuentra en sales dobles de magnesio y potasio, como la Carnalita ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), sobre todo en los yacimientos de potasio alemanes, de donde se obtienen - las materias primas más importantes para la producción de sa les potásicas. La Carnalita fué durante mucho tiempo, la base más importante de materias primas para la obtención - industrial de magnesio.

La Carnalita se presenta con poca frecuencia en otros - países. Además de Alemania, se ha conocido en Rusia - donde se dice es empleada todavía en la fabricación de - magnesio.

2. Disoluciones salinas:

En pequeñas concentraciones, pero en cantidades práctica- mente ilimitadas, está disponible el magnesio, en el agua de mar como fuente de materia prima. La composición me- dia del agua de mar, que sólo difiere en las diferentes zonas terrestres en pequeñas cantidades, es la siguiente:

| | | | | | |
|-------------------|-------|-----------|------------------------------------|-------|------------|
| NaCl | _____ | 27.32 g/l | Ca(HCO ₃) ₂ | _____ | 0.178 g/l |
| MgCl ₂ | _____ | 4.18 g/l | K ₂ SO ₄ | _____ | 0.87 g/l |
| MgSO ₄ | _____ | 1.67 g/l | R ₂ O ₃ | _____ | 0.022 g/l |
| MgBr ₂ | _____ | 0.08 g/l | SiO ₂ | _____ | 0.0076 g/l |
| CaSO ₄ | _____ | 1.27 g/l | B ₂ O ₃ | _____ | 0.0285 g/l |

El agua de mar se ha aprovechado ya antes de la última gue- rra en diferentes países, especialmente en los Estados Unidos, para obtener compuestos de magnesio y magnesio metálico.

En las salmueras de los lagos existen, en comparación con el agua de mar, considerables riquezas de sales magnésicas -- (0.5 - 5.0% Mg), que sirven también a los Estados Unidos co-

##

mo fuente de materia prima para la producción de magnesio - metálico. Otra fuente importante de materias primas, son las llamadas aguas amargas, que son las aguas madres, originadas en la producción de sal gema en salinas.

I.3 Importancia del magnesio y sus compuestos en la - industria

El magnesio metálico es usado en países altamente industrializados, como son: los Estados Unidos, Alemania Occidental, Japón y Francia; esto es debido a su gran variedad de aplicaciones.

El magnesio es utilizado como desoxidante en la producción de níquel y cobre (por tener una gran afinidad hacia el oxígeno), en la fabricación de aleaciones y compuestos de alta pureza.

Los compuestos de magnesio tienen muy variadas aplicaciones, por ejemplo: el óxido de magnesio es utilizado en la fabricación de refractarios, los cuales tienen un carácter básico, que es por lo que son de importancia en procesos térmicos - donde se requiere resistencia a escorias de alta basicidad, como en los hornos básicos de hogar abierto para la fabricación de acero.

##

Las principales cualidades de los refractarios básicos - son, desde luego, la resistencia a elevadas temperaturas, a la acción corrosiva de escorias básicas, óxidos, polvos y humos. Su gran empleo se debe preponderantemente al - auge de la aceración al oxígeno. Estos refractarios se subdividen en aquéllos de magnesita, dolomita, cromita, - cromo-magnesita.

Lo sobresaliente en la magnesita (MgO), se basa en que tiene muy alto punto de fusión ($2800^{\circ}C$), y notable resistencia al ataque por óxido de hierro.

Los refractarios a base de magnesita están formados, en su mayor parte, por magnesita en forma de periclasa y por SiO_2 , además de Al_2O_3 , CaO y Fe_2O_3 , en parte como componentes - apreciables, así como componentes perjudiciales.

De entre las impurezas, el SiO_2 y el Al_2O_3 , presentan una acción desfavorable al fenómeno del reblandecimiento por el calor; por el contrario, la presencia de CaO y de Fe_2O_3 , - favorece la formación de periclasa y la aglomeración de la - masa.

La dolomita calcinada, que se obtiene por un fuerte calentamiento de la dolomita natural, es mucho menos estable a la - humedad que la magnesita, debido a su elevado contenido en -

##

óxido de calcio. Incluso la dolomita calcinada a muy elevadas temperaturas es incapaz de resistir la acción de la intemperie durante el almacenamiento, por lo que se emplea directamente a la salida del horno de calcinación,.

Tabla I.5 Análisis químicos de tres óxidos de magnesio, -
dado en (%).

| Componente | OM-95 | 99 A.D. | LUDINGTON 98 |
|--------------------------------|-------|---------|--------------|
| SiO ₂ | 2.10 | 0.10 | 0.80 |
| Al ₂ O ₃ | 0.35 | 0.10 | 0.40 |
| Fe ₂ O ₃ | 0.28 | 0.11 | 0.20 |
| CaO | 1.48 | 1.01 | 0.60 |
| MgO | 95.79 | 98.68 | 98.00 |

El óxido de magnesio es también muy importante en la fabricación de aislamientos térmicos, en el procesado del papel, en la industria (del cemento, caucho y rayón), en procesos químicos, en la obtención de magnesio metálico, en la fabricación de productos farmacéuticos, etc.

El carbonato de magnesio es muy necesario para la industria farmacéutica y de cosméticos, de pigmentos y tintas, cerámicas, del caucho, del vidrio, etc.

##

El hidróxido de magnesio es de gran importancia en la industria farmacéutica; de pulpas y en la refinación de azúcar.

El cloruro de magnesio se utiliza en la obtención del magnesio metálico por métodos electrolíticos, en la industria textil, del papel, cerámica, cementera y química.

El sulfato de magnesio es de gran importancia en la industria de tratamientos químicos, de fertilizantes y en la farmacéutica.

I.4 Obtención de magnesio a partir de diferentes materias primas

En general, los procesos para la extracción del magnesio pueden dividirse en dos grupos que son: por electro-beneficio y por reducción térmica.

A causa del elevado potencial estándar positivo del magnesio, todos los ensayos de precipitación, a partir de disolventes acuosos u orgánicos, no han tenido éxito debido al potencial estándar del H_2 , el cual se reduce primeramente, por lo que el agua presente en la solución se descompone antes de reducir el magnesio.

##

Por este motivo, el interés técnico se ha dirigido exclusivamente hacia el electro-beneficio, con electrolito fundido.

Un compuesto especialmente apropiado para este fin, ha demostrado ser el cloruro de magnesio. Los múltiples procesos para obtener un cloruro de magnesio, a partir de diferentes materias primas, se encuentran en las figuras I.1 (a) y I.1 (b).

Los procedimientos propuestos y empleados técnicamente para la obtención de magnesio por reducción térmica de compuestos de magnesio, se diferencian tecnológicamente por la clase de los reductores empleados.

En la utilización de óxidos de magnesio como materia prima para la obtención de magnesio por reducción térmica, es común el empleo de reductores metálicos, como es el caso del calcio, aluminio; un reductor llamado "aleación previa" (con 45% de Al, 1% de Si, resto Fe), obtenida en la fusión térmica de bauxita.

De los reductores metálicos, ha pasado a primer plano en los últimos años, el silicio; por dar mejores resultados.

La reducción térmica de los diferentes compuestos de magnesio ($MgCO_3$, MgO , $MgCl_2$ y $MgSO_4$), ha sido efectuada con carburo de calcio en vacío a temperaturas entre 1200°C y 1600°C, obteniendo magnesio metálico.

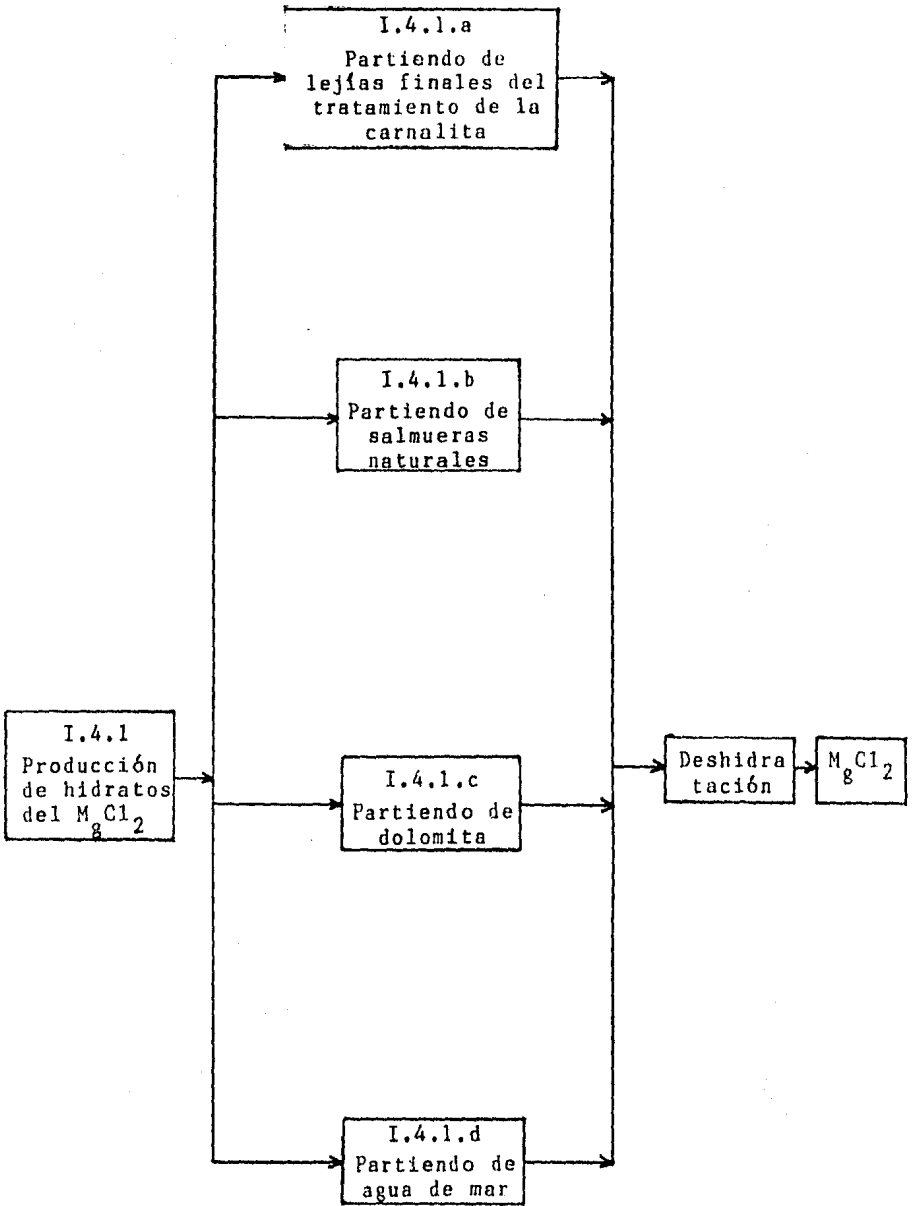


Fig. I.1.(a) Diagrama general de los procesos para obtener - $MgCl_2$, a partir de hidratos del $MgCl_2$.

La reducción de óxidos de magnesio con carbón, como el reductor más barato, ha sido intentada en vano por muchos investigadores. En el mejor de los casos, estos experimentos dieron un producto pulverizado de bajo contenido metálico, del cual no se conseguía sacar magnesio compacto.

I.4.1 Producción de hidratos del cloruro de magnesio

I.4.1.a La lejía final, resultante en la obtención del cloruro de potasio a partir de carnalita, normalmente tiene la siguiente composición:

| | | |
|---------|-------|------------------|
| 372 g/l | _____ | $MgCl_2$ |
| 14 " | _____ | KCl |
| 12 " | _____ | NaCl |
| 21 " | _____ | $MgSO_4$ |
| 887 " | _____ | H ₂ O |

A partir de esta lejía se puede obtener, evaporando y cristalizando, el hexahidrato $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, con un contenido de:

| | | |
|----------|-------|------------------|
| 45 - 48 | _____ | $MgCl_2$ |
| 1.0- 1.5 | _____ | KCl |
| 1.0- 2.0 | _____ | NaCl |
| 0.4- 1.0 | _____ | $MgSO_4$ |
| 50 - 52 | _____ | H ₂ O |

##

Un cloruro de magnesio hexahidratado completamente puro, es obtenido por una nueva recristalización.

I.4.1.b Debido a la evaporación de las aguas de mar o de las aguas de lagos salados, se presenta la precipitación de las sales disueltas en éstas.

Cuando se ha doblado la salinidad del agua, a causa de la evaporación, se precipitan el carbonato de calcio y el óxido de hierro.

Si el volumen original del agua se reduce aproximadamente en un 20%, se precipita el yeso. El cloruro de sodio que forma el 80% de las sales disueltas, empieza a precipitarse cuando el volumen original del agua queda reducido al 90%, aproximadamente. A causa de la evaporación, se ve afectada la densidad relativa del agua y con esto se propicia la precipitación de las sales disueltas, en el siguiente orden:

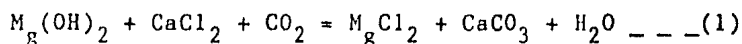
##

Tabla I.5 Precipitación de las sales del agua de mar -
(Lit. 1)

| °Bé | Densidad relativa | Precipitación de: |
|---------|-------------------|--|
| 25 | 0.9032 | Sulfato cálcico |
| 27 | 0.8917 | Sal común pura |
| 29 - 33 | 0.8805 - 0.8589 | Sal común impurificada - con cantidades crecien - tes de sales de magnesio |
| 35 | 0.8485 | Lejía de cloruro de mag - nesio. |

El tratamiento de la salmuera natural para obtener el cloruro de magnesio, se representa en la Fig. I.2

I.4.1.c Partiendo de dolomita en la obtención del cloruro de magnesio, se tienen dos métodos técnicos, basados en la reacción química:



Esta transformación puede llevarse a cabo también con dolomita calcinada.

##

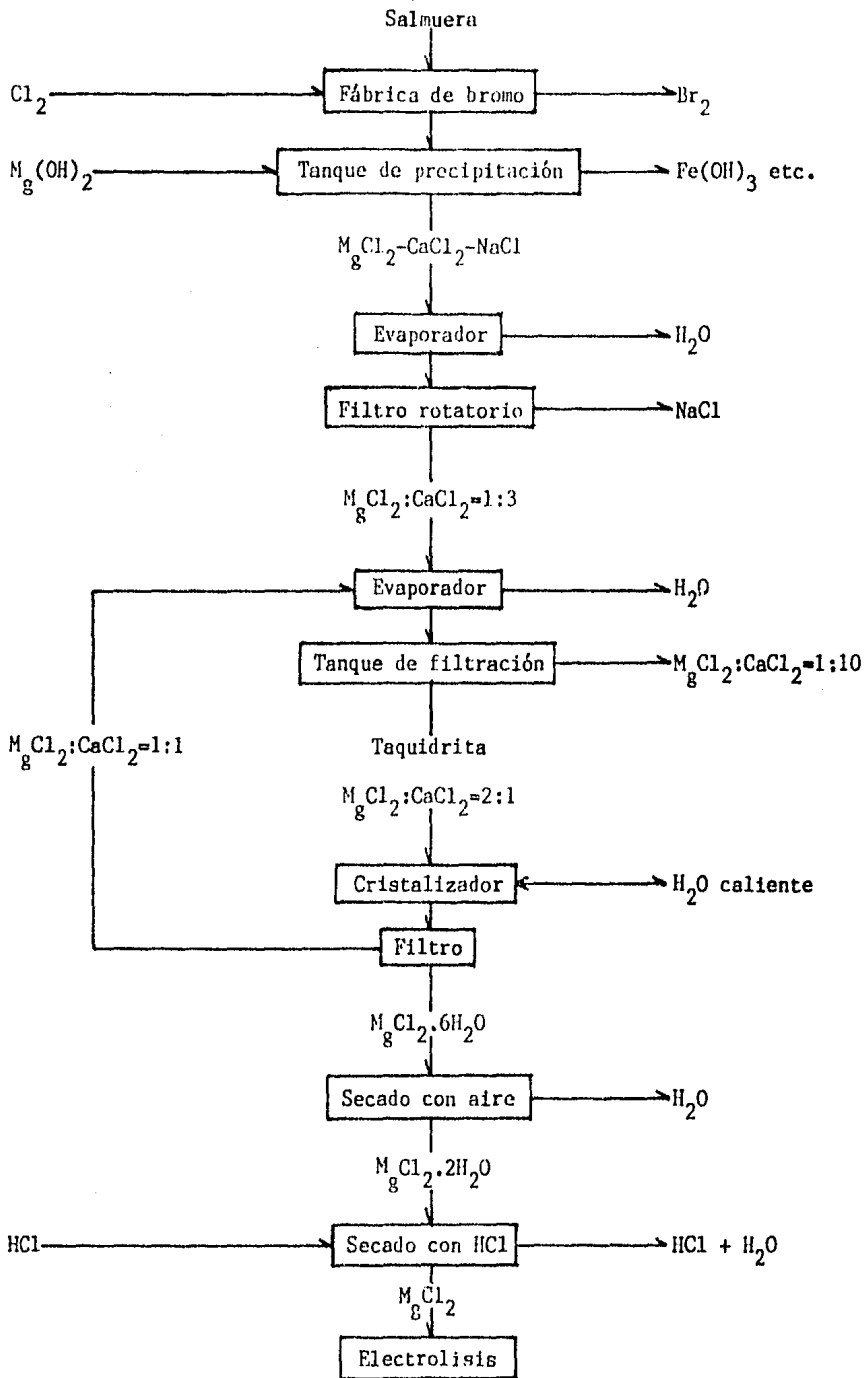
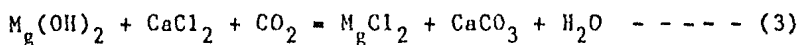
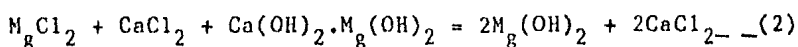
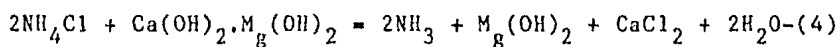


Fig. I.2 Preparación de la salmuera para obtener MgCl₂, según el procedimiento de la Dow Hermal Comp.

Un procedimiento llevado a cabo por una industria italiana, consiste en disolver la dolomita con ácido clorhídrico, - producido en parte, por elaboración del cloruro obtenido en la electrolisis del cloruro de magnesio, dando una lejía de cloruro de calcio y de magnesio. Esta lejía es transformada con dolomita calcinada hidratada y después con dióxido de carbono:



En el segundo procedimiento, la regeneración de las lejías de cloruro amónico producido en el procedimiento del amoníaco-sosa, no se realiza como de costumbre con cal, sino con dolomita calcinada hidratada, según:



La solución resultante es transformada por insuflación de dióxido de carbono (producido al calcinar la dolomita), según la ecuación (1). El tratamiento de la dolomita por este método se encuentra representado en la Fig. I.3.

##

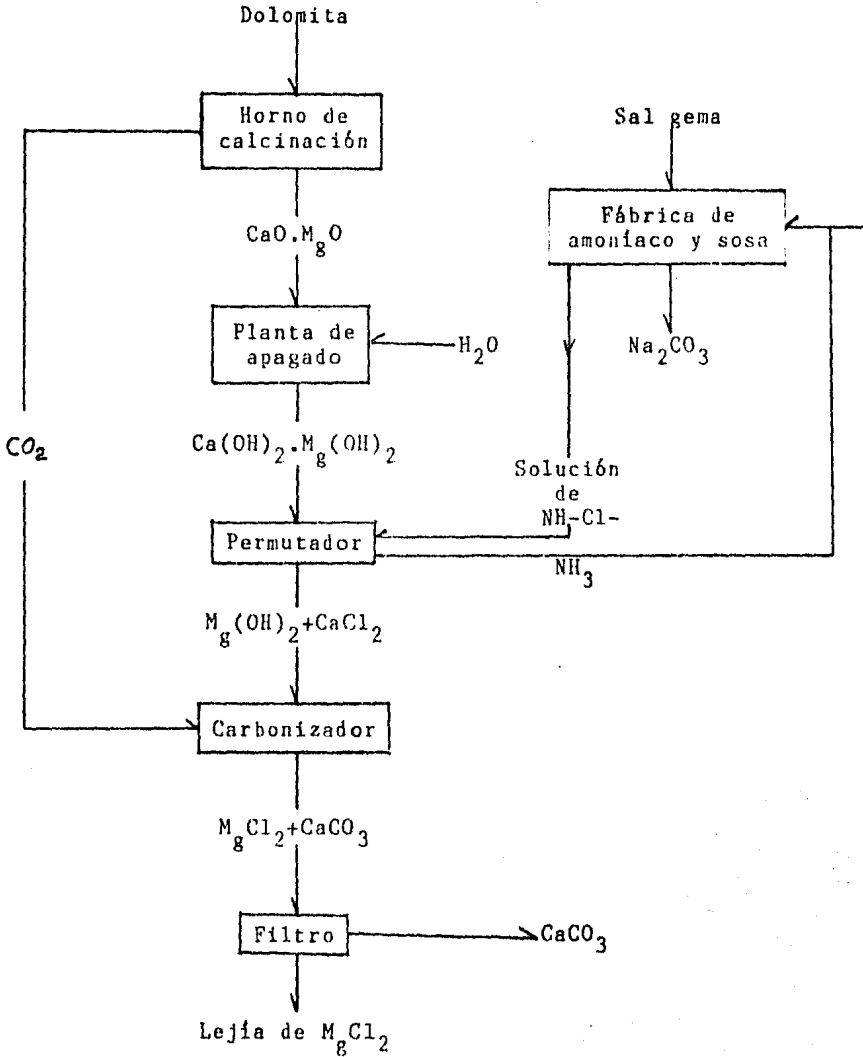


Fig. I.3 Tratamiento de la dolomita en el método de la Magnesium Alkali Co.

I.4.1.d Aunque se obtiene el hexahidrato de cloruro de magnesio por evaporación, cuando se parte de lejías concentradas de cloruro de magnesio, como las que se producen en los procesos antes descritos, esto no resulta económico para disoluciones tan diluídas como es el agua de mar. Por este motivo se precipita el magnesio con lechada de cal o de dolomita, en forma de hidróxido, lo cual se puede realizar, - debido a la pequeña solubilidad del hidróxido de magnesio.

El hidróxido de magnesio precipitado puede transformarse en lejía concentrada de cloruro de magnesio por disolución en ácido clorhídrico o según la ecuación (1).

La dificultad principal consiste en que el hidróxido de magnesio es difícil de filtrar, ya que forma un coloide. El requisito para producir un óxido de magnesio pobre en cal, es una cal muy pura o hace necesaria otra purificación del hidróxido de magnesio primeramente precipitado. La preparación del agua de mar para este procedimiento, se representa en la Fig. I.4.

Todos los procedimientos descritos anteriormente dan como - producto, un hidrato del cloruro de magnesio; por lo cual, como siguiente paso deberá realizarse una deshidratación - para obtener un cloruro de magnesio útil para la obtención de magnesio metálico por el procedimiento electrolítico.

##

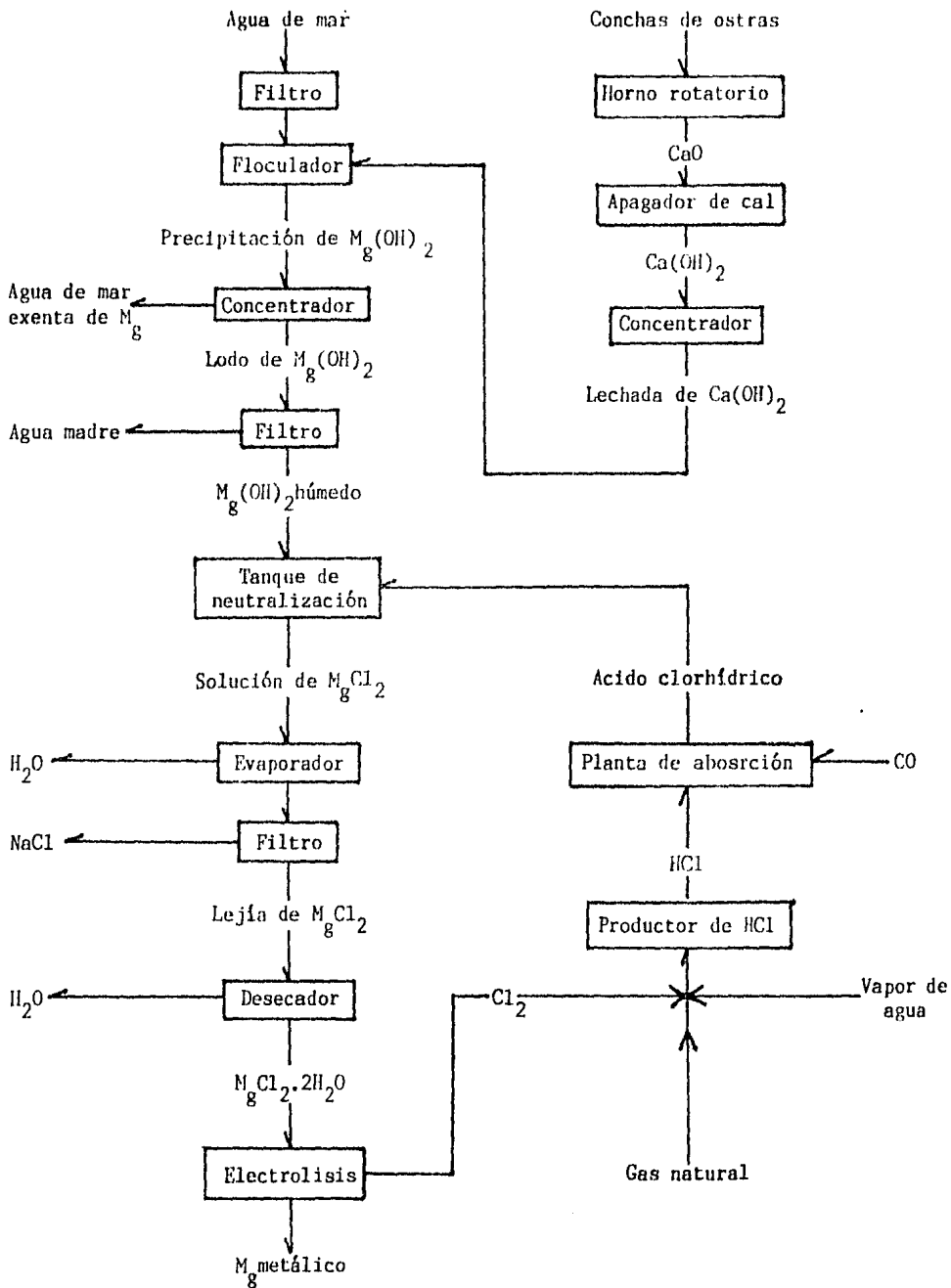


Fig. I.4 Preparación del agua de mar por el método de la Dow Chemical Co.

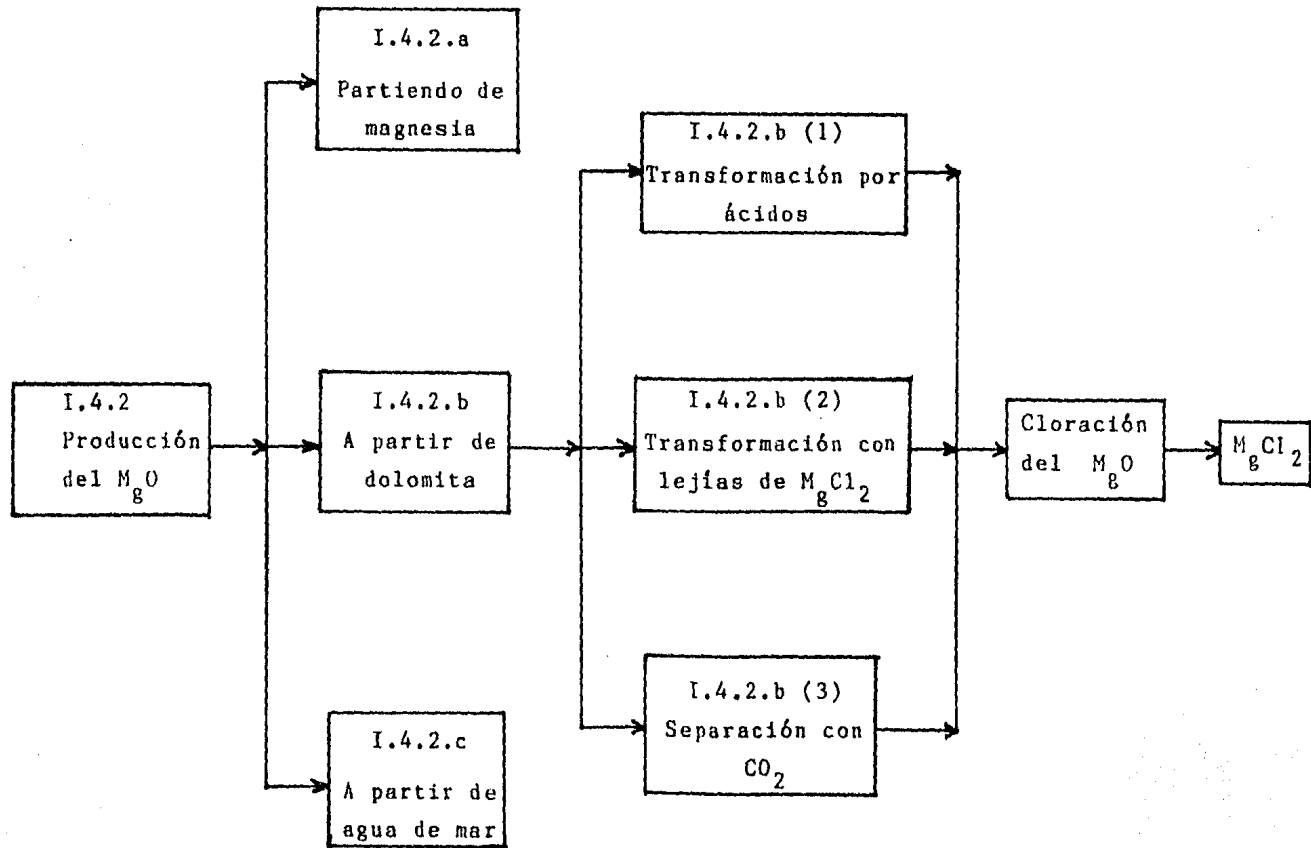


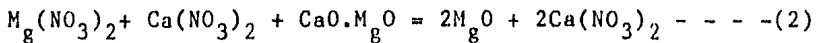
Fig. I.1. (b) Diagrama general de los procesos para obtener $MgCl_2$ anhidro por cloración de MgO .

I.4.2 Producción del óxido de magnesio

I.4.2.a El óxido de magnesio se produce de la manera - más sencilla, calcinando magnesita natural en hornos rotatorios y de cuba. Investigaciones minuciosas (Lit. 13), - han demostrado que el carbonato de magnesio natural desprende su dióxido de carbono por encima de 500°C, y que en este proceso, hasta temperaturas de unos 800°C, se conserva la estructura externa del carbonato. Dentro de estos límites de temperatura se puede conseguir un óxido de magnesio reactivo.

I.4.2.b Los procedimientos de elaboración de la dolomita descritos en la obtención de cloruro de magnesio, pueden implantarse también para la producción de óxido de magnesio.

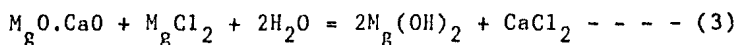
I.4.2.b (1) Se ha propuesto disolver dolomita en ácido nítrico y combinar de esta manera, la producción de nitrato cálcico:



También se puede disolver el CaO de la dolomita calcinada, - añadiendo una cantidad de ácido mineral equivalente a la parte de CaO, que forma una sal soluble de calcio, de manera - que queda como residuo óxido de magnesio puro.

##

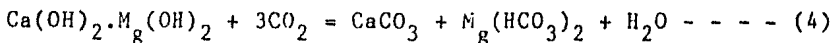
I.4.2.b (2) Ha tenido importancia la transformación de las -
 leñas finales de la industria potásica con dolomita calci-
 nada, o con cal, para la obtención de óxido de magnesio:



El hidróxido de magnesio ya separado, se deshidrata sobre de
 secadores de banda o platos, y se calcina en un horno de tubo
 rotatorio.

I.4.2.b (3) La separación de magnesio y calcio puede tener lu
 gar también por el procedimiento indicado de Pattinson, con
 dióxido de carbono, pasando por el bicarbonato de magnesio.

Está basado en que, al carbonatar hidróxido de calcio y de -
 magnesio, el dióxido de carbono precipita primero al calcio
 en forma de carbonato, formándose entonces el bicarbonato de
 magnesio, el cual queda en solución.



El bicarbonato obtenido por este proceso, puede ser tratado
 por el procedimiento llamado así "por bicarbonato", el que
 se indica en la Fig. I.5.

##

I.4.2.c El procedimiento para obtener el óxido de magnesio a partir del agua de mar, sería similar al utilizado para la obtención de hidratos del cloruro de magnesio, sólo que, - cuando se tiene el hidróxido de magnesio en el proceso, cambia la preparación de éste, como se indica en la Fig. 1.5

Si se desea obtener cloruro de magnesio a partir del óxido de magnesio, deberá realizarse una cloración.

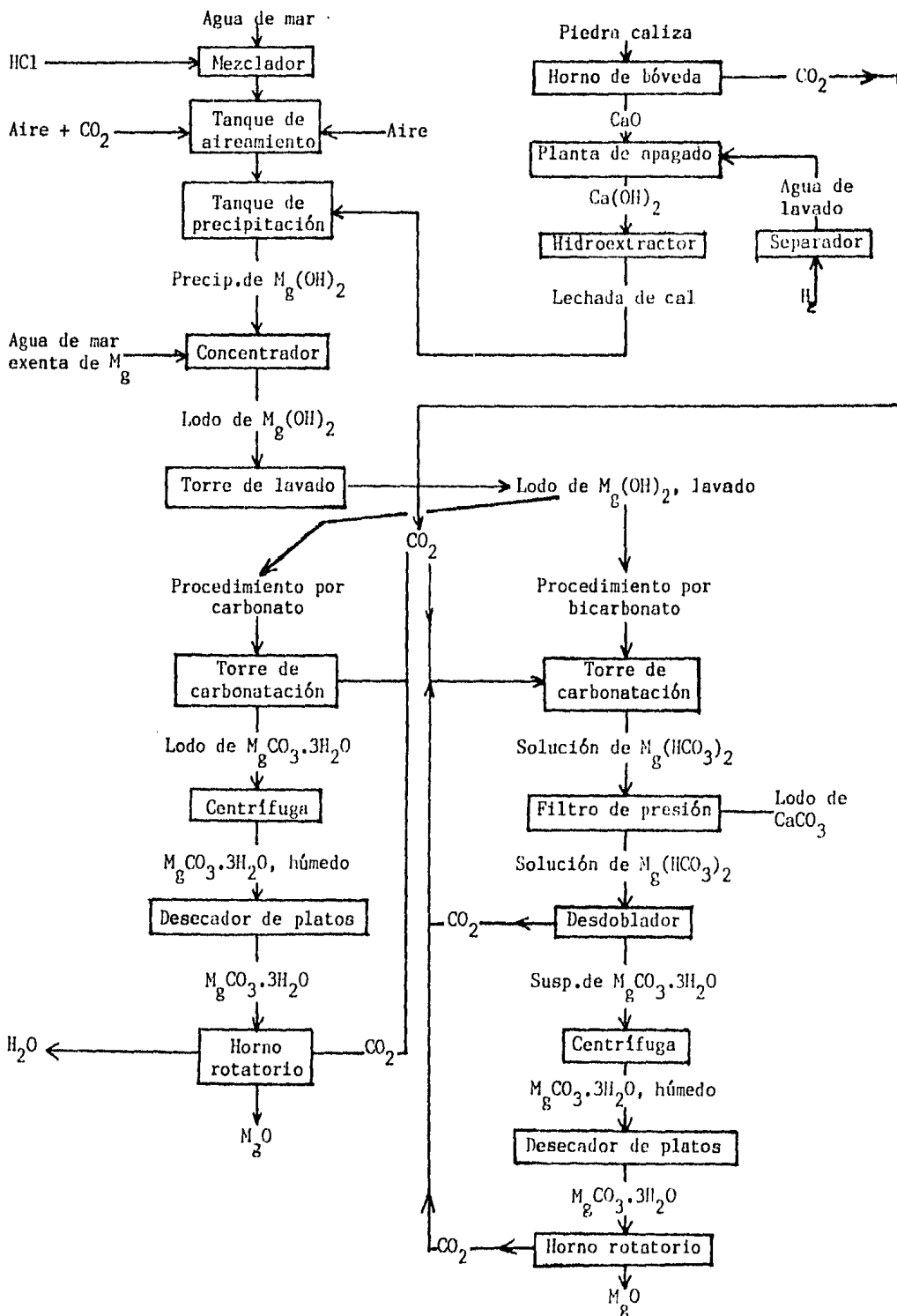


Fig. I.5 Tratamiento del agua de mar para obtener MgO, según el procedimiento de la I.G. Farbenindustrie, A.G.

C A P I T U L O II

CAPITULO II

FUNDAMENTOS DE LA CALCINACION Y LIXIVIACION DE LA DOLOMITA

II.1 Caracterización de la dolomita

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 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), que se encuentra comúnmente en proporciones menores. En casos excepcionales se encuentra mezclada con el mineral brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$). (Lit. 8)

II.1.1 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 fierro, manganeso y sílice; como minerales son las arcillas, el peder nal y el cuarzo; tanto en nódulos como en forma de arenas, - así como también materia orgánica.

##

Las impurezas de las rocas carbonatadas varían considerablemente en tipo y cantidad, siendo esto, un factor de selección de calizas y dolomitas para usos industriales.

II.1.2 Fórmula química del principal componente

La fórmula de acuerdo al sistema IUPAC es: $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, - donde los carbonatos de calcio y magnesio se encuentran en proporción de 1:1.

El calcio y magnesio presentan propiedades semejantes, por ser integrantes de la familia de los metales alcalinotérreos.

II.1.3 Características distintivas del mineral

La dolomita es un poco más pesada y dura que la caliza, sus cristales tienen exfoliación romboédrica perfecta, se presenta en forma de cristales (incoloros, blancos, rojizos, verdosos, rosados, grises y negros); pueden ser transparentes o translúcidos. La dureza que presentan es de 3.5 a 4.0 de la escala de Mohs; el peso específico es de 2.8 a 2.9; su lustre es vítreo, tirando a perlino en algunas variedades; a la temperatura de 800 - 900°C, se reduce a $(\text{CaO} \cdot \text{MgO})$; índice de refracción de 1.5 a 1.6 (en estado puro); en estado impuro se incrementa (aumenta con el incremento de fierro o manganeso). Es ligeramente soluble en ácido clorhídrico diluido.

##

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 identificarlos 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 un 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.

II.1.4 Mineralogénesis

En general ha habido dos teorías sobre el origen de la dolomita. Una teoría mantiene que la dolomita fue precipitada directamente como tal, desde el agua del mar, -ésta es denominada teoría de precipitación primaria-, y otra en que los depósitos calcíticos previamente existentes, fueron alterados a dolomita en el fondo del mar o después de haber sido sepultados ligeramente, -ésta es denominada la teoría de reemplazamiento penecontemporáneo-. (Lit.10)

##

Se conviene generalmente, en que la dolomita, como roca, - es de origen secundario, habiéndose transformado de caliza ordinaria por la acción de las soluciones que contienen magnesio. Este cambio se conoce comúnmente como dolomitización.

Las aguas que contienen magnesio son, probablemente en la mayoría de los casos, aguas de mar, pero también las aguas - subterráneas o termales de origen profundo, pueden haber sido activas. Las condiciones más favorables para la dolomitización consisten en calor, presión, alto contenido de magnesio en las aguas y largos períodos de tiempo. Consecuentemente, entre más antigua es una caliza y entre más profundamente enterrada bajo la corteza terrestre se encuentre, mayor es la probabilidad de que se convierta en dolomita.

II.2 Análisis térmico

Los resultados del análisis térmico se presentan en forma de curva continua, trazándose temperatura del horno contra la - pérdida de peso o variación de temperatura en la muestra, con respecto a la del horno, manteniéndose una velocidad de calentamiento fija, en el horno.

##

Sólo con una velocidad de calentamiento constante, puede - determinarse el punto de inflexión, cuando la muestra sufre un cambio físico o químico. Después de este punto, la temperatura se mantendrá constante hasta el término del cambio, momento en que aumenta rápidamente la temperatura hasta la establecida por el programador.

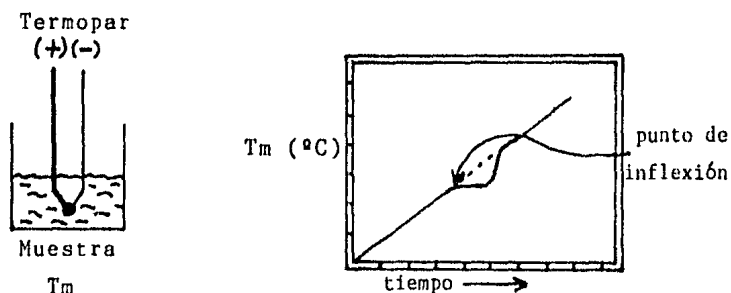


Fig. II.1

Este principio es usado en la determinación de diagramas de fase, - (método de curvas de enfriamiento).

En lo anterior se basa el análisis térmico diferencial (ATD), sólo que se tendrán dos portamuestras, una de las cuales contendrá a la muestra y la otra, una referencia (donde generalmente se usa alumina de alta pureza, por ser térmicamente - inerte hasta los 2050°C, la cual es su temperatura de fusión),

##

estos portamuestras se colocan en un horno o sobre un bloque de calentamiento, de tal manera que ambos tengan la misma temperatura. Dos termopares son conectados en la muestra y la referencia respectivamente, de tal manera que nos dé como medición, la diferencia entre ambos, por lo tanto el voltaje resultante será igual a cero, a menos que la muestra sufra un cambio y su temperatura aumente o disminuya con respecto a la referencia.

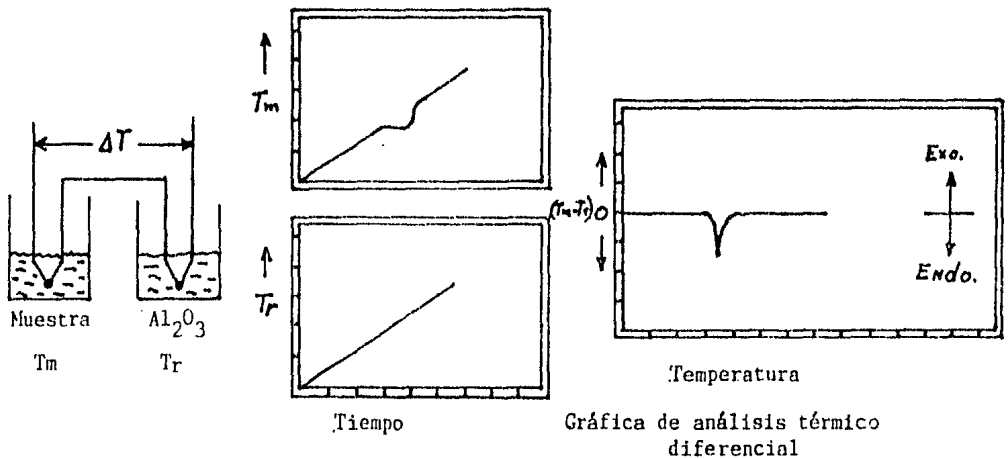


Fig. II.2

Los picos que se presentan pueden ser exotérmicos o endotérmicos, si la temperatura de la muestra es menor que de la referencia, el cambio será endotérmico; como ejemplo se tiene la fusión, ebullición, sublimación, cambio de fase cristalina, etc.

Si la temperatura de la muestra es mayor que de la referencia, se entiende que la muestra es sobrecalentada y el cambio será exotérmico; ejemplo: oxidación, combustión, polimerización, etc.

La termogravimetría es una técnica de análisis térmico en el cual, por medio de un aparato conocido como termobalanza, se puede detectar y registrar los cambios de masa de una sustancia, en función de la temperatura y a veces, del tiempo.

Los resultados aparecen normalmente como una gráfica de pérdida de peso, debido a una descomposición.

La muestra (de pocos miligramos usualmente), es calentada a una velocidad constante ($1 - 20^{\circ}\text{C}/\text{min.}$), teniendo una masa constante M_i , la cual se empieza a descomponer a una temperatura T_i .

Bajo las condiciones de calentamiento dinámico, la descomposición se lleva a cabo en un rango de temperatura, $T_i - T_f$ y se obtiene un segundo peso constante que corresponde al peso residual M_f . Los pesos M_i y M_f y AM , son propiedades fundamentales de la muestra, en contraste con las temperaturas T_i y T_f , las cuales dependen de variables, así como las de velocidad de calentamiento, naturaleza de la muestra (forma cristalina, tamaño de cristal, etc.) y la atmósfera.

##

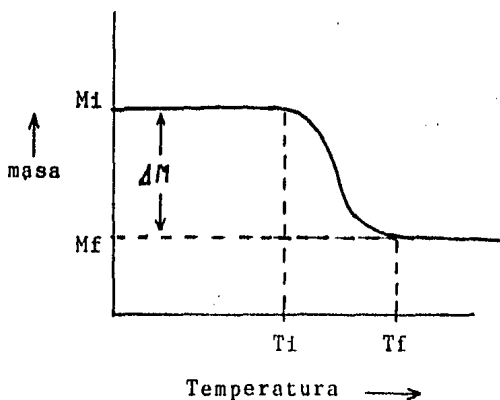


Fig. II.3 Gráfica termogravimétrica clásica

Casi todos los procesos de variación de peso que pueden ser medidos por el análisis termogravimétrico (ATG), absorben o desprenden energía, por esto es que puede ser usado también el (ATD) en estos casos.

Por ambos métodos se registran efectos originados por reacciones químicas; como son la descomposición, disociación, deshidratación, oxidación y reducción, combinación directa, desplazamiento, etc.

Pero no todos los procesos de cambio de energía van acompañados de variación de peso, esto es el caso de los cambios físicos como la fusión, inversión de estructura cristalina, --destrucción del retículo cristalino, sublimación, ebullición, vaporización, etc., los cuales no se registran por el (ATG).

##

Los cambios físicos también son registrados en el (ATD). Tal diferencia entre ambos métodos nos permite distinguir entre un cambio físico de un químico.

Tanto el (ATG), como el (ATD), son una herramienta de gran utilidad para lograr la calcinación de una dolomita, puesto que nos indican el comportamiento del material en estudio, al exponerse a una velocidad de calentamiento constante y las condiciones de temperatura y tiempo en que se logra una calcinación completa del material.

II.3 Calcinación de la dolomita.

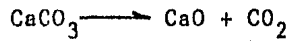
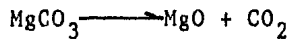
Si calentamos los carbonatos a temperaturas elevadas, desprenden dióxido de carbono. Esta descomposición térmica se produce a temperatura más baja, para el carbonato de magnesio que para el de calcio. En la figura siguiente se muestra gráficamente la disociación térmica en función de la temperatura.

Por lo tanto, cuando calentamos un carbonato, se inicia el desprendimiento intenso de dióxido de carbono a partir de una determinada temperatura. Si continuamos aumentando la temperatura se llega a un punto en el cual la presión de disociación es igual a 1 atm.

##

A esta temperatura, que para el carbonato de magnesio es de unos 550°C y para el carbonato de calcio de 900°C, el correspondiente carbonato se ha descompuesto totalmente.

El proceso de la eliminación térmica de dióxido de carbono - se llama "calcinaación" de los carbonatos. Con ello se obtienen los óxidos respectivos.



La dolomita tiene un comportamiento como de mezcla mecánica de magnesita (MgCO_3) y calcita (CaCO_3). (Lit.)

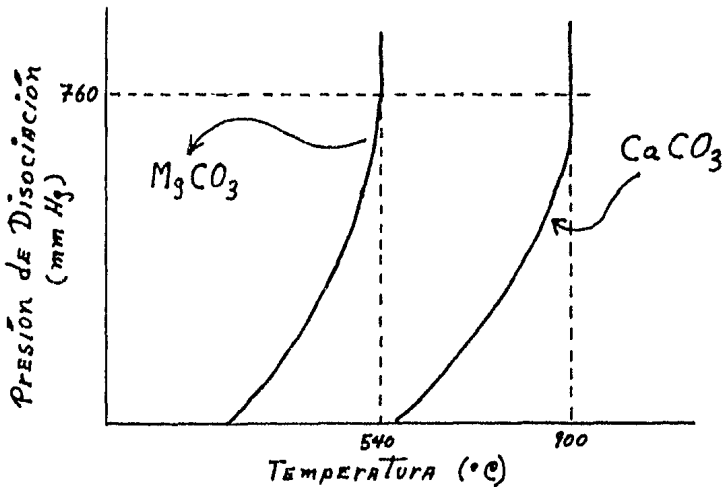


Fig. II.4 Calcinaación de los carbonatos. (Lit. 2)

##

Los procesos de lixiviación en hidrometalurgia, involucran - la disolución de las materias primas que son tratadas con un agente químico para formar una solución que contenga los metales que se deseen recuperar. Además del disolvente seleccionado, el mineral, el concentrado o el calcinado que se va a tratar, constituye la materia prima de lixiviación. El metal deseado en el mineral, puede encontrarse en estado libre, o - bien, en forma de carbonato, silicato, óxido, de sulfato.

La lixiviación es un método selectivo de separación de valores, puesto que el metal que se desee recuperar, puede ser transformado a un compuesto soluble, y las impurezas pueden quedar como insolubles, con lo que se logra la separación del metal deseado.

El problema de la lixiviación es el determinar las condiciones mecánicas, químicas y económicas, mediante las cuales se obtenga una disolución máxima del metal deseado, así como también se obtengan utilidades económicas.

Existen varias condiciones que un reactivo de lixiviación - deberá cumplir, siendo su costo uno de los más importantes, (deberá ser económico). Otra sería la habilidad para disolver selectivamente el mineral a tratar, la facilidad de conseguirse, la capacidad para ser reciclado y los problemas -

##

de corrosión que pueda ocasionar en el equipo.

II.4.1 Variables en un proceso de lixiviación y cómo influyen.

Las variables que pueden alterar un proceso de lixiviación son: la presión, temperatura, tamaño de partícula, agitación.

II.4.1.1 Influencia de la presión

La lixiviación a presión se realiza con el propósito de aumentar la velocidad de disolución de todos los valores en el agente químico lixivante. Los autoclaves para lixiviación a presión, también permiten obtener más altas temperaturas que en los tanques abiertos; no permite pérdidas por evaporación del disolvente debido al aumento en la temperatura del punto de ebullición del agente lixivante.

En las reacciones que involucran sólidos o líquidos, debido a que éstos son casi incompresibles, el cambio de presión prácticamente no tiene efecto sobre el punto de equilibrio de la reacción. En los sistemas que involucran sólidos o líquidos y gases, sólo deberá prestársele atención a los gases involucrados.

En las reacciones que involucren sólo gases, al aumentar la presión, el sistema se acomodará por sí mismo, desplazándose

en aquella dirección que ocupe un volumen menor.

II.4.1.2 Influencia de la temperatura

Si se realiza una reacción química en un sistema, la temperatura final es generalmente diferente de la temperatura inicial. Si después de la reacción, el sistema queda más caliente, deberá fluir calor hacia el medio ambiente para que el sistema recobre su temperatura inicial. En este caso, la reacción será endotérmica.

Por lo tanto, el efecto de la temperatura sobre una reacción química, dependerá de si la reacción es endotérmica o exotérmica.

Al disminuir la temperatura en una reacción exotérmica, ésta será favorecida, mientras que en una reacción endotérmica, ésta se favorece si se aumenta la temperatura.

II.4.1.3 Influencia del tamaño de partícula

Obviamente, el proceso de lixiviación es más rápido cuando las partículas de mineral son pequeñas, debido a que, entre más pequeña sea, será mayor la superficie de contacto entre el mineral y el agente lixivante.

##

La trituración y la molienda constituyen el primer paso, - mediante el cual se reduce el mineral a fragmentos de tamaño fácilmente manejable a granel, al mismo tiempo que permite el acceso del agente disolvente hasta el mineral deseado. En general, en este primer paso se tiende a quebrar el mineral hasta un tamaño adecuado y, si se requiere, también a separar los gruesos de los finos para tratarlos aisladamente de la manera más adecuada para cada uno de ellos.

II.4.1.4 Influencia de la agitación

Las partículas de mineral que contienen el metal deseado, embebidas en la ganga y el mecanismo de lixiviación que se lleva a cabo por disolución y difusión, dependen de la permeabilidad de la ganga. Los iones del disolvente difundirán hacia adentro de la partícula sólida, y los iones disueltos difundirán hacia el licor en una trayectoria estrecha mediante la reacción de disolución. Los iones disueltos pueden escapar fácilmente a la solución por difusión. Como resultado de lo anterior, la concentración del ion metálico en la partícula necesita ser alta durante la mayor parte del proceso, para que el reactivo alcance el sitio de la reacción por difusión.

La acumulación de altas concentraciones de sales disueltas

##

en la capa que se hace inactiva por la saturación de estas sales en la periferia de la partícula, puede ser minimizada por agitación para reducir el espesor de esta capa, las cuales son mucho más importantes en sus efectos en los líquidos que en los gases.

El burbujeo de aire o la agitación mecánica son los dos métodos más comunes usados para conservar la pulpa en agitación.

II.5 Separación con dióxido de carbono del calcio y magnesio.

La separación de calcio y magnesio en una dolomita, se logra por una lixiviación a presión, con dióxido de carbono.

El procedimiento Pattinson, consiste en pasar una corriente de CO_2 , por una solución que contenga iones Ca^{2+} y Mg^{2+} .

Este procedimiento está basado en que: al carbonatar al hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) y al de magnesio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), el dióxido de carbono precipita primero al calcio en forma de carbonato, debido ésto a que la solubilidad del calcio como carbonato, es mucho menor que la del magnesio, lo cual se muestra en la tabla I.3.

##

Al continuar el paso de dióxido de carbono, se formará el ion bicarbonato (HCO_3^-), debido al exceso de dióxido de carbono presente en la solución; el cual se combinará con el magnesio para formar el bicarbonato de magnesio - - - ($\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$), el cual posee una solubilidad casi 100 veces mayor; logrando con esto que el magnesio permanezca en solución.

La solubilidad del magnesio en forma de bicarbonato, aumenta considerablemente; según investigaciones, al aumentar la presión de dióxido de carbono. (Lit. 1)

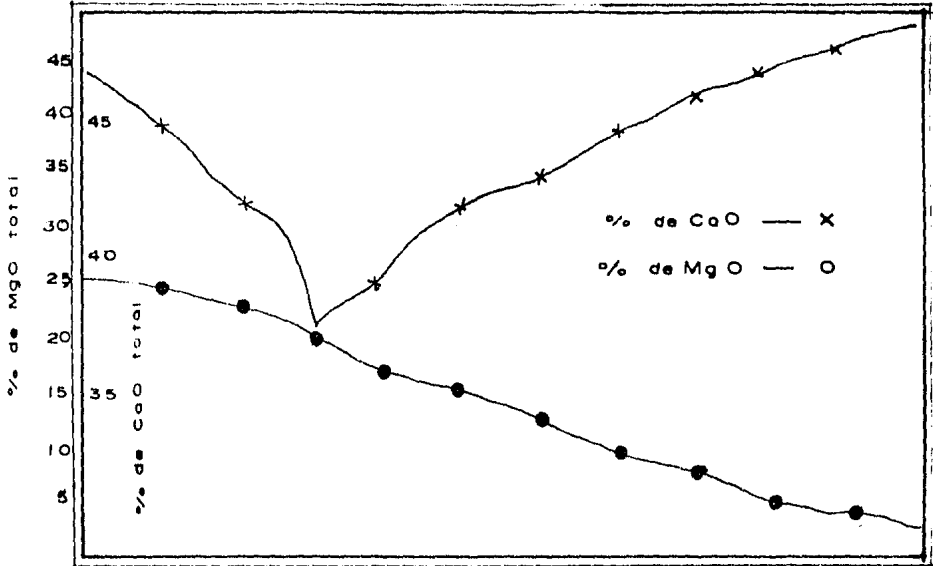
| | | | |
|-------|---|----------|-----|
| 1 at | = | 12.7 g/l | MgO |
| 4 at | = | 20.5 g/l | MgO |
| 16 at | = | 35.7 g/l | MgO |

La solubilidad depende ampliamente de la temperatura. (Lit. 1)

| | | | | | |
|-------|---|----------|-----|---|-------|
| 3.5°C | = | 17 g/l | MgO | a | 1 at |
| 50°C | = | 4.5 g/l | MgO | a | 1 at |
| 0°C | = | 41 g/l | MgO | a | 34 at |
| 60°C | = | 26.6 g/l | MgO | a | 34 at |

La solubilidad del magnesio en forma de bicarbonato, se ve influenciada por el tiempo de permanencia del dióxido de carbono en contacto con la solución que contiene a los iones calcio y magnesio, tal como se muestra en la Fig. II.5, --

(a) PARA RESIDUO



(b) PARA EL FILTRADO

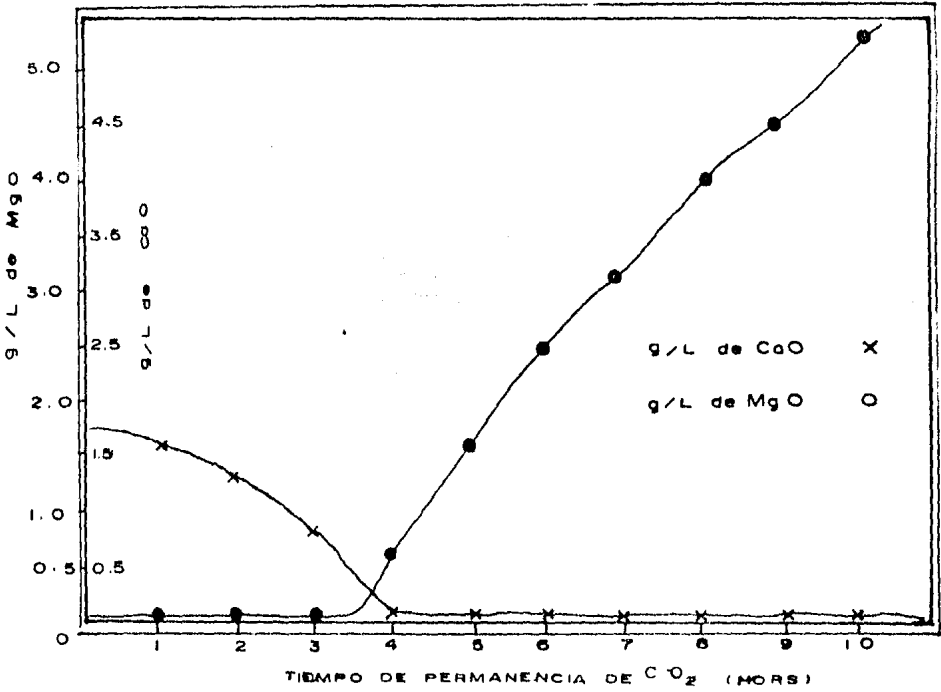


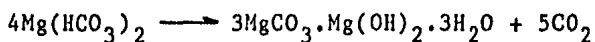
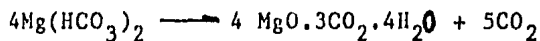
FIG. II 5 CARBONATACION DE DOLOMITA CALCINADA

cumplíéndose esto para ciertas condiciones de presión, temperatura y tipo de materia prima a separar.

El tratamiento ulterior de la disolución de bicarbonato de magnesio, liberada bajo presión de todas las impurezas sólidas, puede efectuarse de diferentes maneras.

Cabe añadir a esta disolución hidróxido de magnesio, precipitando el carbonato de magnesio trihidratado ($\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$); - aquí, para evitar nuevas impurificaciones se necesita un hidróxido muy puro.

También puede descomponerse la disolución por una ebullición prolongada, precipitando un carbonato básico, según:



pero este método requiere un gasto térmico relativamente -- elevado, debido a los grandes volúmenes de solución que se manejarían; además produce un material que se filtra con dificultad y que contiene cerca de 80 a 85% de agua retenida - mecánicamente. Se puede llevar a cabo también la descomposición de la disolución de bicarbonato a temperatura ambiente, de tal modo que el magnesio precipite en forma de carbonag

##

to de magnesio trhidratado ($\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), cristalino y bien filtrable, quedando en disolución la cantidad de un gramo - por litro de óxido de magnesio que corresponde a la solubilidad del carbonato de magnesio. El trihidrato se seca - después de centrifugarlo, sobre desecadores de platos y se calcina en hornos rotatorios.

C A P I T U L O III

CAPITULO III

EXPERIMENTAL

III.1 Caracterización de la dolomita utilizada en la - lixiviación

Tanto el análisis químico, así como el análisis térmico diferencial (ATD) y el análisis termogravimétrico (ATG) se presentarán a continuación, respectivamente.

Cuadro III.1

Análisis químico de la dolomita utilizada en el trabajo

| Componente | % | |
|--------------------------------|-------|---------------------------------------|
| SiO ₂ | 1.27 | |
| Fe ₂ O ₃ | 0.67 | |
| MgO | 15.87 | |
| CaO | 36.28 | |
| P. al rojo | 45.91 | P.al rojo = pérdidas por calcinación. |
| Total | 100.0 | |

Por el análisis químico, podemos darnos cuenta de que la dolomita empleada es de bajo contenido de impurezas, por lo cual, la eliminación de éstas no será problemática.

##

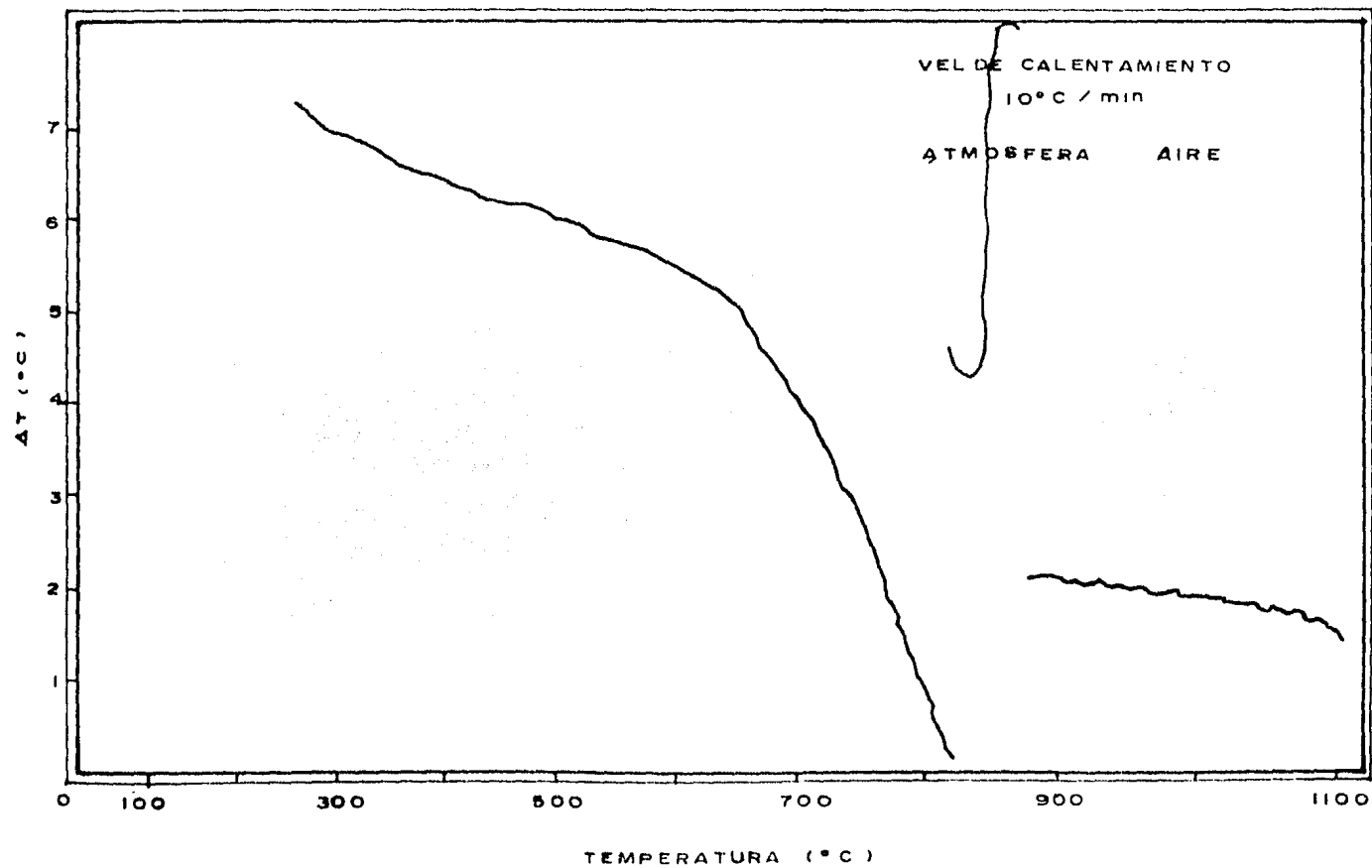


FIG. III. 1 ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL (ATD) DE LA DOLOMITA EMPLEADA EN EL TRABAJO

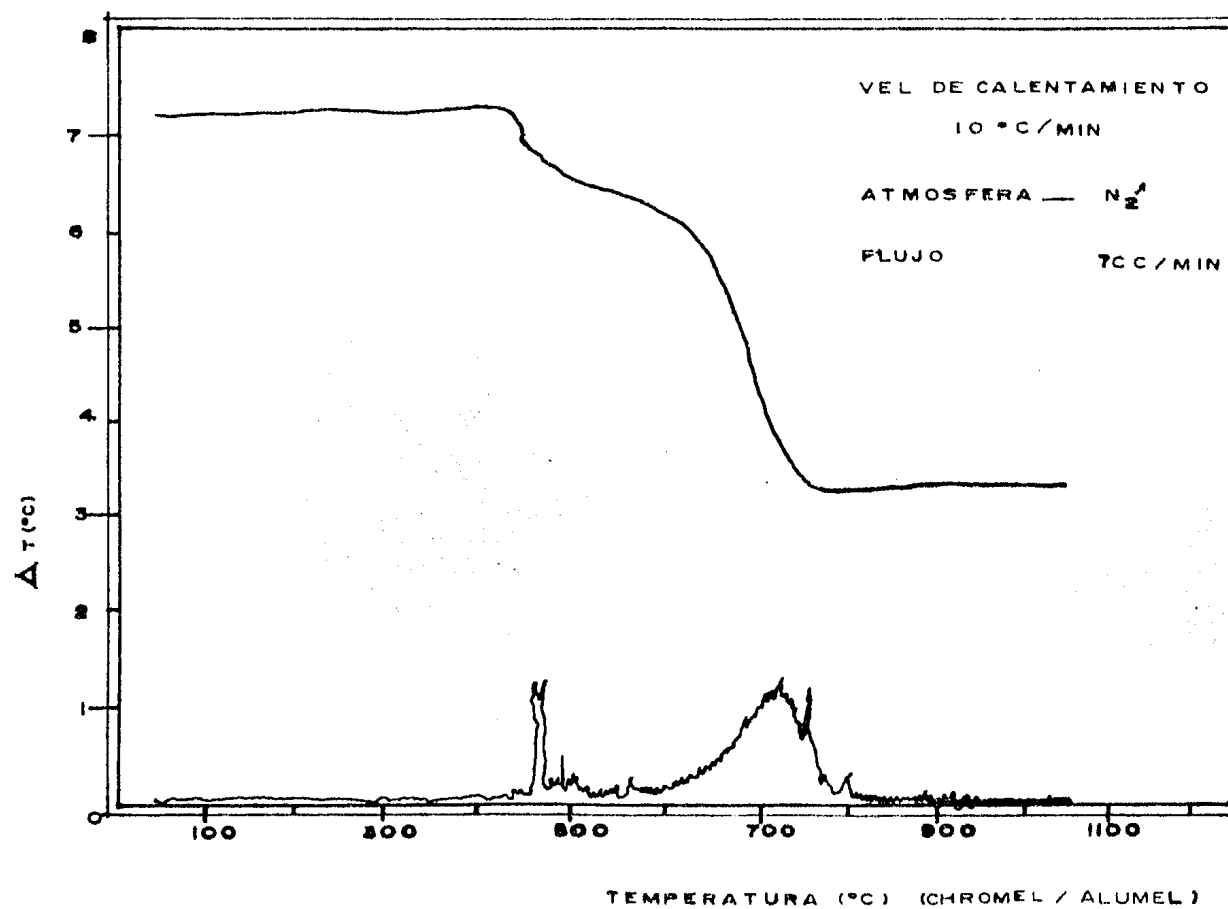


FIG III 2 ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO (ATG) DE LA DOLOMITA EMPLEADA EN EL TRABAJO

Las curvas de análisis térmico de las Figs. (III.1) y (III.2), nos indican que la dolomita presenta dos picos, los cuales - corresponden a reacciones endotérmicas (desviación hacia abajo), debidas a la descomposición de los carbonatos presentes. El primero se presenta entre los 430 y los 530°C, el cual - corresponde a la descomposición del carbonato de magnesio, - la segunda reacción endotérmica se presenta entre los 580 y los 800°C, la cual corresponde a la descomposición del carbonato de calcio. Debido a que únicamente se deseaba saber - las condiciones en las cuales se daba la descomposición de los carbonatos presentes en la muestra, los análisis térmicos no se realizaron a temperaturas superiores a los 1000°C.

III.2 Preparación del mineral.

La materia prima primeramente fué molida en molino de guijarros, durante 1 hora y clasificada para obtener un tamaño de partícula de -100 mallas, para trabajar en laboratorio.

Las condiciones en que se efectuó la calcinación de la dolomita, fueron establecidas con ayuda del análisis termogravimétrico, figura (III.2). En dicha curva se aprecia una pérdida de peso, la cual comienza a los 430°C y termina a los - 530°C, es debida a la volatilización del dióxido de carbono al descomponerse el carbonato de magnesio. A 580°C se nota en esta misma curva, el comienzo de otra pérdida de peso, la

##

cual llega a su término a la temperatura de 800°C. Tal decremento en el peso de la muestra se debe nuevamente a una - segunda volatilización de dióxido de carbono al descomponerse el carbonato de calcio.

Las condiciones establecidas para calcinar la dolomita, fueron de una temperatura de 800°C, en un lapso de 80 minutos.

El tiempo de calcinación fué calculado de las condiciones en que fue llevado a cabo el análisis termogravimétrico diferencial; la velocidad de calentamiento de dicho análisis fué - de 10°C/min., entonces se dividió la temperatura requerida entre la velocidad de calentamiento 800°C/10°C/min., obteniendo un tiempo de 80 minutos.

Tales condiciones de calcinación, se emplearon con el fin de asegurar la total descomposición de los carbonatos presentes en la muestra.

El mineral fué molido y clasificado para tener partículas de -100 mallas, antes de llevarse a cabo la calcinación. La - calcinación se realizó en crisoles de porcelana, en una mufla.

##

Cuadro III.2

Análisis químico de la dolomita calcinada

| <u>Componente</u> | <u>%</u> |
|--------------------------------|----------|
| SiO ₂ | 2.35 |
| Fe ₂ O ₃ | 1.24 |
| MgO | 29.34 |
| CaO | 67.08 |
| Total | 100.0 |

Como se observa en el Cuadro III.2, las pérdidas por calcinación han sido completamente eliminadas de la dolomita y, además se ha cumplido el cometido buscado de tener una dolomita calcinada, con lo cual para nuestros fines, será más reactiva en el proceso empleado.

III.3 Procedimiento

III.3.1 Aparato empleado

El aparato utilizado en la carbonatación de la dolomita, fué un reactor de un litro de capacidad de Hastellog "C", el que está diseñado para operar con altas presiones en su interior, así como también mantener en constante agitación la muestra; operado por un sistema de agitación mecánico.

III.3.2 Diseño del experimento

Lo que se pretende en este trabajo, fundamentalmente, es observar el comportamiento del mineral en fución, al tiempo de permanencia del dióxido de carbono, basándose en los diagramas de carbonatación de dolomita para el residuo y el filtrado; los cuales se presentan en la figura II.5a y en la II.5b, respectivamente. Podemos decir que a tiempos de permanencia cortos, la solubilidad del magnesio será casi nula. Por esto fué que se eligieron diferentes tiempos de permanencia para realizar los experimentos, de tal forma que se pudieran comprobar las curvas.

Debido a que no se sabe en qué condiciones fueron construídas tales curvas ni qué tipo de muestra fué utilizada, se procedió a fijar ciertas condiciones para así, simplificar un poco el trabajo.

Entre mayor es la presión de dióxido de carbono en el proceso, mayor será la solubilidad del magnesio en forma de bicarbonatos, siendo esto debido a que la presión favorece a la reacción de carbonatación. Sabiendo esto, se procedió a elegir una presión de dióxido de carbono tal, que no fuera muy baja y sí lo suficientemente alta como para facilitar la solubilidad del magnesio y así lograr una mayor recuperación.

##

La presión de dióxido de carbono elegida, fué de 80 lb/in^2 , la cual equivale a 5.55 atmósferas, (551.6 KPa).

La solubilidad del magnesio depende inversamente de la temperatura, esto quiere decir que entre mayor sea la temperatura en el sistema, menor será la solubilidad del magnesio, lo cual se debe a que las reacciones de hidratación y carbonatación que se llevarán a cabo en el proceso, son exotérmicas.

Con esta base se llegó a la conclusión de que debería de trabajarse a la menor temperatura posible, eligiendo así la temperatura ambiente.

Como la velocidad de agitación favorece la reacción de carbonatación, se eligió la máxima velocidad que alcanza el reactor, que fué de 1725 rpm.

III.3.3 Secuencia operacional

La secuencia operacional para el tratamiento de la dolomita es la que se describe a continuación:

1. La materia prima sin tratar, es triturada en una quebradora de quijadas, molida en un molino de guijarros y tamizada para separar el material que se encuentre a -100 mallas.

##

2. Se toma una muestra a -100 mallas y se procede a su calcinación a 800°C, durante 80 minutos.
3. En el reactor autoclave son agregados 50 gramos de dolomita calcinada y 683 mililitros de agua de la llave, se cierra el reactor y se monta en su soporte, conectándose la banda del agitador.
4. Se pone a funcionar el agitador, el cual opera mecánicamente, manteniendo una velocidad constante durante todas las pruebas.
5. Se desplaza el aire contenido en el reactor, pasando una corriente de dióxido de carbono.
6. Se cierra la válvula de salida de gas y se ajusta a la presión deseada, la cual en todas las pruebas fué de 80 lb/in², (551.6 KPa).
7. Se toma la lectura de tiempo.
8. Al concluir el tiempo establecido, es cerrada la alimentación del dióxido de carbono y abierta la válvula de salida del gas para estabilizar la presión dentro del reactor, con la del exterior.

##

9. Se abre el reactor y se procede a filtrar la pulpa sin pérdida de tiempo.
10. Al terminar la filtración, se obtiene un filtrado o licor y un residuo, los cuales son analizados químicamente por métodos volumétricos.
11. Se determina el porcentaje de extracción de magnesio en los tiempos (1, 2, 3.30, 6, 6.30, 8, 10, 12) h, se construye la gráfica representándose en las ordenadas el % de extracción en función del tiempo de residencia del dióxido de carbono en el reactor.
12. Finalmente se deja a que se descompongan los bicarbonatos de magnesio presentes en el filtrado, para así precipitar como carbonatos de magnesio. La descomposición de los bicarbonatos se logra por simple reposo a temperaturas bajas. Los precipitados obtenidos son analizados químicamente y por análisis térmicos (ATD y ATG), identificando de esa forma el tipo de compuesto de que se trata.

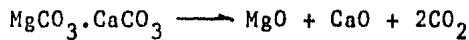
C A P I T U L O I V

CAPITULO IV

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

IV.1 Calcinación

Lo que sucede en la calcinación de la dolomita, es que los carbonatos presentes se descomponen para darnos como productos a los óxidos de magnesio y de calcio, desprendiéndose dióxido de carbono gaseoso, de acuerdo a la siguiente reacción:



Las reacciones presentes en la calcinación de la dolomita, son las siguientes:



Debido al signo que tiene el calor de formación ($\Delta H^{\circ}f$), de cada una de las reacciones, se puede afirmar que tales reacciones son endotérmicas, tal y como nos lo muestra el análisis térmico diferencial (ATD), (pág. 42).

##

El motivo por el cual se lleva a cabo primeramente la calcinación del carbonato de magnesio, es por que éste requiere de una menor energía para descomponerse, en comparación con la del carbonato de calcio, el cual requiere casi del doble de energía para que se descomponga, por lo que el carbonato de calcio es el más estable térmicamente.

Los resultados obtenidos en la calcinación de la dolomita calentada a 800°C, durante un tiempo de 80 min. en todos los casos, fueron los siguientes:

Tabla IV.1 Resultados de la calcinación de la dolomita

| Calc. | Pi (g) | Pf (g) | Pf/Pi | Pi-Pf(g) | % P.al R | Eficc. (%) |
|-------|--------|--------|-------|----------|----------|---------------|
| 1 | 150 | 78.03 | .5202 | 71.97 | 47.98 | 89.81 |
| 2 | 150 | 72.40 | .4827 | 77.60 | 51.73 | 96.83 |
| 3 | 150 | 74.73 | .4982 | 75.27 | 50.18 | 93.93 |
| 4 | 150 | 82.06 | .5470 | 67.94 | 45.29 | 84.78 |
| 5 | 150 | 79.38 | .5292 | 70.62 | 47.08 | 88.13 |
| 6 | 150 | 74.59 | .4973 | 75.41 | 50.27 | 94.10 |
| 7 | 150 | 71.38 | .4759 | 78.62 | 52.41 | 98.11 |
| 8 | 150 | 81.03 | .5402 | 63.97 | 45.98 | 86.07 |
| Prom. | 150 | 76.70 | .5113 | 73.32 | 48.87 | 91.48 |
| (ATG) | 7.3 | 3.4 | .4657 | 3.9 | 53.42 | 100.0 |

% de P. al R. = % de pérdidas por calcinación
 Pi-Pf = pérdidas por calcinación.

##

Pi representa el peso inicial de la muestra, expresado en gramos, Pf, representa el peso resultante después de la calcinación.

Analizando la información que presenta la gráfica de la figura III.2 (análisis termogravimétrico de la dolomita), podemos saber qué tan eficiente fué la calcinación en cada uno de los experimentos, al considerar que en tal análisis se dá en un 100% la calcinación; con lo cual se llegó a una eficiencia de calcinación promedio de 91.48%, por lo cual se puede decir que la dolomita se llevó casi a una completa calcinación.

Para calcular el % p. al R., se procedió de la siguiente manera:

$$P_i \text{ ——— } 100\%$$

$$P_i - P_f \text{ ——— } \% \text{ P. al R.}$$

$$\% \text{ P. al R.} = \frac{P_i - P_f}{P_i} 100$$

$$\% \text{ P. al R.} = 1 - \frac{P_f}{P_i} .100$$

El cálculo de la eficiencia de la calcinación fué realizado de la siguiente manera:

Se tomó como base el % de pérdidas por calcinación calculado

##

con los datos obtenidos del (ATG) de la dolomita:

$$53.42 \text{ --- } 100\% \text{ Ef.}$$

$$\% \text{ P. al R. --- Efic. (\%)}$$

$$\text{Efic. (\%)} = \frac{\% \text{ P. al R.}}{0.5342}$$

IV. 2 Lixiviación

Como reactivo de lixiviación fué utilizado el ácido carbónico (H_2CO_3), el cual se obtiene a partir de dióxido de carbono y agua que es, como lo indica la reacción (3) de la sección -- IV.2.2.

En la calcinación de la dolomita se desprende dióxido de carbono al descomponerse los carbonatos presentes, los gases provenientes de los hornos de calcinación se pueden coleccionar, enfriarse y purificarse en lavadores de gases; eliminándose - polvos finos y gases no deseables (SO_2 , por ejemplo), quedando con ésto el dióxido de carbono, en condiciones de aprovecharse como materia prima para la obtención del agente de lixiviación, lográndose así un gran ahorro.

Como se dijo en el primer capítulo, el hidróxido de calcio y magnesio tienden a absorber dióxido de carbono del aire, - - siendo mayor el grado de absorción para el calcio que para el magnesio. Los hidróxidos al absorber el dióxido de carbono,

formarán sus respectivos carbonatos; ahora, si se analizan las solubilidades de tales carbonatos, resulta que será mayor la del magnesio que la del calcio, que es como lo presenta la tabla I.3; por lo que al combinarse el dióxido de carbono con el hidróxido de calcio se forma el carbonato de calcio, el cual, de acuerdo a su menor solubilidad, precipitará; mientras que el carbonato de magnesio se encontrará presente en la solución. El carbonato de magnesio continuará en la solución, hasta antes de que ésta se sature; después comenzará a precipitar; pero como el dióxido de carbono se encuentra en contacto todavía con la solución y ejerciendo una presión, las cuales son condiciones que favorecen la formación de los iones bicarbonato $(\text{HCO}_3)_2$; combinándose el magnesio con tales iones para dar el bicarbonato de magnesio $(\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, el cual tiene una solubilidad mucho mayor que la del carbonato de magnesio, permaneciendo una mayor proporción del magnesio en la solución, mientras que el calcio se encontrará en el residuo.

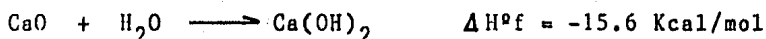
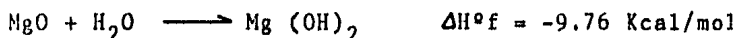
Con lo anterior, nos damos cuenta que tan apropiado resulta el reactivo de lixiviación empleado, para lograr una disolución selectiva de los metales contenidos en la dolomita.

IV.2.1 Hidratación de los óxidos

La hidratación de los óxidos obtenidos de la calcinación se lleva a cabo en el mismo reactor en que se realiza la carbonatación. De la dolomita calcinada se pesan 50 gramos, -

los cuales son agregados en el reactor, posteriormente se agregan 683 mililitros de agua, se cierra el reactor y se instala en su soporte.

Las reacciones presentes en la hidratación son las siguientes:



El óxido de calcio reacciona con agua en forma exotérmica tal y como lo muestra el calor de formación de la reacción; mientras que el óxido de magnesio solo reacciona con el agua en forma exotérmica, cuando no se ha preparado a temperaturas superiores a los 900°C; esto es debido a que si se lleva a cabo la calcinación de los carbonatos de magnesio a temperaturas superiores a los 900°C, el óxido obtenido será inerte y por lo tanto no reaccionará con el agua.

Debido a la baja solubilidad que tiene el hidróxido de magnesio, éste puede precipitar de sus soluciones acuosas, mientras que el hidróxido de calcio será moderadamente soluble, que es como se muestra en la tabla I.3

Tomando en cuenta los calores de formación de las dos reacciones anteriores, podemos darnos cuenta que la hidratación

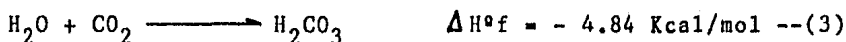
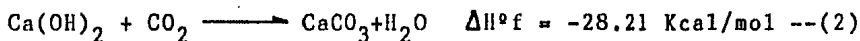
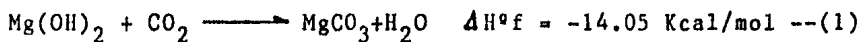
##

se dará primero para el calcio y posteriormente para el magnesio.

IV.2.2 Carbonatación de los hidróxidos

La carbonatación dá comienzo con la insuflación del flujo de dióxido de carbono par el reactor, manteniéndose una presión de 80 lb/in², (551.6 KPa), y manteniendo la pulpa en constante agitación.

Las reacciones presentes en la carbonatación, son las siguientes:



Las reacciones (1) y (2), son las de formación del carbonato de magnesio y calcio respectivamente; tales reacciones, de acuerdo al signo del calor de formación, se puede decir que son exotérmicas. La reacción que se lleve a cabo primeramente, será la que desprenda más calor, debido esto, a que sería la menos estable. La reacción más exotérmica será la (2),- posteriormente será la (1) y la menos exotérmica será la (3),

##

la cual es la de formación del ácido carbónico.

El carbonato de calcio precipitará, debido esto a su baja solubilidad; el carbonato de magnesio se mantendrá en la solución hasta antes de llegar a la saturación; después de esto también precipitará.

El ácido carbónico al formarse, se mantendrá en solución, al igual que el carbonato de magnesio, los cuales se combinarán para formar el bicarbonato de magnesio ($\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$), lo cual se representa con la siguiente reacción:



Finalmente, lo que se tiene en la solución de lixiviación será el bicarbonato de magnesio y no el carbonato de magnesio; esto, debido a que el bicarbonato tiene una mayor solubilidad que el carbonato.

En la tabla IV.3 se presentan los resultados de cada experimento realizado, y en la Fig. IV.1 y IV.2, se presentan en forma gráfica.

##

Tabla IV. resultados de las lixiviaciones

| Corrida | Tiempo de Permanencia (h) | Residuo % | | Filtrado (g/lt) | | % REC. de MgO |
|---------|---------------------------|-----------|-------|-----------------|-------|---------------|
| | | CaO | MgO | CaO | MgO | |
| 1 | 1 | 45.25 | 12.70 | 8.72 | 0.0 | 0 |
| 2 | 2 | 35.50 | 21.90 | 9.32 | 0.11 | 0.51 |
| 3 | 3.30 | 36.47 | 24.68 | 10.12 | 0.5 | 2.33 |
| 4 | 6 | 46.70 | 11.10 | 12.14 | 10.08 | 46.93 |
| 5 | 6.30 | 45.13 | 3.70 | 5.67 | 16.95 | 78.91 |
| 6 | 8 | 44.80 | 0.07 | 9.99 | 10.96 | 51.02 |
| 7 | 10 | 46.60 | 10.26 | 12.60 | 8.83 | 41.11 |
| 8 | 12 | 47.20 | 6.80 | 13.12 | 8.17 | 38.03 |

Nota: El análisis químico de la dolomita calcinada, presenta un 29.34% de óxido de magnesio, la muestra utilizada fué de 50 gramos en 683 ml. de agua.

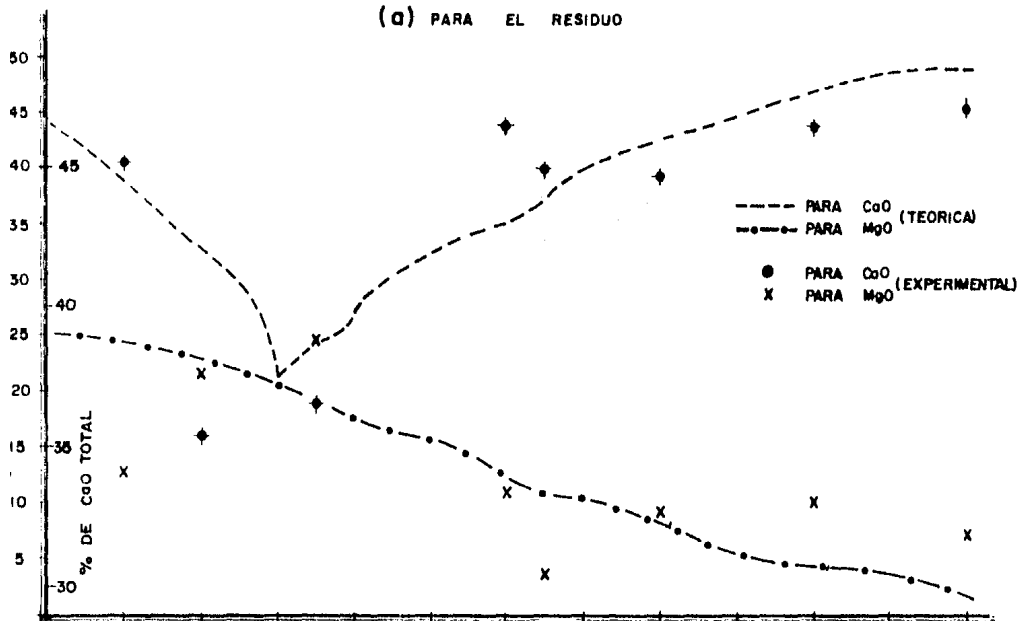
$$\frac{29.34\% \cdot 50g \cdot 1000ml}{100\% \cdot 683ml \cdot 1lt} = 21.48 \text{ g/lt de MgO en la muestra}$$

Para calcular el % de recuperación de óxido de magnesio en cada lixiviación, se procede de la siguiente manera:

$$\frac{\text{g/lt de MgO en el filtrado}}{\text{g/lt de MgO en la muestra}} \cdot 100 = \% \text{ REC. de MgO.}$$

##

(a) PARA EL RESIDUO



(b) PARA EL FILTRADO

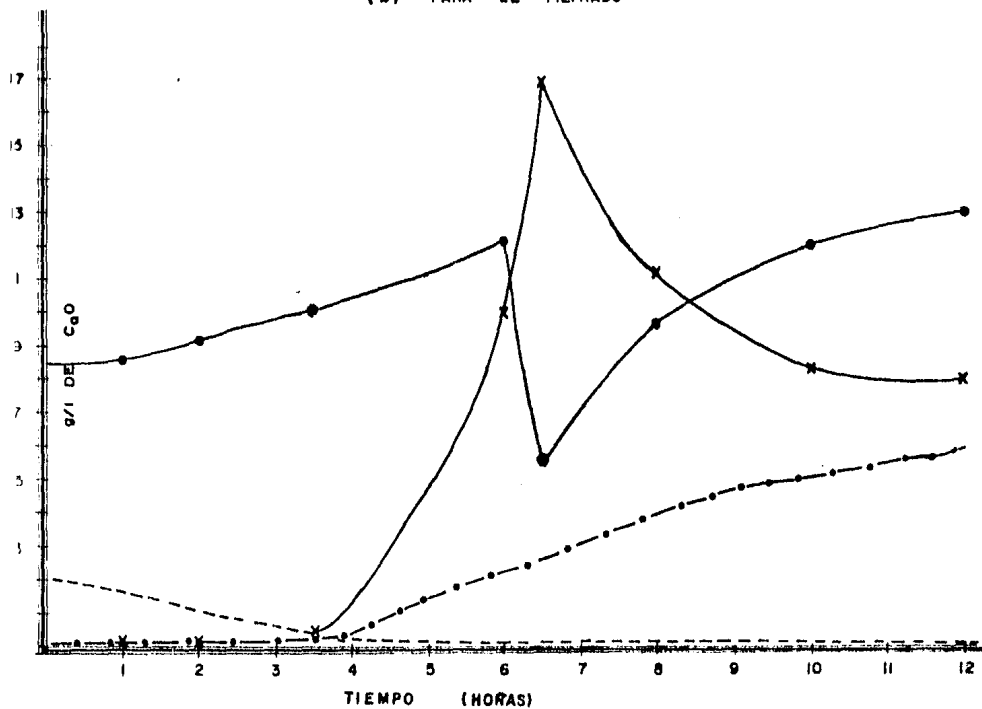


FIG. IV.1 RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LAS LIXIVIACIONES.

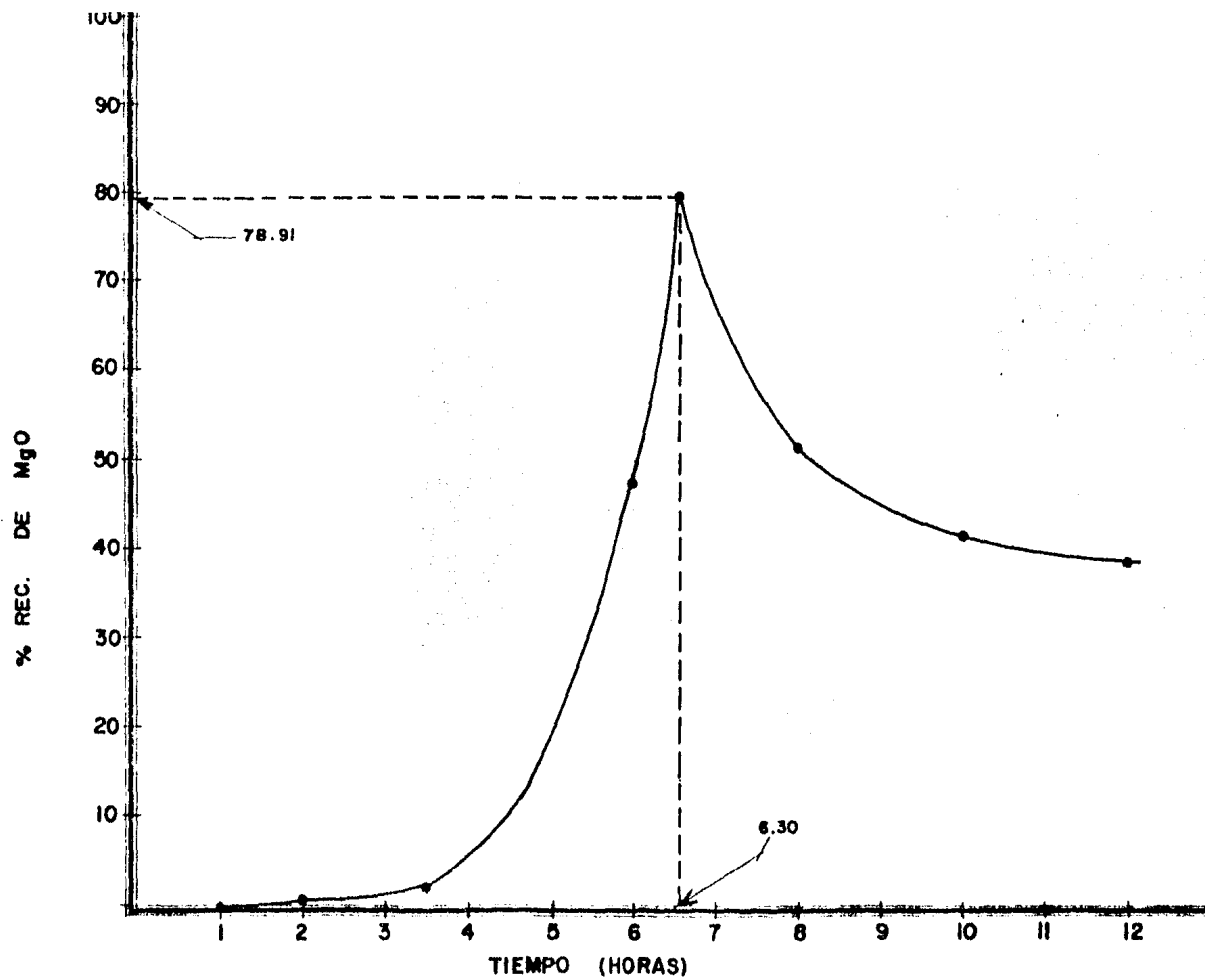


FIG. IV.2 % de recuperacion de MgO en funcion del tiempo

IV. 3 Precipitación del magnesio contenido en la solución de lixiviación

La forma en que se logró precipitar el magnesio de la solución resultante de la lixiviación, fué calentándola hasta la ebullición, logrando con esto, la descomposición del bicarbonato de magnesio, con lo cual se origina el desprendimiento de dióxido de carbono y la formación de un precipitado blanco.

Al precipitado se le hizo un análisis térmico diferencial (ATD), Fig. IV.3, y un análisis termogravimétrico (ATG), - Fig. IV.4, con los cuales se llegó a que tal precipitado era un carbonato básico hidratado ($3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$).

Las curvas de análisis térmico de las Figs. IV.2 y IV.3, presentan tres cambios, los cuales son endotérmicos; el primero se presenta entre los 90°C y los 340°C, éste representa la evaporación de agua de cristalización; una segunda reacción se presenta entre los 340°C y los 495°C, tal reacción es debida a la deshidroxilación (pérdida de iones OH^- de la red cristalina), que se manifiesta macroscópicamente como una pérdida de agua. El tercer y último cambio comienza a los 495°C y termina a los 570°C, siendo este debido a la calcinación del carbonato de magnesio, lo cual desprende dióxido de carbono.

##

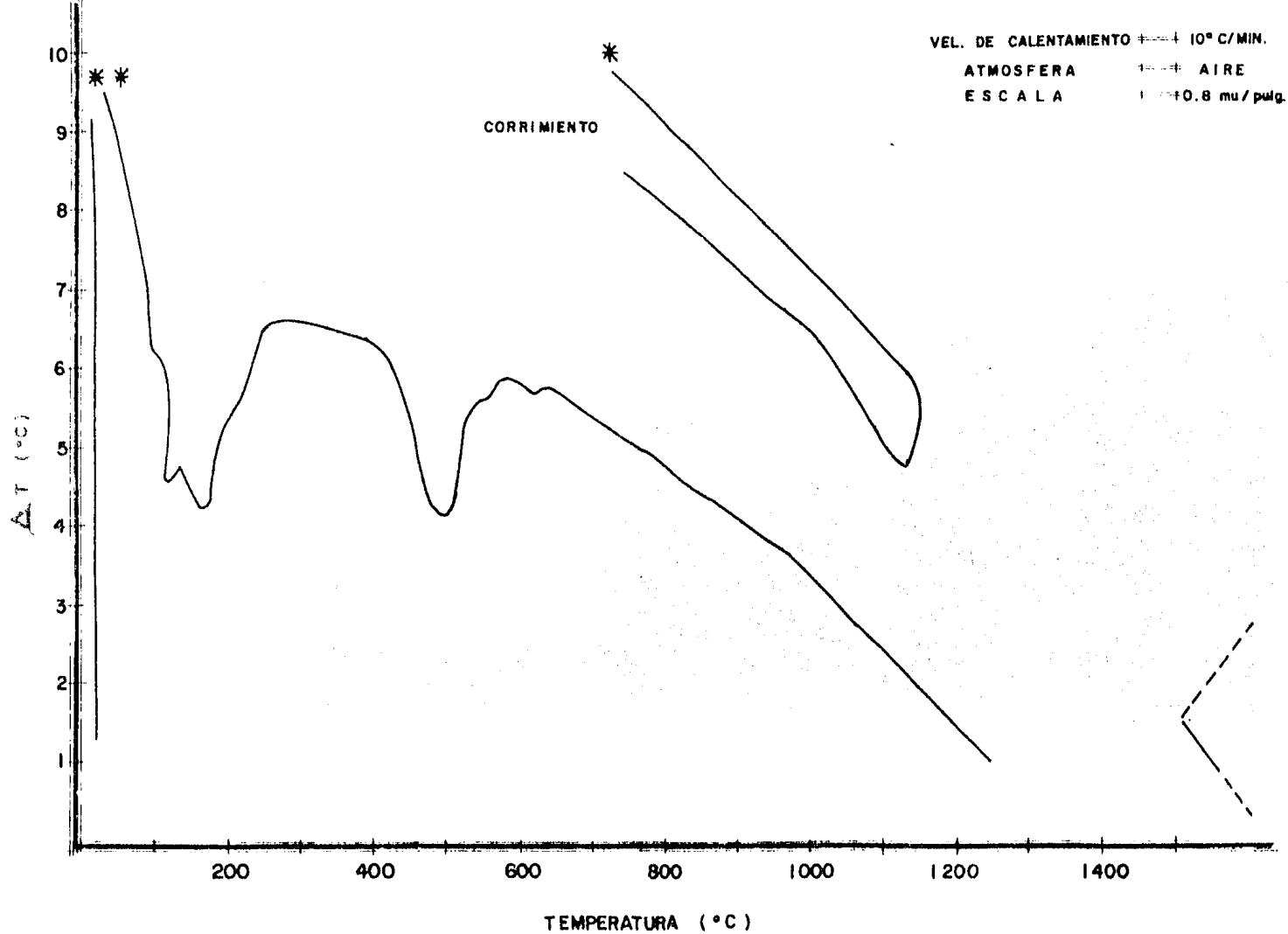


FIG. IV.3 Analisis termico diferencial del precipitado ($3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)

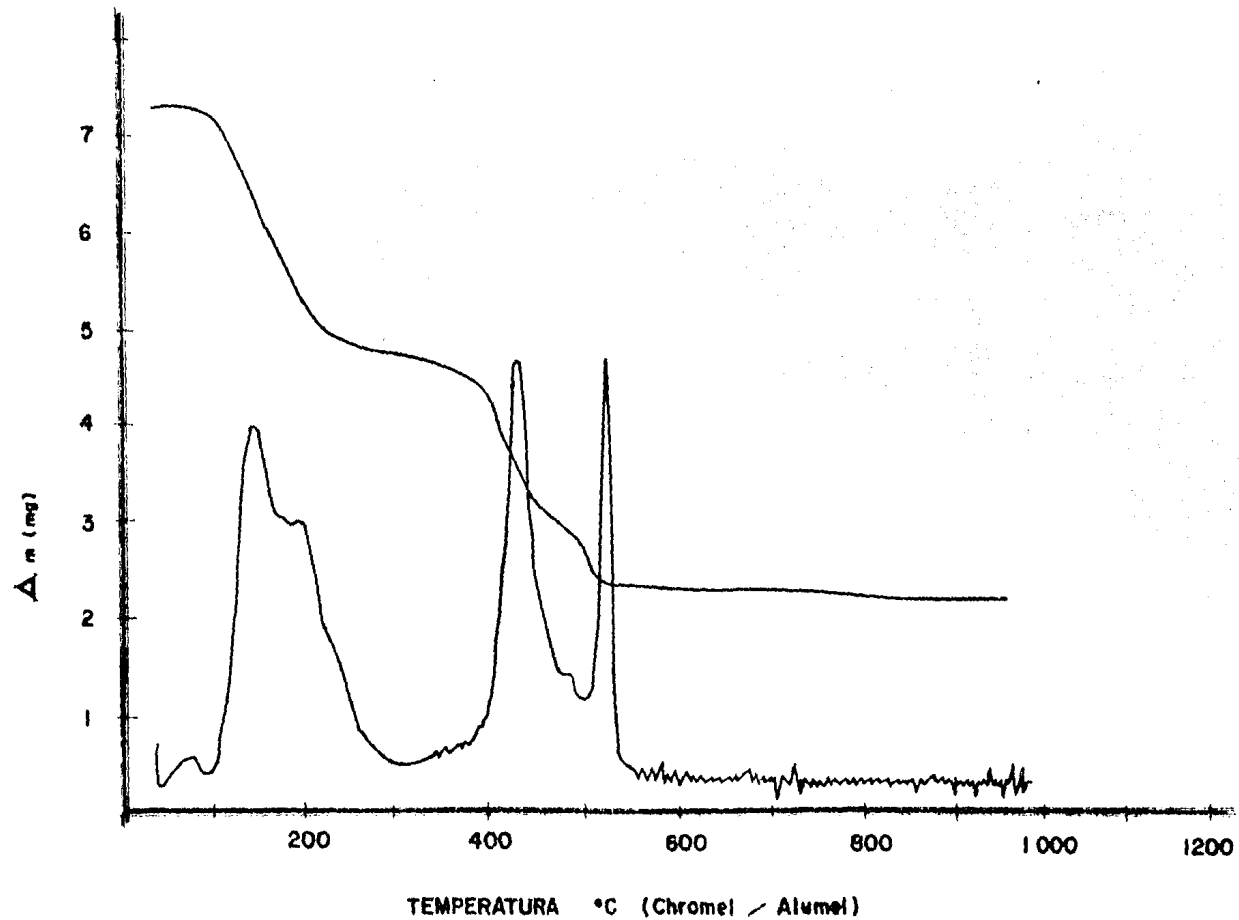


FIG. Analisis termogravimetrico del precipitado ($3 \text{ MgCO}_3 \cdot \text{Mg(OH)}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)

Como se mencionó en el capítulo II, tal método de precipitación del magnesio, requeriría de un gasto térmico muy elevado, debido a los grandes volúmenes de solución que se manejarían, por lo que tal procedimiento sería incosteable económicamente a nivel industrial.

Se investigó un segundo método de precipitación de magnesio a partir de la solución de lixiviación, el cual consiste únicamente en mantener en reposo la solución durante un tiempo dado a temperatura ambiente.

Una muestra fué dejada en reposo y a temperatura ambiente durante 24 horas, encontrando que de la solución precipita un sólido blanco; tal precipitado fué filtrado y marcado como (muestra 1); la solución resultante de tal filtración fué dejada en las mismas condiciones durante otras 24 h, encontrándose que se obtenía un nuevo sólido blanco, el cual fué marcado como (muestra 2). De tal forma se lograron tres muestras, las cuales se analizaron químicamente en contenido de calcio y magnesio; los resultados obtenidos se presentan en la siguiente tabla:

Tabla IV.3 Precipitación de magnesio de la solución de lixiviación

| Muestra | Tiempo (h) | %CaO | %MgO |
|---------|------------|-------|-------|
| 1 | 24 | 0.60 | 28.14 |
| 2 | 48 | 1.03 | 26.17 |
| 3 | 72 | 10.75 | 20.26 |

Observando los resultados del análisis, nos damos cuenta de que el primer sólido obtenido contiene un porcentaje alto - de óxido de magnesio, mientras que el de óxido de calcio es bajo. La muestra obtenida a las 48 hr. presenta una disminución en el porcentaje de óxido de magnesio, así como un aumento en el porcentaje de óxido de calcio. En la última muestra, la cual fué obtenida a las 72h, tendrá un pronunciado aumento en el porcentaje de óxido de calcio.

Con tales resultados, se puede decir que la extracción del magnesio en forma de carbonato, partiendo de la solución de lixiviación, dependerá del tiempo de precipitación; a tiempos cortos de precipitación, se logrará un sólido con un porcentaje bajo de óxido de calcio, el cual es una impureza para el óxido de magnesio, útil en la industria de los refractarios. A tiempos largos de precipitación, se tendrá un sólido con altos porcentajes de impurezas.

Por este método de extracción, sería muy conveniente trabajar, puesto que no consume grandes cantidades de energía térmica y el precipitado obtenido, según el análisis químico, puede tener un alto porcentaje de óxido de magnesio, así como también un porcentaje bajo de impurezas.

- 1) De acuerdo a los resultados de ATD, la dolomita en estudio, se calcina completamente a una temperatura de 800°C en 80 min.
- 2) Los óxidos de Ca y Mg, son hidratados y carbonatados con objeto de separar al Mg del Ca, al formarse el $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ y el CaCO_3 , este último poco soluble. La mejor recuperación de MgO, se obtuvo en un tiempo de insuflación de CO_2 , a una presión de 551.6 KPa, durante 6.30 horas.
- 3) La solución de $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, pasa a carbonato, debido a la inestabilidad del primero y se precipita como $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en las primeras 24 h, a temperatura ambiente con 0.6% de CaO como impureza y siendo fácilmente filtrable.
- 4) La gran discrepancia de los resultados de este trabajo, con respecto a la de la literatura, en relación a lixiviación, se debe posiblemente a la diferente naturaleza de las materias primas.
- 5) En la lixiviación se obtuvo un mejor rendimiento - que al reportado en la literatura, según se indica

##

en la Fig. IV.1; por lo que concluye que la dolomita utilizada en este trabajo, presenta un bajo contenido de impurezas, por lo que resulta apropiada para el objetivo de esta tesis.

RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS POSTERIORES

1. En trabajos futuros se podría estudiar las condiciones óptimas en que se realiza una calcinación completa de la dolomita.
2. Podría investigarse que tan reactiva sería la dolomita calcinada en el proceso.
3. Se podría estudiar en qué influye la densidad de pulpa en el proceso.
4. Sería conveniente determinar la rapidez de sedimentación de los productos sólidos del proceso.
5. La precipitación de un compuesto puro de magnesio a partir de la solución de la lixiviación, se logra por simple reposo; podrían investigarse las condiciones óptimas en que se logra tal sólido.
6. Se podrían determinar los parámetros de la filtración los cuales, a nivel industrial, serían de gran importancia para lograr la separación sólido-líquido.

B I B L I O G R A F I A

- 1) KARL WINNACK y ERNEST WEINGAERTNER
Tecnología Química,
Vol. VI Metalurgia,
Cap. 4, pp. 99 - 158

- 2) DR. GERHART SANDER, DR. HANS SPANDAU
Química Inorgánica General,
2a. Edición (1965)

- 3) J.J. LAGOWSKI
Química Inorgánica Moderna,
Cap. 7, pp. 235 - 255 (1976)

- 4) EDWARD M. BARRALL II
Differential Thermal and Thermogravimetric Analysis,
IBM Research Laboratory San José, California.

- 5) M. PORTILLA DE DOBBAH Y A.R. WEST
Análisis Térmico - Principios y Aplicaciones,
Rev. Soc. Quím. Mex. 335,
Vol. 21 (6) Noviembre-Diciembre (1977),
División de Estudios Superiores, Facultad de Química,
U.N.A.M., México 20, D.F.

- 6) J. W. MELLOR
A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical
Chemistry,
Vol. IV, Part. 3, Ed. Longmans, Green & Co.,
Londres (1952), pp. 349 - 361.

- 7) KARL WINNACKER Y ERNEST WEINGAERTNER,
Tecnología Química,
Tomo II, 2a. parte, Química Industrial Inorgánica.
- 8) ANTONIO ERNESTO GONZALEZ MENDOZA
Obtención de Carbonato de Magnesio a partir de Dolomita,
Tesis U.N.A.M., Facultad de Química (1980)
- 9) PREPARATION OF PURE MAGNESIAN VALUES
GEORGE G. JUDD,
Woodville Lime, Chemical Co., Woodville, Ohio,
Appl. No. 936, 109. Aug. 23 (1978)
- 10) LEFOND
Industrials Minerals and Rocks,
Modd. Series 4th. edition, pp. 805-820
- 11) SIR EDWARD THORPE,
Enciclopedia de Química Industrial,
Vol. 4, Ap. 387, Part. 2 (1976)
- 12) COMISION DE FOMENTO MINERO, Análisis de minerales,
5a. Edición (1977) pp. 38 y 40.
- 13) GANN, Ind. Eng. Chem. 22, Nr.
7 (1930), pág. 695-700.
- 14) FRENZ PAWLEK,
Metallhüttenkunde,
Walter de Gruyter,
Berlín - New York (1983) pp. 429.