



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

Facultad de Química

**ESTUDIO DE UN PROCESO ALCALINO PARA EL
APROVECHAMIENTO DE ALUNITAS**

T E S I S

Que para obtener el título de:

Q U I M I C O

P r e s e n t a :

TERESA ALTAMIRANO BENITEZ

México, D. F.

1983



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

I N D I C E

	Pag.
PROLOGO.....	4
GENERALIDADES: ANTECEDENTES E IMPORTANCIA NACIONAL DE LA UTILIZACION DE LAS ALUNITAS	6
CAPITULO I: CARACTERIZACION Y COMPOSICION DE LA ALUNITA.....	9
CAPITULO II: LOCALIZACION Y DATOS GEOQUIMI- COS.....	14
CAPITULO III: ANALISIS	19
CAPITULO IV: PROCESOS INDUSTRIALES RELACIO NADOS AL PROCESO QUIMICO PROPUESTO.....	48
CAPITULO V: PROCESO QUIMICO PROPUESTO...	73
CAPITULO VI: RESUMEN Y CONCLUSIONES.....	83
BIBLIOGRAFIA.....	86

P R O L O G O

Durante los estudios realizados en la Facultad de Química, sur
gieron muchas interrogantes, tales como:

¿Por qué teniendo México muchas materias primas se importan --
tantos productos elaborados? ¿Falta capacidad, preparación u --
oportunidades? ¿Falta organización, medios económicos o apoyo?
Cuando alguien tiene una buena idea, ¿Se examina sin prejui --
cios? ¿Puede vencerse la timidez o la propia tendencia a mini-
mizarla? Estas y otras preguntas constituyen las motivaciones
para buscarse respuestas, primero a nivel sencillo, y después,
con mayor madurez y experiencia profesionales a nivel más am-
bicioso.

El tema motivo de esta tesis, pretende muy modestamente que se
respondan algunas de estas preguntas: Para que se obtenga alu
minio, ¿México deberá depender indefinidamente de países que -
quieran y puedan venderle bauxita? ¿No existen fuentes natura-
les abundantes de otros minerales? Los métodos propuestos para
obtenerse aluminio de la alunita, ¿Son efectivos? Analizándolos
y comparándolos ¿podrán mejorarse? O es preferible que se esta
blezca un método que aproveche los datos confiables aportados-
por esos métodos, tratando de que se eliminen los errores que
pudieran detectarse. Se pensó que ésto último resultaría más
conveniente. Para que se lograra esta meta bastaba con los da
tos señalados en los capítulos I, II y IV, siendo los capítulos
V y VI los resultados meta de este estudio. Sin embargo, se -
consideró necesario indicar un procedimiento elemental de aná-
lisis para utilizarlo en la experimentación y tuvo que diseñar
se al no encontrarlo en la investigación de métodos analíticos.
También se mencionan los estudios más sofisticados, pero dado
que el análisis de la alunita no es el tema de esta tesis, no
se desarrollaron ampliamente. Así mismo, no se mencionan otras
armas útiles para sistemas sólidos, ya que son innecesarias --

para la meta establecida.

Debido a la importancia del aluminio y algunos de sus compuestos, vale la pena que se intente algo nuevo. Se sabe que muchos países, institutos y personas valiosas están trabajando en esta línea y quizá, parece ingenuo que una alumna que apenas aspira el título profesional, tenga algo que añadir a - - esos estudios; pero valga el entusiasmo y el deseo de sentir que en alguna forma se contribuye a la resolución de este problema de mi patria, para que se aspire a la benevolencia de - los muy conocedores en la materia.

ANTECEDENTES E IMPORTANCIA NACIONAL
DE LA UTILIZACION DE LAS ALUNITAS

GENERALIDADES

En 1825, Hans Christian Oersted obtuvo por primera vez el aluminio, por reducci3n con amalgama de potasio y posteriormente en 1854, se sustituy3 al potasio por sodio met3lico siendo -- hasta 1886 cuando Charles Martin Hall descubri3 el m3todo -- electrol3tico, que es indispensable aplicarlo una vez produci da la al3mina necesaria para su extracci3n, lo cual permiti3 el abatimiento de su costo y la expansi3n de su uso. Esta es la raz3n por lo que a fines del siglo pasado, el aluminio era casi una rareza entre los metales que se empleaban, que se re fleja en la producci3n mundial de este metal en el a3o 1908, de s3lo 18,000 Ton.

La bauxita es un hidrato natural de al3mina de f3rmula - - $Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot xH_2O$ y constituye el mineral m3s impor tante del elemento y de 3l se extrae la al3mina lo m3s pura - posible para su electr3lisis con criolita fundida. En la ac tualidad, el 3xido de aluminio puro s3lo es posible producirse econ3micamente a partir de minerales que contienen del 50 al 60% de al3mina. El proceso m3s com3n para la preparaci3n de la al3mina es el de Bayer, que es un m3todo qu3mico alcali no por v3a h3meda.

Los principales pa3ses productores de aluminio no se caracte rizan precisamente por tener reservas propias de bauxitas de buena calidad, pero s3 cuentan con abundante energ3a hidro -- el3ctrica de bajo precio y un amplio mercado para productos - elaborados de aluminio. Sin embargo, los pa3ses que no cuen tan con reservas propias de bauxitas, est3n interesados en -- utilizar otros minerales de aluminio para que en lo posible - su industria del aluminio sea autosuficiente. Esta situaci3n

ha conducido a la búsqueda de un mineral de aluminio abundante, que se adapte al proceso Bayer, o que pueda tratarse por algún proceso económicamente factible. En los Estados Unidos de - - Norteamérica, en Japón y en Australia, trabajan o trabajaron - plantas metalúrgicas productoras de alúmina a partir de alunita, de fórmula $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 4 Al(OH)_3$, que han demostrado la posibilidad que tiene este mineral de emplearse como -- fuente de aluminio, ya que el valor del subproducto, sulfato - de potasio, se bonifica al costo de producción de la alúmina.

En México, no se han encontrado bauxitas y los yacimientos de potasio localizados no han sido explotados, por lo que las necesidades internas de estos elementos, o sus compuestos, como son alúmina, aluminio, abonos potásicos y bauxitas, se satisfacen totalmente por importación.

Sin embargo, los estudios realizados sobre alunitas, señalan - la abundancia de este mineral en nuestro territorio lo que ha traído como consecuencia un interés mayor sobre su aprovechamiento.

Por otra parte, existen dos factores más que obligan la presencia del mineral alunita. El primero, es la demanda actual que existe para la elaboración de superfosfatos y sales de potasio en el consumo nacional de fertilizantes, que representa un 57%. El otro factor, es que se dispone de un mercado interno creciente, lo que indica un mercado asegurado para la alúmina y sales de potasio.

De todo lo citado, se deriva el interés oficial y privado por la utilización de la alunita, sólo que la falta de coordinación de los trabajos realizados, ha dado como resultado estudios parciales o insuficientes de los yacimientos, o duplicación de gastos en la investigación experimental del proceso de

beneficio. Hasta ahora no se han emprendido trabajos completos para la evaluación correcta de los depósitos conocidos. Desde hace varios años se está trabajando en escala de laboratorio sobre el proceso de beneficio por el método del ácido sulfúrico, en el IMIT y en los Laboratorios Experimentales de Tecamachalco de la Comisión de Fomento Minero, y se tienen noticias que el mismo proceso está experimentándose en la Universidad de Guanajuato.

En este trabajo se pretende establecer un nuevo procedimiento químico para el aprovechamiento de alunitas, basado en los estudios realizados sobre este material, en el proceso Bayer-Hall y en la información recopilada hasta últimas fechas.

CARACTERIZACION Y COMPOSICION DE LA ALUNITA

CAPITULO I

El nombre alunita proviene de la palabra "Alum" de origen la tín, que quiere decir "alumbre". Es un mineral no metálico y químicamente se define como un sulfato doble, básico, de aluminio y potasio, de fórmula $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 4 Al(OH)_3$.

La constitución teórica centesimal promedio de los constituyentes de la alunita, expresados como óxidos, se especifica de la siguiente manera:

K ₂ O	11.37%
Al ₂ O ₃	36.92%
SO ₃	38.66%
H ₂ O	13.05%

Cuando el contenido de potasio de la alunita se encuentra -- sustituido parcial o totalmente por Na⁺, Fe³⁺, Ag⁺, Pb²⁺, o cualquier catión que tenga radio iónico semejante a éstos, -- capaz de penetrarse en el sistema cristalino de la alunita, se originan minerales como: natroalunita, jarosita, amoniojarosita, natrojarosita, argentojarosita, carfosiderita, beverita y plumbojarosita, todos ellos pertenecientes al grupo de la alunita.

La constitución teórica centesimal promedio de algunos de -- estos minerales, expresados como óxidos, se indica en la Tabla I.

TABLA I

MINERAL	K ₂ O	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	H ₂ O
Natroalunita	---	7.79	38.41	---	40.22	13.58
Jarosita	9.40	---	---	47.83	31.97	10.80
Natrojarosita	---	6.59	---	49.42	33.03	11.15

El contenido de potasio puede reemplazarse parcial o totalmente por el sodio, llegando hasta la relación de 7:4. Si los contenidos de sodio y fierro que sustituyen al potasio y al aluminio son menores de 1%, se consideran como impurezas y si son mayores modifican fundamentalmente la composición, pudiendo afectarse en definitiva la utilización industrial de estos minerales.

En la naturaleza, la alunita se presenta usualmente en formas granulares, de masas compactas, fibrosas o terrosas. Generalmente se encuentra asociada a depósitos de caolín e impurezas, con cantidades variables de arcilla, calcedonia y óxidos de hierro, que imparten a la roca alúnitica diversas coloraciones.

PROPIEDADES FISICAS

<u>Peso Molecular:</u>	474.39
<u>Punto de Fusión:</u>	92.5° C
<u>Peso específico:</u>	1.757
<u>Cristalografía:</u>	Romboedral; escalonoedra. Generalmente son cristales romboédricos semejan- do cubos (ángulo romboédrico = 90°50'). Puede ser tubular, paralelo a la base (0001). Descomposición fundamentalmente imperfecta.
<u>Fractura:</u>	Concoidea, astillosa o terrosa.
<u>Tenacidad:</u>	Frágil.
<u>Dureza:</u>	Variable de 3.5 a 4.0 en la escala de Mohs. Si tiene impurezas de cuarzo y feldespato, su dureza aumenta.
<u>Color:</u>	Blanco cuando se encuentra puro. Sin embargo, también presenta coloraciones como: gris claro, amarillento, amarillo rojizo y café rojizo.

Grado de opacidad: Brillo perloso en superficies de exfoliación. Es vítreo, transparente o translúcido en el resto de la superficie.

PROPIEDADES QUIMICAS

- a) Muy poco soluble en ácido clorhídrico y en agua. Con un tiempo prolongado de ataque es soluble en ácido sulfúrico.
- b) Crepita y calentándolo a la flama de la coloración violeta característica del potasio.
- c) Infusible con el soplete.
- d) La alunita humedecida con una solución de nitrato cobáltico y al contacto con el calor, toma una coloración azul que indica la presencia de aluminio.
- e) Pruebas de Diagnóstico: El mineral alunítico se distingue de otros minerales muy semejantes a él físicamente, como son, calcita, dolomita y magnesita, por medio de una prueba con agua acidulada que resulta negativa unicamente para la alunita, ya que no tiene carbonatos en su composición. Sin embargo, en la naturaleza, la jarosita se encuentra frecuentemente asociada a la roca alunítica, debido a que la mayoría de sus propiedades son similares o iguales, y ésto ocasiona una confusión al intentarse distinguirlas. Para ello, es necesario efectuarse un análisis completo de ambos minerales.

CARACTERIZACION DE ALUNITAS POR MEDIO

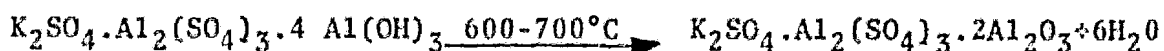
DE TRATAMIENTO TERMICO Y ESPECTROS DE RAYOS "X"

Los estudios efectuados por los autores Fink y Col sobre el tratamiento térmico y espectros de rayos X de muestras calcinadas de alunita a diferentes temperaturas y solubilizadas con ácido sulfúrico, resúmen lo siguiente:

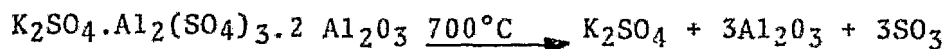
Las temperaturas de calcinación comprendidas entre 250°C y 500°C originan espectros en los que se observan las líneas características de la rejilla romboedra de la alunita no calcinada. Entre 500°C y 525°C, la alunita principia su deshidratación, formando pequeños cristales imperfectos de alumbre deshidratado que son rápidamente solubles en ácido sulfúrico. Entre 500°C y 600°C se obtuvo el espectro difuso de una nueva fase en formación, más alunita residual que continúa deshidratándose hasta 700°C, temperatura a la que se define esa fase, que corresponde a la fórmula $Al_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4$. Los cristales de alumbre deshidratados a esta temperatura se disuelven con menor rapidez. Entre 700°C y 800°C, se inicia la descomposición con formación de corindón, óxido de aluminio y cristales de sulfato de potasio, revelada por las líneas del espectro. Entre 1000°C y 1200°C, se obtienen los espectros definidos del corindón y del sulfato de potasio. A temperaturas superiores a 1400°C, la alunita ha sido transformada totalmente en óxido de potasio y en óxido de aluminio, los que se encuentran en la relación estequiométrica 1:10, es decir, $K_2O \cdot 10 Al_2O_3$.

Otros métodos analíticos están mencionados en el capítulo III.

La calcinación efectuada en horno rotatorio experimental proporciona datos comparables a los obtenidos en mufla en el laboratorio. Los estudios de disociación efectuados en mufla de laboratorio muestran que la descomposición térmica de la alunita presenta dos fases relacionadas con la temperatura a que se lleva a cabo la calcinación. La primera, que corresponde a la deshidratación, se inicia a temperaturas inferiores a 600°C y termina a temperaturas ligeramente superiores:



La segunda fase, que corresponde a la desulfatación, principia alrededor de los 600°C y aumenta lentamente hasta los 750°C. La velocidad de estas reacciones es mayor conforme aumenta la temperatura.



La transformación de la alúmina soluble en otra forma insoluble es evidente a temperaturas elevadas.

Los tratamientos térmicos a temperaturas comprendidas entre 600°C y 625°C, producen la máxima solubilidad del contenido de sulfato de aluminio, sulfato de potasio y alúmina existentes en la roca alunítica.

LOCALIZACION Y DATOS GEOQUIMICOS

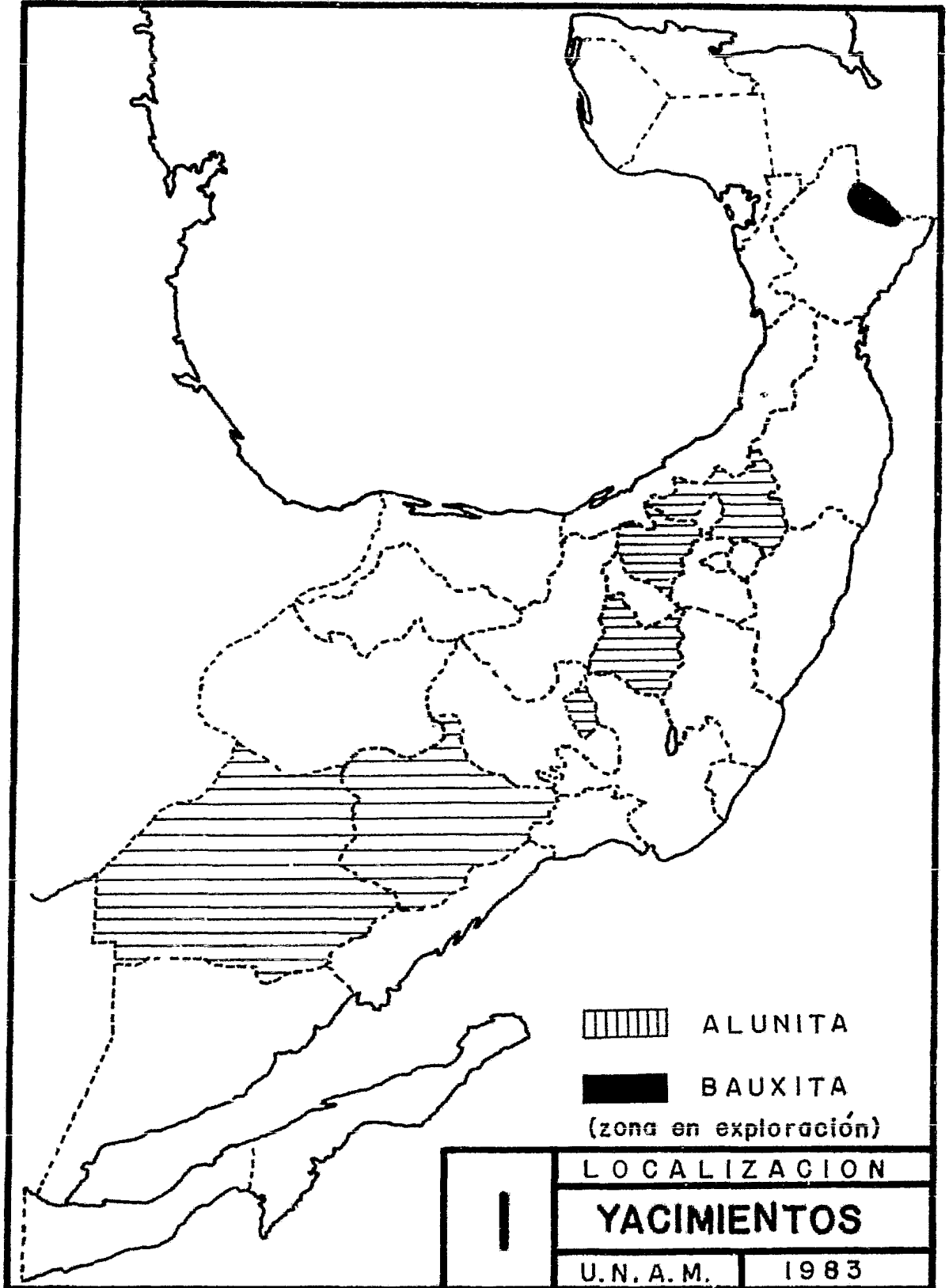
CAPITULO II

La alunita es un mineral no metálico de origen hidrotermal - que se encuentra en yacimientos en la corteza terrestre, asociado con tobas riolíticas o derrames de la misma composición. Por lo tanto, para la búsqueda de este mineral se recomiendan aquellas zonas de manantiales termales o que los hayan tenido dentro de su historia geológica y que a la vez, la roca encajonante sea del tipo riolítico o riodacítico. También se localiza principalmente en las regiones volcánicas, en rocas -- muy próximas a la superficie y que se han alterado por la acción de soluciones que contienen ácido sulfúrico.

Se ha informado de la existencia de alunita en los siguientes estados, municipios y localidades:

Juventino Rosas Comonfort (Zona de Neutla) San Felipe Santa Rosa Blanca Nieves (Zona de Celaya)		— GUANAJUATO	
Corralitos Villa Ahumada Jiménez Aldama Ascensión Santa Rosalía	— CHIHUAHUA	Bermejillo Cuencamé Bandera	— DURANGO
		Calvillo Villa García	— AGUASCALIENTES
Zacualtipan	— HIDALGO	Cruz Colorada Chignahuapan	— PUEBLA
Jiutepec	— MORELOS	Senguio	— MICHOACAN

Estas menas de alunita son de interés variable , según la riqueza de los yacimientos encontrados y la extensión geológica



de los mismos. Por ello, sólo se describirán los más importantes.

YACIMIENTOS DE GUANAJUATO

Los yacimientos de alunita de Guanajuato, principalmente los procedentes de los municipios de Comonfort y de Juventino Rosas, tienen alguna relación o similitud en cuanto a su génesis. Ambos son de tipo hidrotermal de baja temperatura, formados mediante el reemplazamiento o relleno de cavidades, en cuyo proceso intervinieron 3 tipos generales de fluidos a saber: aguas subterráneas; soluciones hidrotermales, tanto alcalinas como sulfúricas y soluciones gaseosas que obraron sobre tobas de tipo riolítico y no en derrames riolíticos.

Las rocas que alojan el mineral son tobas riolíticas que contienen elementos vítreos cuyas características químicas fueron el factor determinante en la localización de la mineralización.

La zona de Neutla muestra diversos afloramientos. La alunita de Neutla se encuentra asociada a depósitos de caolín e impurificada con cantidades variables de calcedonia y arcilla.

Esta alunita presenta colores claros, gris, crema y crema rojizo. La dureza es variable de acuerdo con el grado de silicificación.

La roca alunítica de la zona de Romero es generalmente de grano fino muy compacta, de color blanco o rosado, tiene una fractura que varía de regular a semiconcoidal, de acuerdo con su contenido de sílice, y una apariencia más o menos aporcelanada; es relativamente común observar en ella tanto vesículas como huecos dejados por fragmentos de pómez, ambos parcialmente rellenos de cristales de alunita. Es también frecuente observar en las paredes de algunas de las múltiples fisuras que presentan, costras de casiterita, especularita y alunita, lo mismo que dentro de las hoquedades mencionadas. El estudio de los sistemas prevalentes de fisuras y juntas indica que son debidas principalmente a la piroconsolidación de estas rocas, en menor escala al tectonismo, y por último a los

efectos del intemperismo y al agrandamiento de las fisuras - superficiales. Constituye todo el conjunto un sistema comple-jado reticular de fisuras, la mayoría de ellas unidas entre-sí.

Por lo general, se encuentran estas tobas alunitizadas en -- las partes prominentes de las elevaciones topográficas, debi-do a su resistencia a los agentes erosivos y están rodeadas--comunmente por rocas piroclásticas más recientes, situadas - a niveles inferiores.

YACIMIENTOS DE DURANGO

Los yacimientos de alunita y caolinita en la Sierra de Berme-jillo son de origen hidrotermal, constituidos por reemplaza-mientos en determinados horizontes de la Caliza Aurora. En apariencia, la mineralización de alunita y caolinita reem-plazó preferentemente a las capas más arcillosas y margosas de esta formación caliza. Según su genética, este tipo de - mineralización parece que está vinculado a intrusiones de -- pórfido riolítico aún no expuestas por la erosión.

En cuanto a su estructuración, la mineralización de alunita y caolinita se presenta en forma de mantos concordantes con-la estratificación, con echados que varían desde 5° hasta -- 35°. En los depósitos expuestos en las áreas de la Reina -- Isabel y La Paila hay evidencias de que la estructura de los yacimientos está controlada en parte por la posición de frac-turas casi verticales o por los ejes de plegamiento.

En las áreas de La Paila y El Jaboncillo, la alunita y en -- menor proporción la natroalunita constituyen los componentes mineralógicos de la mineralización alunitica. La caolinita y pequeñas cantidades de cuarzo forman el resto de la minera-lización de los mantos. Locamente, se observó la presencia - de hidróxidos y sulfatos de fierro (limonita y jarosita) y -

de vetas de yeso con azúfre cortando la mineralización de alunita-caolinita.

Por otra parte, se ha encontrado una capa de sílice con calcedonia y cantidades menores de ópalo y cuarzo cristalino, cubriendo parcial o totalmente los mantos de alunita-caolinita.

YACIMIENTOS DE PUEBLA

Las formaciones localizadas en el área son de la edad cenozoica media, así como algunas posteriores a la edad cuaternaria y otras de edad reciente.

Los afloramientos en la zona quedan restringidos a cuerpos -- de alunita cubiertos en ocasiones por una roca en diversos estados de alteración, que se ha clasificado como una roca ácida, posiblemente riolita con grandes fenocristales de feldespato de potasio (sanidino) en una matriz vítrea. Además se tiene aluviones y suelo.

El yacimiento genéticamente es del tipo hidrotermal de baja temperatura; en él intervinieron los procesos tanto de reemplazo como de relleno de cavidades.

Como hipótesis de base para la formación de este yacimiento se tiene que las soluciones hidrotermales sulfúricas actuaron sobre la roca huésped, aprovechando su permeabilidad y dieron lugar a la mineralización de la misma. La roca huésped parece que es toba riolítica.

A N A L I S I S

CAPITULO III

Los métodos empleados para el análisis de alunitas son relativamente limitados debido a que la destrucción de la red cristalina de este mineral sólo puede realizarse mediante la disociación térmica. Sin embargo, se han efectuado determinaciones cualitativas y cuantitativas con diversos métodos, entre ellos:

- a) Método de fusión para análisis de silicatos, en el cual los porcentajes de alúmina y álcalis corresponden a los contenidos totales de óxidos existentes en la roca alunítica.
- b) Método rápido de análisis desarrollado por el IMIT. En él los contenidos de alúmina y álcalis son los correspondientes a las alunitas naturales existentes en la roca.
- c) En la actualidad, el método más exacto y rápido es el análisis térmico, que comprende: análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial.

El análisis termogravimétrico es un método en el cual el peso y la temperatura de una muestra bajo estudio están continuamente registradas, conforme la muestra es calentada gradualmente, a una velocidad constante y lineal.

Por lo general, las pérdidas de peso corresponden a la eliminación de aguas estructurales y de óxidos volátiles existentes en la muestra (Ej. SO_3 , SO_2 , NO_2 , CO_2 , etc).

El método diferencial del análisis térmico consiste en llevar a una gráfica la temperatura de la muestra, en función de la temperatura entre la muestra y un cuerpo neutro.

De acuerdo a los datos termogravimétricos, la deshidratación de la alunita a bajas temperaturas, se lleva a cabo en 3 etapas:

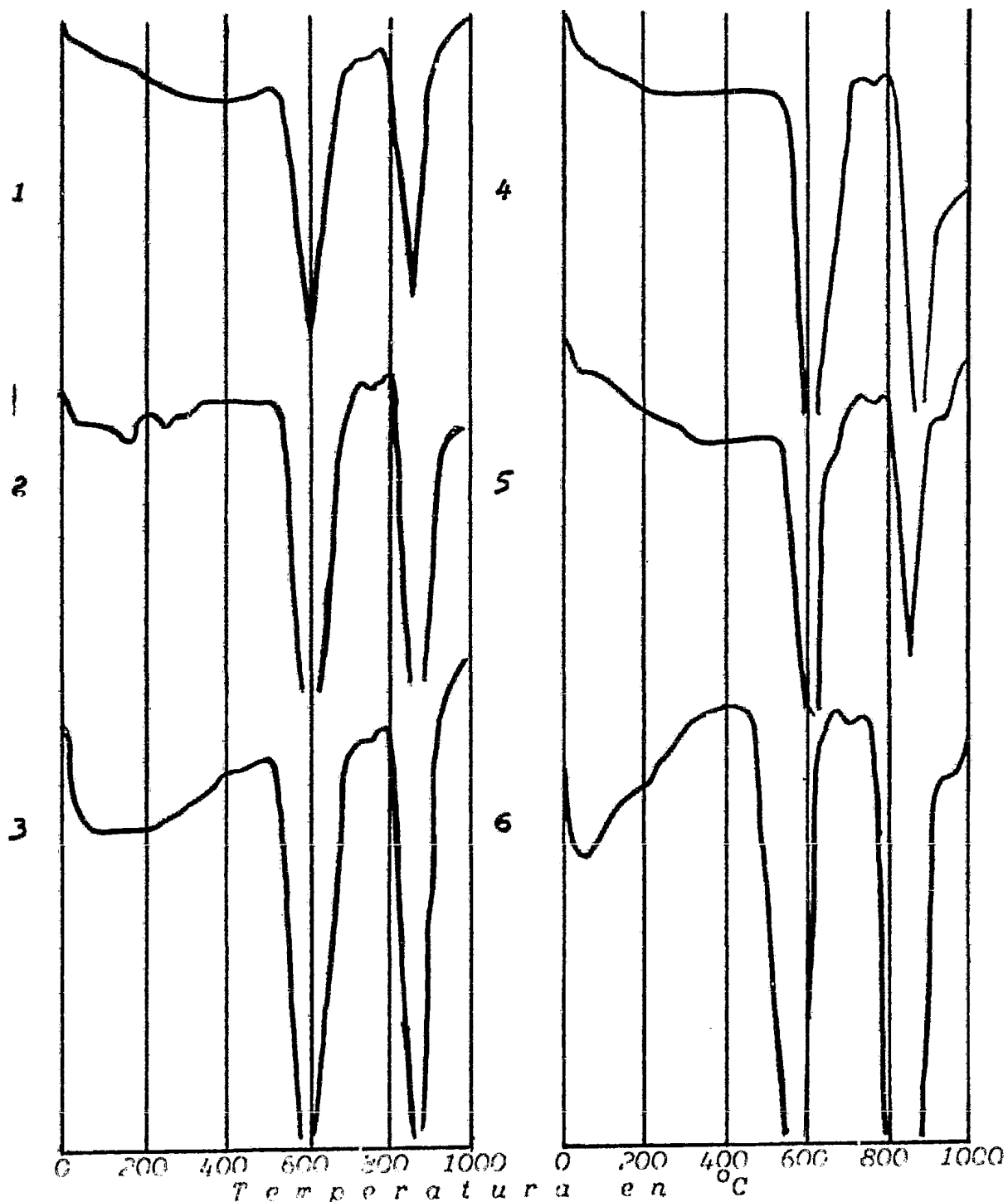
- En el rango de 300-400°C, se presenta una pérdida notable en peso, a causa de la liberación de agua, equivalente a 0.85 - 1.0% y se efectúa sin romperse las uniones de hidrógeno del mineral.
- A 510-565°C, desaparece la línea de absorción del grupo OH, que se presenta a 3480 cm⁻¹. Este efecto también se describe a 450-480°C en la literatura.
- A 700-745°C, se muestra otro rango de deshidratación - relacionado, probablemente a la liberación del oxonio durante el calentamiento.

El método diferencial del análisis térmico consiste en llevar a una gráfica la temperatura de la muestra, en función de la temperatura entre la muestra y un cuerpo neutro.

El análisis térmico diferencial de las alunitas proporciona datos muy interesantes en cuanto a temperaturas de deshidratación y temperaturas de desulfatación. En los minerales sódico-potásicos del grupo de la alunita son notables los efectos endotérmicos que tienen lugar a temperaturas aproximadas de 550°C y 750°C respectivamente. Las reacciones endotérmicas que tienen lugar en el subgrupo de las jarositas se registran a temperaturas más bajas que las anteriores y se encuentran alrededor de 450°C, la primera, y a 730°C, la segunda. En el caso de la plumbojarosita existen efectos de menor importancia tanto endotérmicos como exotérmicos que ocurren entre 400°C y 600°C.

Las curvas obtenidas mediante el análisis térmico diferencial de algunas rocas aluníticas de Guanajuato (Ver gráfica adjunta) presentan una reacción endotérmica que se inicia a 550°C y termina a 620°C, reacción que corresponde a la temperatura en la cual la alunita pierde agua de constitución destruyéndose la estructura de la celdilla unitaria:

ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL



1.—El Rascadero. Hda. de Romero. Muestra escogida.

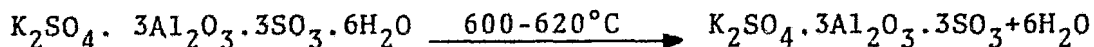
2.—El Rascadero. Hda. de Romero. Muestra general.

3.—Cerro de Don Diego. Neutla.

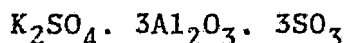
4.—Cerro San Lorenzo. Rancho del Rosillo. Muestra color blanco.

5.—Cerro San Lorenzo. Rancho del Rosillo. Muestra color crema.

6.—Comonfort, Gto.

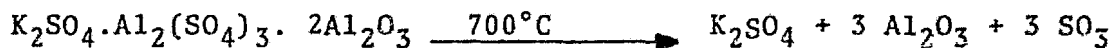


A 780°C tiene lugar una reacción exotérmica entre límites muy estrechos de temperatura (780-810°C), la alunita amorfa, destruida en la primera reacción endotérmica, se transforma en una fase cristalina a la que Fink denominó fase X y a la que le asignó la fórmula:



ya que el espectro correspondiente al sulfato de potasio puro o el correspondiente al sulfato aluminico puro, obtenido por calcinación individual a 700°C, por 16 horas, fue diferente al que caracteriza la denominada fase X. Esta fase es indefinida y poco conocida.

Una segunda reacción endotérmica se inicia a 810°C y termina a 890°C, reacción debida a la destrucción de la fase X, formando sulfato de potasio y alúmina:



MARCHA ANALITICA PARA ALUNITAS

Aún no se ha informado en la literatura un método de análisis para alunitas que tenga las características funcionales necesarias como son: sencillez, rapidez y exactitud. Por sencillez, se entiende un análisis que pueda desarrollarse con el mínimo de aparatos sofisticados que requieran una técnica especial para su uso y que economicamente no sean factibles de poseerse. En cuanto a la rapidez, es necesario que se emplee un mínimo de tiempo, sin que ésto sea un factor que reste exactitud a los resultados. La exactitud debe ser de un rango menor al 0.1 % de errores manual e instrumental. Es importante que los resultados sean lo bastante precisos para elegir correctamente el mineral y determinarse su aprovechamiento, según la composición en por ciento de óxidos deseables.

Por estas razones, para efectuar el análisis de la alunita utilizada en este trabajo, fue necesario conjuntar diversas técnicas de análisis químicos, con la finalidad de diseñarse una marcha química analítica para rocas aluniticas.

Este proyecto de análisis se basa principalmente en la destrucción de la red cristalina de la alunita y en un subsecuente ataque a la muestra. Para ello se han considerado varios factores tales como: temperatura de descomposición, tiempo de deshidratación, concentración e interferencia de cationes para su determinación, propiedades ácido-base, potenciales, extracción con disolventes orgánicos, solubilidades y constantes que describen una reacción química (K_p , ΔH_f , ΔH_v , K_a , K_b , E° , etc.)

Las teorías que apoyan a los factores mencionados son varias y relacionadas entre sí; sin embargo, para un enfoque global, se podrían resumir en 3 pasos:

- 1) Deshidratación térmica.
- 2) Formación de precipitados insolubles apoyado en constantes de solubilidad.

3) Extracción con disolventes.

Los resultados obtenidos son determinados en porciento en peso de los contenidos totales de óxidos existentes en la muestra.

El tipo de análisis efectuado en cada técnica es el siguiente:

DETERMINACIONES	METODO PROPUESTO	TRAMIENTO
Agua de Combinación	gravimétrico	térmico
sílice (SiO_2)	gravimétrico	fusión
SO_3	gravimétrico	
Na_2O	flamométrico	
K_2O	flamométrico	
Fe_2O_3 total	colorimétrico	
Al_2O_3	gravimétrico	

I.- PREPARACION DE LA MUESTRA.

El mineral alunítico se tritura y muele hasta alcanzar un diámetro menor a 1.2 cm., que pase a través de la malla tyler 60, con la finalidad de que se alcance el tamaño requerido para el análisis.

En general esta molienda es suficiente para el ensaye y análisis, salvo que se trate de un mineral difícil de atacarse o fundirse, en cuyo caso debe llevarse a 200 mallas.

Esta preparación de la muestra es importante, ya que se desea aumentar al máximo la superficie de contacto del mineral con las sustancias químicas de ataque.

II.- DESHIDRATACION TERMICA.

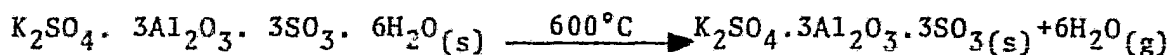
La deshidratación térmica es necesaria para que se rompa la red cristalina de la alunita, ya que sin ella es imposible el ataque químico a la muestra.

Primero, se requiere de un crisol a peso constante, cuya variación entre cada pesada sea 0,005. Debe cuidar se este detalle debido a que la mayoría de los métodos son gravimétricos.

A continuación, 1.0 g. del mineral pulverizado se pesa en balanza analítica. Se coloca el crisol con la muestra pesada en una mufla y se somete a una temperatura de 600°C durante un tiempo de 90 minutos.

Es necesario guardar estas condiciones, ya que a temperaturas mayores se inicia la descomposición de los sulfatos contenidos en la alunita.

La reacción de deshidratación que se efectúa es:



Al terminarse la deshidratación de la alunita, se observa un cambio de color, que va de gris a rosa pálido. Este color no es determinante puesto que depende del mineral alunitico que se tenga, ya que según sea su compsición química, será su color.

Una vez enfriada la muestra deshidratada, se pesa y se determina por diferencia de pesos, el por ciento en peso

del agua estructural total contenida en la muestra.

III.- DETERMINACION DE INSOLUBLES.

Se pesa 0.5 g. del mineral deshidratado y se coloca en un vaso de precipitado de 250 ml.; se agregan 10 ml. de HNO_3 concentrado y 250 mg. aproximadamente de KClO_3 ; la muestra se lleva a sequedad completa, usando una plancha de calentamiento. Enseguida se añaden 15 ml. de HCl al 36% y se vuelve a llevar a sequedad. En este paso, se observa un precipitado color crema en una solución amarillo-naranja intenso.

Después se añaden 20 ml. de HCl , 40 ml. de agua destilada y 1.0 g. de NH_4Cl ; se hierve 5 minutos y se filtra en caliente en un filtro de poro fino. Se lava con porciones de agua caliente hasta que el precipitado sea blanco. Se guarda el filtrado para tratamientos posteriores.

El precipitado se calcina a 800°C durante una hora. Se deja enfriar y se pesa. Por diferencia de peso, se obtiene el peso del insoluble, por lo que debe mantenerse el crisol empleado a peso constante. Así se tiene que:

$$\% \text{ INSOLUBLE} = \text{Peso del insoluble} \times 2 \times 100$$

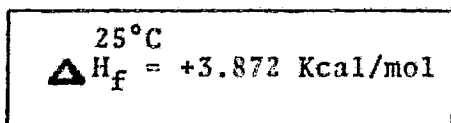
Esta técnica se aplica para analizar cuantitativamente todos los compuestos insolubles y no únicamente los silicatos presentes. Por tanto, si sólo se desea determinar la sílice en un crisol de platino, se funde el precipitado obtenido a 600°C con bisulfato de potasio (KHSO_4) y después se trata con H_2SO_4 en relación 1:1. La disolución se evapora hasta desprendimientos de humos blancos de ácido sulfúrico. La masa fría se trata con 50 ml. de agua y se calienta. La sílice se filtra, se lava, se calienta y se pesa.

IV.- DETERMINACION DE SO₃

El filtrado resultante en la determinación anterior se lleva a un volúmen de 75 ml. ya sea evaporando ligeramente la solución o añadiendo un poco de agua destilada. Después se agregan 10 ml. de HCl y se calienta -- nuevamente; se diluye la solución a un volúmen aproximado de 100 ml. se filtra y se lava el papel 4 ó 5 veces con agua destilada caliente. Se guarda el filtrado.

Estos pasos se realizan con la finalidad de asegurarse la eliminación total de insolubles. Por lo general, - es tan sólo una precaución y no un requisito indispensable.

Enseguida se calienta el filtrado recogido y se añaden 20 ml. de una solución caliente de cloruro de bario al 10%. Se continúa el calentamiento hasta que se asiente el precipitado de BaSO₄ formado de acuerdo - - con la siguiente reacción:



Se filtra en caliente sobre filtro de cenizas conocidas y se lava el filtro 4 ó 5 veces con agua destilada caliente; se calcina el filtro y se pesa su contenido como BaSO₄. Se recoge el filtrado para determinaciones posteriores.

Al igual que las determinaciones anteriores es necesario que el crisol se encuentre a peso constante para -

que se efectúen los cálculos y así obtenerse el peso del BaSO_4 , mismo que después se utiliza para que se informe el resultado como $\% \text{SO}_3$.

$$\begin{array}{rcl}
 \text{P.M. BaSO}_4 & = & 233 \qquad \text{BaSO}_4 \qquad \text{SO}_3 \\
 \text{P.M. SO}_3 & = & 80 \qquad \qquad \qquad 233 \quad \underline{\hspace{2cm}} \quad 80 \\
 & & \text{Peso obtenido} \quad \underline{\hspace{2cm}} \quad x_1
 \end{array}$$

$$x_1 = \text{Peso en gramos de SO}_3$$

Considerando la cantidad de muestra tomada:

$$\begin{array}{r}
 0.5 \quad \underline{\hspace{2cm}} \quad x_1 \\
 100 \quad \underline{\hspace{2cm}} \quad y_1
 \end{array}$$

$$y_1 = \% \text{SO}_3$$

Esta reacción es cuantitativamente muy segura, y se debe a que el compuesto que se forma, BaSO_4 , tiene un K_{ps} bastante elevado que favorece la precipitación total:

$$(K_{ps}^{25^\circ\text{C}} = 1.3 \times 10^{-10})$$

V.- DETERMINACION DE SODIO Y POTASIO.

Se mide el volúmen del filtrado anterior y si es necesario se lleva a la medida próxima conveniente, ya sea evaporando ligeramente o añadiendo agua destilada. Se toman 30 ml de la solución, usando una pipeta volumétrica y se trasvasan a un vaso de precipitados de 40 ml. Se -

guarda esta solución como lectura problema.

Por otra parte, se procede a la elaboración de soluciones tipo de cloruro de sodio y cloruro de potasio, de manera que se prepare un litro de cada una de ellas. Las concentraciones de estas soluciones corresponden a 1000 ppm de iones sodio y 1000 ppm de iones potasio. Con estas soluciones se realizan las curvas patrón correspondientes, como se indica:

a) Elaboración de la Curva Patrón de Sodio.

$$\begin{array}{l} 23 \text{ mg Na}^+ \quad \underline{\hspace{2cm}} \quad 58.5 \text{ mg NaCl} \\ 100 \text{ mg Na}^+ \quad \underline{\hspace{2cm}} \quad X \end{array}$$

$$X = 2543.48 \text{ mg} = 2.543 \text{ g de NaCl}$$

A esta cantidad de $\text{NaCl}_{(s)}$ se le añade agua destilada y se afora a un litro. La concentración de estas soluciones es de 1000 ppm de Na^+ . Después de prepararla se toman las partes alícuotas que se desee para elaborarse la curva patrón. Por conveniencia, se hace lo siguiente:

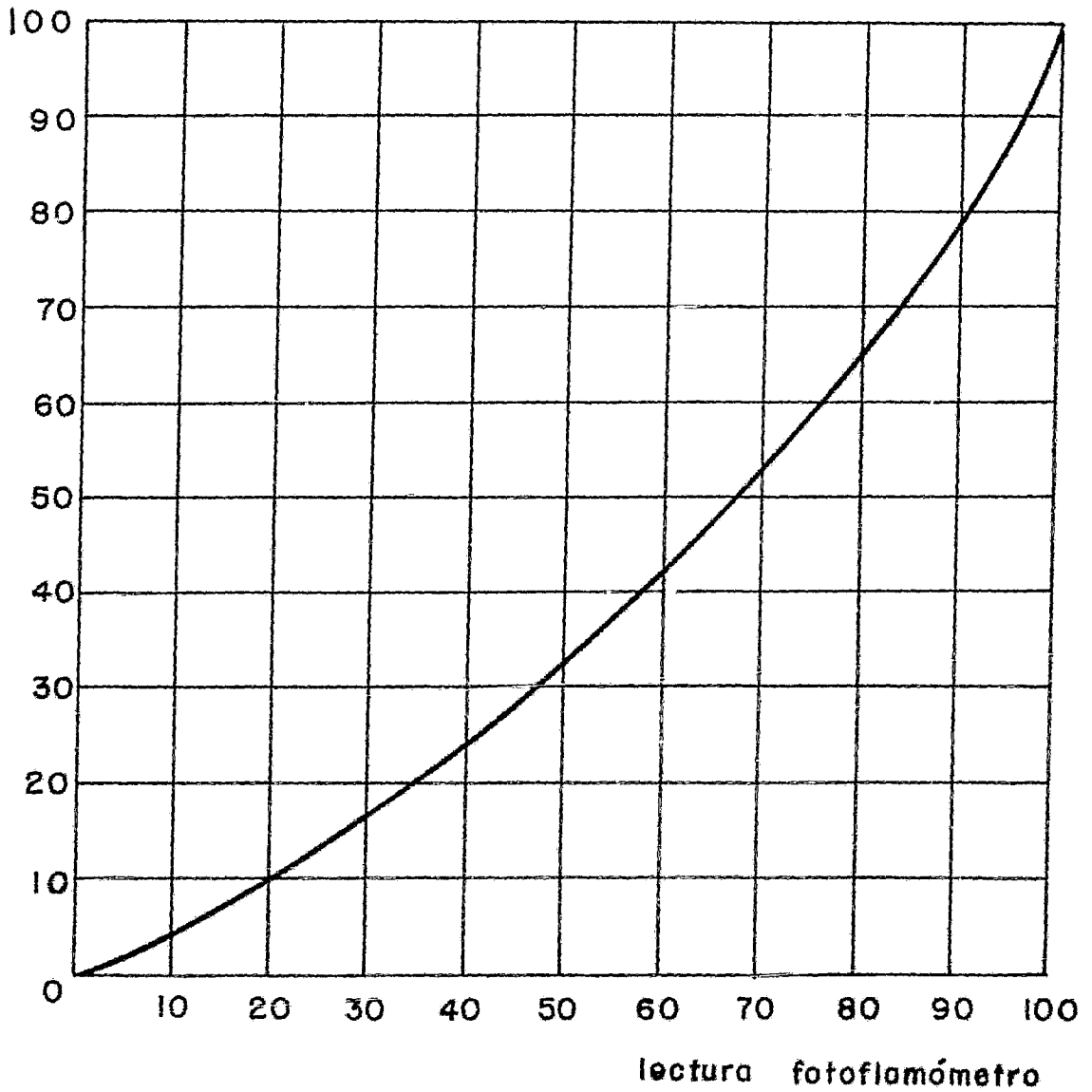
SOLUCION DE NaCl (ml) Parte Alícuota	AFORO(ml)	Na+(ppm)	LECTURA
1	100	10	16.5
2	100	20	30.0
3	100	30	46.0
4	100	40	57.0
5	100	50	65.5
6	100	60	74.0
7	100	70	80.0
8	100	80	88.0
9	100	90	95.5
10	100	100	100.0

(Todas las partes alícuotas son aforadas con agua destilada).

CURVA PATRON DE SODIO

(Na⁺)
ppm

gráfica 1



Una vez preparada la curva patrón se realizan las lecturas - en un fotoflamómetro provisto de un filtro para sodio; este aparato debe ajustarse con dos soluciones:

- La solución de cero ppm sirve para ajustarse el cero de la escala.
- y la solución de 100 ppm sirve para ajustarse el 100 de la escala.

Después de ajustarse el aparato, se procede a la lectura de la solución problema y por interpolación de su valor en la gráfica de la curva patrón, se obtienen las partes por millón de iones sodio presentes en la solución. El valor obtenido se divide entre 100 para informar los resultados en porcentaje de iones sodio. Sin embargo, como se desea expresar el resultado en porcentaje de óxido de sodio, se deben efectuar los siguientes cálculos:

$$25 \text{ mg Na} \xrightarrow{\hspace{3cm}} 100\% \text{ Na}^+ \qquad 62 \text{ mg Na}_2\text{O} \xrightarrow{\hspace{3cm}} 100\% \text{ Na}_2\text{O}$$

$$X_1 \xrightarrow{\hspace{3cm}} \text{lectura} \qquad \text{valor de } X_1 \xrightarrow{\hspace{3cm}} Y_1$$

$$\hspace{15em} (\% \text{Na}^+)$$

$$X_1 = \frac{\text{Lectura } (\% \text{Na}^+) \times (100\% \text{ Na}^+)}{25 \text{ mg Na}}$$

$$Y_1 = \frac{(\text{Valor de } X_1 \text{ (62 mg Na}_2\text{O)})}{100\% \text{ Na}_2\text{O}}$$

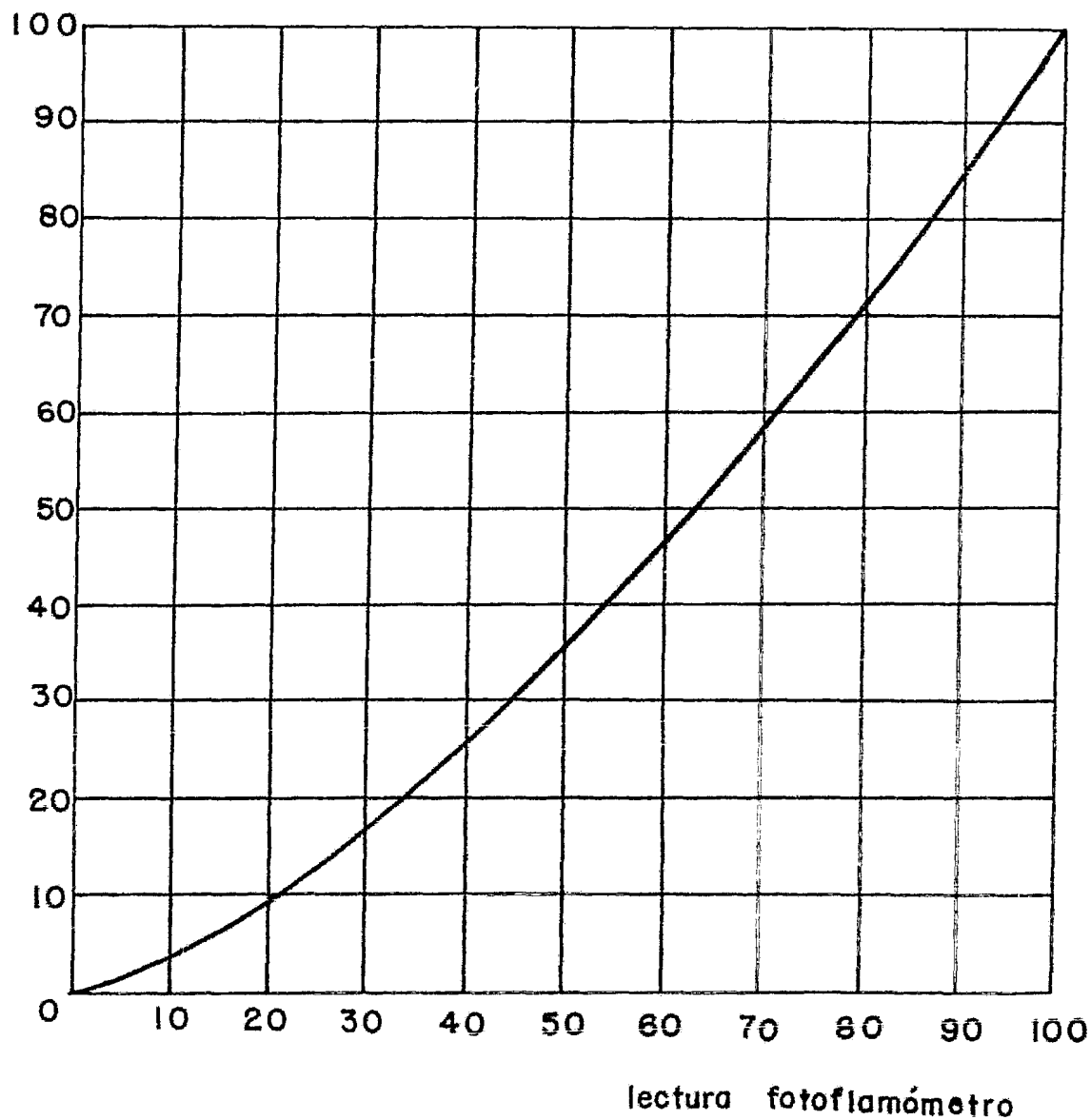
Sustituyendo X_1 en Y_1 :

$$Y_1 = \% \text{ Na}_2\text{O} = \frac{\text{Lectura } (\% \text{Na}^+) \times (62 \text{ mg Na}_2\text{O})}{25 \text{ mg Na}}$$

CURVA PATRON DE POTASIO

gráfica 2

(K⁺)
ppm



b) Elaboración de la Curva Patrón de Potasio.

$$\begin{array}{l} 39.1 \text{ mg K}^+ \quad \underline{\hspace{2cm}} \quad 74.5 \text{ mg KCl} \\ 1000.0 \text{ mg K}^+ \quad \underline{\hspace{2cm}} \quad X \end{array}$$

$$X = 1905.4 \text{ mg} = 1.9054 \text{ g de KCl}$$

A esta cantidad de cloruro de potasio se le añade agua - destilada y se afora a un litro. La concentración de esta solución es de 1000 ppm de iones potasio. Después de prepararla, se toman las partes alícuotas que se desee para elaborarse la curva patrón. Por conveniencia se hace lo siguiente:

SOLUCION DE KCl (ml) Parte Alícuota	AFORO(ml)	K ⁺ (ppm)	LECTURA
1	100	10	15.5
2	100	20	34.0
3	100	30	44.0
4	100	40	54.0
5	100	50	62.0
6	100	60	71.0
7	100	70	80.0
8	100	80	86.0
9	100	90	94.0
10	100	100	100.0

(Todas las partes alícuotas son aforadas con agua destilada).

Preparada la curva patrón se efectúan las lecturas en un fotoflamómetro provisto de filtro para detectarse potasio. Para ello, debe ajustarse previamente el aparato.

Las operaciones subsecuentes se realizan de la misma manera que para el sodio.

$$\begin{array}{rcl}
 39 \text{ mg K} & \text{_____} & 100\% \text{ K}^+ \\
 X_1 & \text{_____} & \text{lectura} \\
 & & (\% \text{ K}^+)
 \end{array}
 \qquad
 \begin{array}{rcl}
 71 \text{ mg K}_2\text{O} & \text{_____} & 100\% \text{ K}_2\text{O} \\
 \text{Valor de } X_1 & \text{_____} & Y_1
 \end{array}$$

$$X_1 = \frac{\text{Lectura } (\% \text{ K}^+) \times (100\% \text{ K}^+)}{39 \text{ mg K}}$$

$$Y_1 = \frac{(\text{Valor de } X_1) (71 \text{ mg K}_2\text{O})}{100\% \text{ K}_2\text{O}}$$

Sustituyendo X_1 en Y_1 :

$$Y_1 = \% \text{ K}_2\text{O} = \frac{\text{Lectura } (\% \text{ K}^+) \times (71 \text{ mg K}_2\text{O})}{39 \text{ mg K}}$$

NOTA: La solución que se considera en la calibración -- del aparato, referente al cero de la escala del fotoflamomómetro, es agua destilada. La razón de su uso es por - conveniencia, debido a que se evita directamente el - - error que pudiera traer consigo la lectura, ya que se -- encuentran presentes los iones sodio y potasio aún en el agua destilada, la cual también se ha utilizado en los - aforos. Sólo en el caso de emplearse agua deionizada se garantiza que las lecturas obtenidas correspondan exacta_u mente a la cantidad de estos cationes en la solución pro_u blema de alunita, así como en las soluciones patrón.

VI.- EXTRACCION Y SEPARACION DE Fe³⁺ y Al³⁺. DETERMINACION - COLORIMETRICA DE FIERRO POR EL METODO DE TIOCIANATO.

Una vez realizadas las determinaciones de sodio y pota - sio, se efectúa la separación y determinación de fierro,

que se encuentra como cloruro férrico en el filtrado. Así, mediante la aplicación de un método por extracción con éter etílico se separa primero la cantidad de Fe^{3+} y después se determina el mismo, por medio de un método colorimétrico en el que se emplea tiocianato de sodio como agente complejante.

Ambos métodos se eligieron en base a 4 razones fundamentales:

- 1) El ión hierro se encuentra en estado de oxidación $3+$ en la solución, la cual es bastante ácida, ya que contiene una gran cantidad de ácido clorhídrico. El método de extracción elegido requiere de estas condiciones para aplicarse correctamente. Otros métodos estudiados están basados en condiciones contrarias a las que se tienen.
- 2) La presencia excesiva de iones cloruro impide, en la mayoría de los métodos, la determinación del ión hierro, debido a que interfiere en forma definitiva. El método colorimétrico en que se emplea tiocianato de sodio, no hay tal interferencia, aún en el caso de que este anión se encuentre en abundancia. Además, otra de las condiciones establecidas es que el ión hierro se encuentre en estado de oxidación $3+$.
- 3) El complejo que se forma mediante el método colorimétrico elegido es bastante estable, de manera que se origina fácilmente y permanece el tiempo necesario para la determinación cuantitativa de hierro. También tiene la ventaja de que se usa aún para muy pequeñas cantidades de hierro.

4) Por último, la presencia de algunos cationes, entre -- ellos el aluminio, hace que varios métodos no puedan -- aplicarse. En los dos métodos que se señalan no existe ningún problema de interferencia.

EXTRACCION Y SEPARACION DE Fe^{3+} . Este método consiste en la formación del complejo solvatado $H(FeCl_4)$, cuya estabilidad se alcanza en un medio fuertemente ácido.

El ácido clorhídrico es el empleado y debe encontrarse a -- una concentración 6 M. Esta condición es necesaria porque la cantidad de metal extraído depende de la concentración del ácido, que alcanza su máximo en 6 M.

La extracción de grandes cantidades de fierro se realiza -- convenientemente con isobutil acetato, ya que este solvente tiene la ventaja de que es volátil y se elimina fácilmente en la etapa de recuperación del fierro (3+) al ele -- varse ligeramente la temperatura de la solución. Sin em -- bargo, puede usarse cualquier solvente que tenga átomos de oxígeno donadores de pares electrónicos, como son éter -- isopropílico, BB' dicloro dietil éter, acetato etílico, -- acetato butílico y acetato pentílico. En la mayoría de -- los casos, la extracción óptima depende de la concentra -- ción del ácido.

Con la finalidad de ganar experiencia en el procedimiento, los detalles experimentales son dados para la extracción de fierro (III) en solución de ácido clorhídrico usando como solvente éter etílico. El procedimiento que se sigue es: Se agrega al filtrado de cloruro férrico, el mismo volumen en ácido clorhídrico 12 M, de manera que la relación sea -- 1: 1. Se extraen 25 ml de la solución de Fe^{3+} y se colo -- can en un embudo de separación de 250 ml; se añaden 25 ml de éter etílico, se agita y se reposa la mezcla durante 3 minutos. Se separan ambas fases, acuosa y orgánica y se re -- pite la operación de la misma manera con dos porciones más

de éter, cada una de 25 ml.

Después de que se extrae el cloruro férrico de todo el filtrado, se toman 25 ml de esta solución y se colocan en otro embudo de separación. Se añaden 25 ml de agua destilada, se agita la mezcla y se deja reposar durante 5 minutos. Se separan las dos fases formadas. Ahora, en la fase acuosa se encuentra el cloruro férrico y en la fase orgánica, el éter etílico. Esta última se elimina y la fase acuosa se calienta ligeramente para que se eliminen pequeñas trazas de éter etílico remanente. Para ello se emplea un baño maría (precaución).

Esta operación, inversa a la mostrada primeramente, se repite con el resto del filtrado. Así, el fierro removido por este método corresponde al 99.9%.

Los factores de importancia en la extracción de fierro con éter etílico son:

- 1) El fierro debe encontrarse en el estado de oxidación-3+ debido a que el Fe^{2+} no es extraído.
- 2) La concentración del ácido clorhídrico debe ser 6 M.
- 3) La extracción se efectúa en ausencia de luz porque el éter reduce fotoquímicamente el fierro a 2+ .
- 4) El éter debe encontrarse muy puro, libre de etanol y peróxidos, porque éste reduce al fierro.
- 5) Los aniones que se encuentran en la solución, aparte de los iones cloruro, deben eliminarse.
- 6) El calor generado por la mezcla del éter etílico y la solución de ácido clorhídrico-cloruro férrico debe --contrarrestarse enfriando el sistema con una corriente de agua, utilizando hielo. Este paso es esencial

durante el desarrollo experimental.

DETERMINACION COLORIMETRICA DE FIERRO (METODO DEL TIO - CIANATO. Debido a que el fierro se encuentra como cloruro férrico en solución, es posible que su determinación sea mediante un método colorimétrico. Este método consiste en la formación del complejo tiocianato férrico, cuya constante de estabilidad es 2.8×10^3 ($\mu = 0.5$), lo que favorece el desplazamiento de los iones cloruro y de las moléculas de agua que rodean al fierro (aguas de hidratación), originándose el compuesto más estable. Por otro lado, es factible este intercambio de aniones porque la energía de solvatación del fierro es menor que la energía de formación del compuesto tiocianato férrico.

El método del tiocianato es el siguiente:

a) Reactivos necesarios.

- (1) Solución acuosa de HNO_3 al 25%
- (2) Solución 3M de NaSCN : se pesan 60.75 g del reactivo analítico y se disuelven en agua destilada, aforando a 250 ml.
- (3) Solución base: 10 ml de HClO_4 al 72% diluidos con agua destilada a 250 ml.
- (4) Solución tipo de fierro: 0.02808 g de sal de Mobr (R.A.) se disuelven en 200 ml de H_2SO_4 al 1%. Se les agrega 1 ml de H_2O_2 al 30% y se aforan en matraz volumétrico de 100 ml .

Su concentración equivale a 40 ppm de Fe. .

b) Preparación de la muestra problema.

Se toma una alícuota de 5 ml de la solución de cloruro férrico (fase acuosa); se pasa a un matraz aforado de 100 ml y se le añaden 50 ml de agua destilada, 10 ml de la solución (1) y 10 ml de la solución (2), afo-

rando con agua al trazo y mezclando perfectamente las soluciones. Exactamente 15 minutos después, se determina la densidad óptica u absorbancia de la solución, con un fotocolorímetro provisto de filtro con máxima-transmitancia a 470 nm. La concentración de fierro - se lee en una gráfica preparada previamente.

c) Construcción de la curva de calibración.

La preparación de las diluciones necesarias se hace - en matraces volumétricos de 100 ml.

CUADRO # 5
CURVA PATRON DE FIERRO

PUNTOS	Fe (ppm)	VOLUMENES DE LAS SOLUCIONES EN ml					LECTURA
		4	H ₂ O	3	1	2	
0	0	0	50	5	10	10	0
1	1	2.5	50	5	10	10	65
2	2	5.0	50	5	10	10	130
3	3	7.5	50	5	10	10	200
4	4	10.0	50	5	10	10	265
5	5	12.5	50	5	10	10	330
6	6	15.0	50	5	10	10	395
7	7	17.5	50	5	10	10	462
8	8	20.0	50	5	10	10	530
9	9	22.5	50	5	10	10	600
10	10	25.0	50	5	10	10	660

Después de que se añaden todas las soluciones repetitiva-mente en cada matraz aforado de 100 ml, se aforan, mez- clan y dejan reposar por 15 minutos. El color desarro- llado es rojo vino. Ver la gráfica de la curva patron - (Gráfica # 3)

CURVA PATRON DE FIERRO

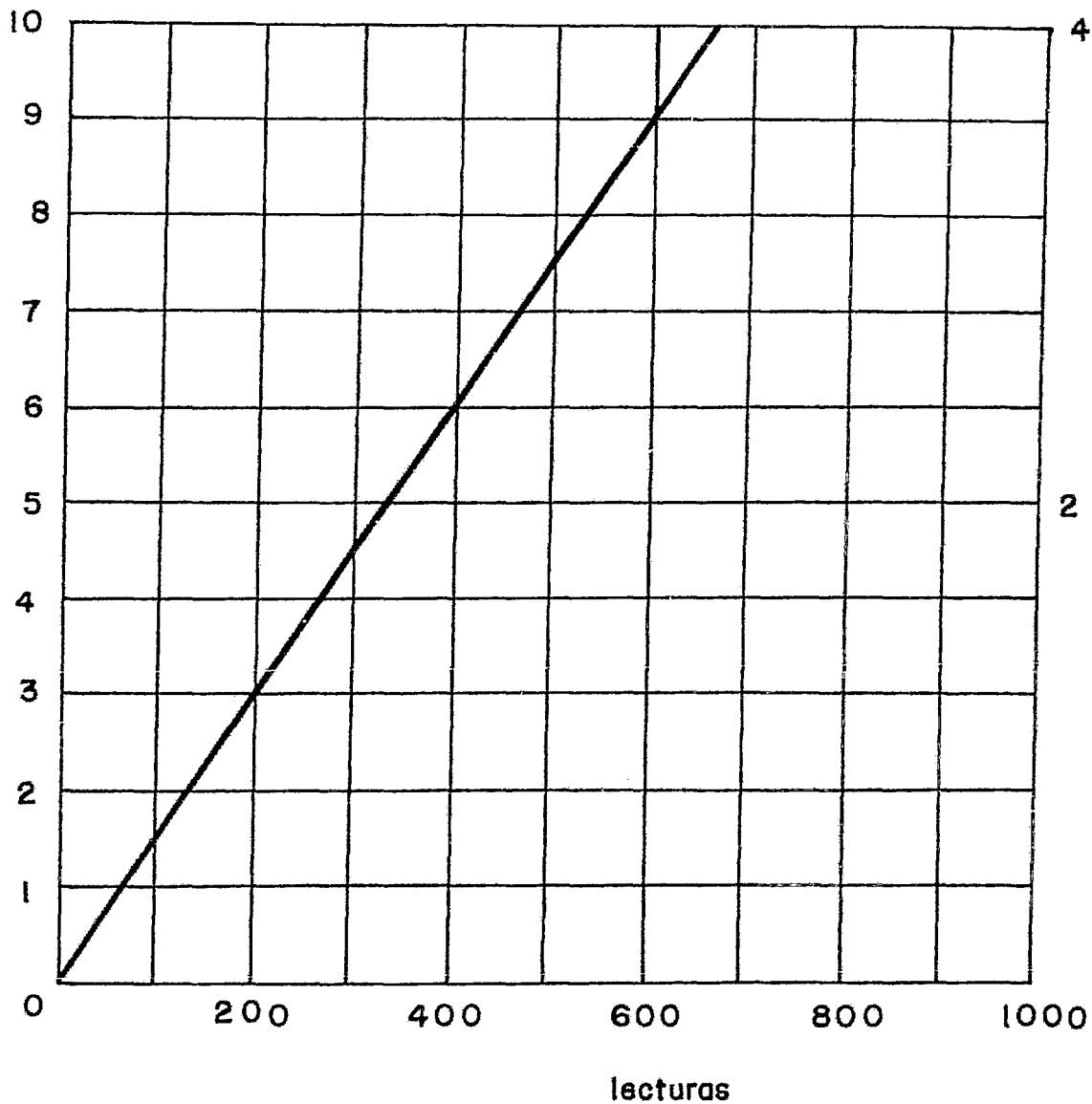
(método del tiocianato)

(Fe⁺⁺)

Fe %

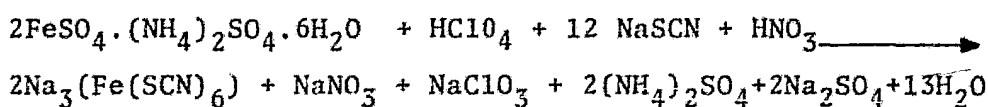
ppm

gráfica 3



El aparato empleado para efectuar las lecturas es el fotocolorímetro de Klett-Summerson.

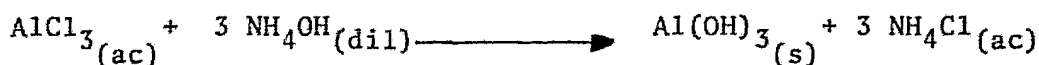
d) Reacciones: Parciales y total.



VII.- DETERMINACION DE ALUMINIO COMO ALUMINA.

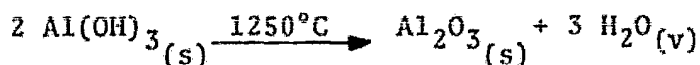
La fase acuosa separada por primera vez contiene varios cationes, entre ellos el aluminio. La manera como se precipita el hidróxido de aluminio es añadiendo NH_4OH al 10% poco a poco, hasta que se presente un precipitado blanco de aspecto gelatinoso. El pH al que precipita el compuesto de aluminio es 4.0-4.5 a 10.

La reacción que se efectúa es la siguiente:



25°C $\Delta H_f = -11.73 \text{ Kcal/mol}$

El precipitado obtenido se calcina a 1250°C y se pesa en un crisol previamente sujeto a peso constante. La calcinación da como resultado el compuesto α —alúmina, por lo tanto el peso obtenido corresponde al porcentaje de alúmina (Al_2O_3). La reacción que sucede es la siguiente:



25°C $\Delta H_f = +37.12 \text{ Kcal/mol}$

DATOS EXPERIMENTALES*
ALUNITA DE JUVENTINO ROSAS, GTO.

No. DE ANALISIS	INSOLUBLE	%H ₂ O	%SiO ₂	%SO ₃	%Al ₂ O ₃	%Fe ₂ O ₃	%Na ₂ O	%K ₂ O
1	41.74	6.80	17.50	14.30	13.40	3.54	0.35	2.39
2	41.32	6.40	17.34	13.37	15.10	3.35	0.55	2.56
3	40.59	6.34	16.75	14.06	16.60	3.31	0.20	2.14
4	42.20	6.40	17.22	13.37	14.65	3.20	0.55	2.48
5	41.26	6.45	17.40	13.90	15.20	3.11	0.30	2.37
PROMEDIO EN % OXIDOS	41.42	6.48	17.24	13.80	14.99	3.30	0.39	2.39

*Datos experimentales obtenidos mediante la marcha analítica propuesta.

MUESTRA: Alunita de la zona de Juventino Rosas, Gto.

PESO DE LA MUESTRA: 1.0 g.

La realización experimental de las técnicas señaladas hasta ahora se hizo con la finalidad de corroborar el éxito de las mismas. Los resultados presentados como porcentaje de óxidos promedio existentes en el mineral empleado se compararon con los reportados en la literatura, que corresponden a la zona de Juventino Rosas, Gto. A continuación se muestran estos datos:

COMPONENTES	CONCENTRACION DE ALUNITA				
	100%	60%	50%	40%	25%
SiO ₂	- -	40.00	50.00	60.00	75.00
Al ₂ O ₃	36.91	22.15	18.46	14.76	9.23
K ₂ O	11.37	6.82	5.68	4.55	2.84
SO ₃	38.67	23.20	19.34	15.47	9.67
H ₂ O	13.05	7.83	6.52	5.22	3.26
	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

Los análisis teóricos de las alunitas arriba mencionadas no corresponden con los análisis químicos efectuados directamente sobre muestras de diversa calidad, pues se supone que es el cuarzo el que constituye el resto del contenido mineral, mientras que en la naturaleza se encuentra que hay presente natrojarosita y caolín en variadas proporciones.

Otros análisis químicos realizados en rocas alunífticas mexicanas de diversa procedencia se muestran en la siguiente tabla. En la primera parte de la tabla se encuentran comprendidos los datos obtenidos en las determinaciones efectuadas por el método estándar de análisis conocido como método de fusión para análisis

ANÁLISIS QUÍMICO DE REJAS ALUNITICAS MEXICANAS

ANÁLISIS NO.	ANÁLISIS POR FUSIÓN-MÉTODO ESTÁNDAR-DATOS EN PORCIENTO										MÉTODO RÁPIDO IMIT POR CIENTO				PUREZA EN PORCIENTO		
	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Per Análisis		Per cálculo		ALUNITA	NITRO - ALUNITA	TOTAL
											K ₂ O	NaO	Al ₂ O ₃	SO ₃			
1	8.81	1.45	0.01	0.20	0.28	0.20	37.00	29.05	0.80	No.Det.					60.60	---	60.60
2	21.26	1.50	1.21	3.70	2.74	0.82	25.56	26.85	0.05	No.Det.					53.15	---	53.15
3	20.02	1.62	0.52	1.77	2.09	0.50	28.67	22.50	5.35	No.Det.					46.80	---	46.80
4	47.50	1.40	0.22	5.20	0.09	0.00	19.51	26.44	3.37	No.Det.					29.06	---	29.96
5	28.40	8.62	No.Det.	No.Det.	No.Det.	No.Det.	51.19	27.18	7.58	0.14					66.60	1.79	68.59
6	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	7.10	0.13	23.69	24.81	62.44	1.66	64.10
7	48.12	0.58	No.Det.	No.Det.	0.57	0.14	22.27	18.88	5.91	0.40					52.15	6.28	58.43
8	45.60	5.11	No.Det.	No.Det.	No.Det.	No.Det.	19.01	15.20	4.52	0.30					59.85	5.00	44.85
9	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	4.53	0.00	14.70	15.40	39.84	---	39.84
10	No.Det.	14.26	No.Det.	No.Det.	No.Det.	No.Det.	12.58	13.37	2.52	0.11					29.20	1.41	30.61
11	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	3.32	0.11	11.55	11.86	29.20	1.41	30.61
12	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	2.16	0.16	24.04	25.17	62.97	2.05	62.02
13	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0.81	0.23	5.76	5.94	7.12	2.95	10.07
14	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	9.80	0.20	32.80	34.85	86.19	2.57	88.76
15	11.61	--	--	--	--	--	44.04	25.91	5.12	1.78					67.03		
16	2.70	--	--	--	--	--	45.13	35.27	11.50	0.40					91.23		
17	20.00	--	--	--	--	--	41.02	52.96	11.14	0.20					82.95		
18	00.70	--	--	--	--	--	37.27	26.30	2.50	4.31					68.03		
19	21.26	--	--	--	--	--	33.22	25.19	5.78	0.70					50.00	10.00	60.00

ANALISIS QUIMICO DE ROCAS ALUNITICAS MEXICANAS

ANALISIS No.	ANALISIS POR FUSION-METODO ESTANDAR-DATOS EN PORCIENTO										METODO RAPIDO IMIT POR CIENTO				PUREZA EN PORCIENTO		
	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	P ₂ O ₃	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Por Analisis		Por cálculo		ALUNITA	NAIRO - ALUNITA	TOTAL
											K ₂ O	NaO	Al ₂ O ₃	SO ₃			
1	5.81	1.48	0.21	0.28	0.23	0.20	37.00	29.05	6.89	No.Det.					60.60	---	60.60
2	32.26	1.56	1.21	5.79	2.74	0.82	25.56	26.85	6.05	No.Det.					53.15	---	53.15
3	29.82	1.82	0.52	1.77	2.80	0.30	28.67	22.50	5.55	No.Det.					46.80	---	46.80
4	47.56	1.40	0.21	5.30	0.80	0.00	19.51	20.44	5.37	No.Det.					29.06	---	29.96
5	35.48	3.62	No.Det.	No.Det.	No.Det.	No.Det.	51.19	27.18	7.58	0.14					66.69	1.79	68.39
6	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	7.10	0.15	23.69	34.81	62.44	1.66	64.10
7	28.12	0.58	No.Det.	No.Det.	0.57	0.14	22.27	18.88	5.91	0.49					52.15	6.28	58.43
8	49.66	3.11	No.Det.	No.Det.	No.Det.	No.Det.	19.61	15.20	4.52	0.39					39.83	5.00	44.83
9	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	4.53	0.00	14.70	15.40	39.84	---	39.84
10	No.Det.	14.96	No.Det.	No.Det.	No.Det.	No.Det.	12.58	15.37	2.52	0.11					39.29	1.41	30.61
11	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	3.32	0.11	11.55	11.86	29.20	1.41	30.61
12	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	7.16	0.16	24.04	25.17	62.97	2.05	62.02
13	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0.81	0.23	5.76	3.94	7.12	2.95	10.07
14	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0.80	0.20	32.80	34.85	80.10	2.57	88.76
15	21.27						44.04	25.91	5.12	1.78					67.08		
16	2.57						45.13	36.27	11.59	0.40					91.23		
17	10.28						41.92	32.06	11.14	0.20					82.93		
18	10.76						37.27	26.30	2.86	4.21					65.63		
19	26.84						33.22	25.10	5.78	0.70					59.00	16.00	68.00

sis de silicatos, en la que los porcentajes de alúmina y álcalis, corresponden a los contenidos totales de estos óxidos en la roca alunítica. En la segunda parte de la tabla se expresan los datos analíticos obtenidos por el método rápido de -- análisis desarrollado por el IMIT y aplicado a las rocas aluníticas en el que los contenidos de alúmina y álcalis son los - correspondientes a las alunitas naturales existentes en la roca.

Los datos de pureza anotados al final de la tabla se han calculado tomando como base los contenidos de álcalis de acuerdo con los porcentajes obtenidos por los métodos de análisis indicados.

La procedencia de las muestras es la siguiente:

- 1.- Muestra de 35 Kg colectada entre los diversos lotes de roca alunítica que seleccionan los alumbrreros de Rincón de Centeno, municipio de Celaya, Gto. Muestra de color claro, bastante alterada, suave, impurificada por algo de sílice y óxido de fierro colectada en junio de 1955.
- 2.- Muestra de 35 Kg colectada entre los diversos lotes de roca alunítica que seleccionan los alumbrreros de Rincón de Centeno. Muestra de color crema y parcialmente silicificada. Colectada en junio de 1955.
- 3.- Muestra de 35 Kg colectada entre los diversos lotes de roca alunítica que seleccionan los alumbrreros de Rincón de Centeno. Muestra de color rojizo, constituida por alunita, sílice libre y óxido de fierro. Colectada en junio de 1955.
- 4.- Muestra de 35 Kg colectada en el denuncia denominado La Laguna, situado en la Hacienda Romero, municipio de Juventino Rosas, Gto. Muestra de color claro, altamente silicificada. Colectada en junio de 1955.

- 5.- Muestra procedente del lugar denominado "El Rascadero" -- situado en La Laguna, Hda. de Romero, municipio de Juventino Rosas, Gto. Muestra representativa del material que está siendo explotado en esa localidad, de color blanco - y con grados variables de silificación. Colectada en - - Abril de 1957.
- 6.- Análisis efectuado por el método rápido IMIT, correspondiente a la muestra antes indicada.
- 7.- Muestra de 1 tonelada procedente del lugar indicado en la muestra No. 5, sujeta a un tratamiento de molienda de la muestra total a menos de 1/4 de pulgada y molienda secundaria de la muestra a menos de 50 mallas.
- 8.- Muestra de 35 Kg colectada en el cerro de San Lorenzo - - Rancho del Rosillo, Neutla, municipio de Comonfort, Gto. Muestra de color crema, parcialmente silicificada. Colectada en abril de 1957.
- 9.- Muestra análoga a la anterior (análisis 8). Determinaciones efectuadas por el método rápido IMIT.
- 10.- Muestra representativa de 35 Kg colectada en El Progreso-Cerro de Delgado, Neutla, municipio de Comonfort, Gto. Muestra de colores rojizo y crema, parcialmente silicificada y acompañada por óxido de fierro.
- 11.- Muestra análoga a la anterior (análisis 10), determinaciones efectuadas por el método rápido IMIT.
- 12.- Muestra de 1 Kg colectada en El Progreso, cerro de Delgado, lado sur, Neutla, municipio de Comonfort, Gto. Muestra de color crema claro. Determinaciones, método rápido IMIT.
- 13.- Muestra de 1 Kg colectada en el cerro de Don Diego, Neutla, municipio de Comonfort, Gto.

- 14.- Muestra de 1 Kg colectada en el cerro de Don Diego, parte occidental Neutla, municipio de Comonfort, Gto.
- 15.- Compósito de muestras de tres pozos en Reina Isabel, -- Bermejillo, Dgo. Colectada el 25 de Abril de 1960.
- 16.- Compósito de cuatro muestras en pozos de 6 m de profundidad perforados en El Porvenir, Bermejillo, Dgo. Colectada el 23 de abril de 1961.
- 17.- Muestra colectada en el fundo La Norteña; pozo de 4.7 m abril 20 de 1961.
- 18.- Muestra colectada en el fundo Los Reyes, en abril 24 de 1961.
- 19.- Muestra procedente de Puebla, colectada por el Sr. F. -- Deschamps en el año de 1964 y entregada para análisis -- en la C.F.M.

Por último varias muestras de alunita provenientes de los yacimientos de las zonas de Romero y Neutla en Guanajuato fueron analizadas y dieron la siguiente composición promedio:

Insoluble	43.09%
Al_2O_3	24.07%
SO_3	18.33%
K_2O	2.89%
Na_2O	1.61%
Fe_2O_3	1.41%
H_2O	8.55%

Con base en los datos teóricos presentados puede decirse que la muestra obtenida de la zona de Juventino Rosas, Guanajuato tiene una concentración de alunita aproximadamente del 35-40%. Esta condición es muy importante porque determina su utilidad para producirse óxido de aluminio puro y consecuentemente aluminio de óptima calidad.

En la actualidad, sólo es posible producir económicamente alúmina pura y aluminio a partir de minerales que contengan del 50 al 60% de óxido de aluminio. También es necesario la obtención de alúmina lo suficientemente pura para producirse aluminio puro, ya que una vez formado el metal no es posible refinarlo por los procedimientos comunes.

PROCESOS INDUSTRIALES RELACIONADOS AL
PROCESO QUIMICO COMPUESTO
CAPITULO IV

En el caso particular de la industria del aluminio, debido a la disminución de las reservas minerales de bauxitas apropiadas para el tratamiento Bayer, existe la preocupación de encontrar otras materias primas, así como nuevos procesos industriales para la producción del metal. Además de la atención que se ha prestado a las arcillas de alto contenido de alúmina, se ha investigado ampliamente la posibilidad del empleo de las alunitas. En un período de unos 50 años, se han obtenido más de 100 patentes y se han descrito numerosos procesos de beneficio, de los cuales sólo unos pocos han pasado a la fase de realizaciones industriales.

Al no tener la alunita una utilización directa, carece de valor, mientras no pueda lograrse su transformación económica en productos de valor comercial; se han hecho intentos de lograr ésto por métodos de vía seca, húmeda y mixtos.

Por métodos de vía seca se ha logrado la fabricación de cementos refractarios y fertilizantes, así como la separación del potasio mediante destilación a alta temperatura.

Por vía húmeda se han desarrollado métodos alcalinos, acuosos y ácidos. En China y Japón han merecido la mayor atención los métodos alcalinos mientras que en el resto del mundo los procesos ácidos han sido objeto de los más amplios estudios, en particular aquéllos en que interviene el ácido sulfúrico. Los procesos ácidos se caracterizan por dar invariablymente como productos finales sulfato de potasio y alúmina, o sulfato de aluminio, a excepción de aquéllos en que se emplea el ácido nítrico, en los que se obtiene una mezcla de nitratos de potasio y amonio, que tiene valor como fertilizante.

Los procesos mixtos casi siempre son complejos, difieren - - mucho entre sí, y en su mayoría son verdaderas curiosidades - técnicas.

Es bién sabido que desde hace mucho tiempo se han usado las alunitas en la preparación del alumbre de potasio, pero no - fue sino hasta principios de este siglo que se practicó - - intencionalmente la lixiviación selectiva del sulfato de potasio, dejándose un residuo rico en alúmina que algunas ve - ces encontraba aplicaciones en cerámica. Durante la Primera Guerra Mundial se inició la lixiviación ácida para obtener - por cristalización fraccionada, sulfato de aluminio y alumbre de potasio, el cual posteriormente se descompuso termicamente para producirse alúmina. En esta misma época, por razo - nes de guerra y a imitación del proceso Bayer puesto en prác - tica en 1892, se aplicó la lixiviación alcalina a las aluni - tas.

En el siglo XIX, posterior al descubrimiento de la electrici - dad, se desarrollaron varios métodos electrolíticos, entre - ellos el proceso Hall que vino a complementar el método Ba - yer para obtenerse por primera vez aluminio.

En la primera mitad de este siglo, un geólogo mexicano, Nico - lás Yris Robirosa, escribió un tratado sobre la alunita, en el cual deja perfectamente establecidas las bases para la -- destrucción de su red cristalina, así como para su procesa - miento.

Posteriormente en la década de los cincuentas, apareció un - artículo de un investigador ruso, que mencionaba lo mismo -- que Y. Robirosa.

Desde 1973, en Estados Unidos de América se ha estudiado el proceso Bayer modificado, como un probable método de utiliza - ción de alunitas. Actualmente se tiene en perspectiva el -- método denominado proceso U.G., desarrollado por la Universi -

dad de Guanajuato. Ambos procesos se basan en la producción conjunta de alúmina y sustancias que se emplean en la elaboración de fertilizantes.

A continuación se exponen algunos de los procesos industriales mencionados, haciendo hincapié en aquéllos que representan un avance en los estudios sobre aprovechamiento de aluminas a nivel nacional. Así mismo, se señala el proceso Bayer por su gran aplicación mundial.

METODO BAYER

El método Bayer se funda en la transformación del mineral -- bauxita, cuya composición es mezcla de gibbsita $Al(OH)_3$ - γ , bohemita ($AlO(OH)$ - δ) y diasporo ($AlO(OH)$ - α), a óxido de -- aluminio puro (α - Al_2O_3), llamado comunmente alúmina.

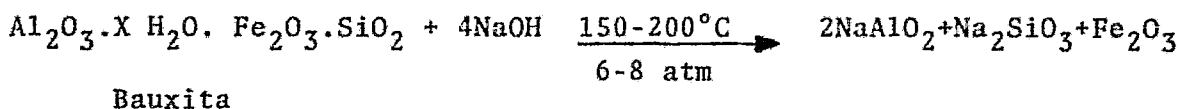
Lo esencial de la preparación de la bauxita consiste en eliminar los acompañantes del óxido de aluminio, principalmente hierro, sílice y eventualmente óxido de calcio. Esto se consigue transformando el hidróxido de aluminio en metaluminato de sodio, con lejía de sosa concentrada, mientras que el hierro queda como hidróxido de fierro insoluble (lodos rojos), $Fe(OH)_3$ y la sílice como aluminosilicato sódico, $Na_2Al_2SiO_6$, también insoluble. La formación del aluminosilicato sódico es causa de pérdidas de aluminio que se evitan añadiendo -- óxido de calcio a las bauxitas ricas en sílice, con lo que -- el SiO_2 precipita como $CaSiO_3$.

La solución de metaluminato sódico es conducida a grandes -- tanques de precipitación, donde se le añade como cebo alúmina trihidratada procedente de una operación anterior, y se deja enfriar lentamente. Poco a poco la alúmina trihidratada se forma por hidrólisis del metaluminato sódico en presencia del núcleo cristalino. El trihidrato granular pasa por

espesadores y filtros, y luego se calcina a temperatura elevada (por lo común a más de 1000°C) para obtenerse alfa alúmina no higroscópica.

Las reacciones químicas efectuadas son las siguientes:

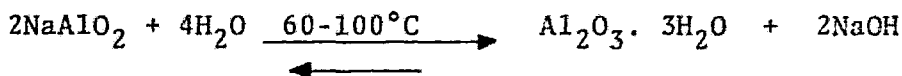
a) Digestión alcalina con calentamiento.



b) Eliminación de insolubles.



c) Filtración de los lodos rojos, compuestos de CaSiO_3 y Fe_2O_3 ; y enfriamiento de la solución para hacerla reversible.



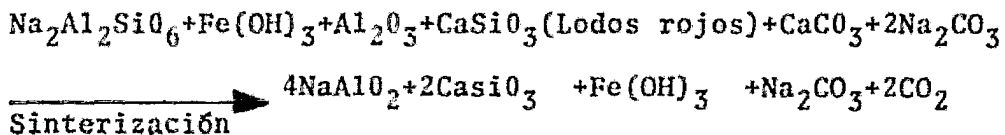
d) Calcinación.



Es importante la proporción de sílice que contiene la bauxita, pues si contiene sílice "reactiva", ésta se combina con la alúmina durante la digestión y queda en el lodo rojo un silicato insoluble de sodio y aluminio ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{SiO}_6$). Por cada kilogramo de sílice que haya en la bauxita se pierde aproximadamente un kilogramo de alúmina y un kilogramo de carbonato sódico anhidro, que proviene de la carbonatación que sufre la sosa. Durante la Segunda Guerra Mundial se explotó el proceso de - -

combinación para tratarse las bauxitas de bajo grado que contienen hasta 15% de sílice. En esta operación se mezcla el lodo rojo que queda de la digestión del proceso Bayer (que contiene buena proporción de alúmina y carbonato sódico) con cantidades apropiadas de carbonato sódico anhidro y piedra caliza, y se calienta hasta sinterización. La masa porosa que resulta se trata con agua para hacerse una solución de metaluminato sódico y dejar la sílice combinada en forma de silicato cálcico. Después de separar la solución de metaluminato sódico del lodo insoluble, se añade a una carga nueva del digestor de Bayer. De esta manera se recobran los valores de la alúmina y del carbonato sódico que ordinariamente se pierden en el lodo rojo. El proceso de combinación permite la extracción económica de 85 a 90% de la alúmina que contienen las bauxitas ricas en sílice, notable ventaja respecto del 80 a 85% que se obtiene por el proceso Bayer con bauxitas que contienen poca proporción de sílice. El procedimiento aquí descrito es útil para aprovechar industrialmente los grandes yacimientos de bauxita de bajo grado que no puede tratarse económicamente por el proceso Bayer.

La reacción que describe el proceso de combinación adaptado al proceso Bayer es la siguiente:



PROCESO HALL

El proceso Hall-Héroult se funda en el descubrimiento de que la alúmina se disuelve en criolita fundida, Na_3AlF_6 , y que por electrólisis de esta solución, se deposita aluminio metálico sin descomposición apreciable del electrolito.

El horno de electrólisis es la mayoría de las veces una caldera abierta que funciona simultáneamente como horno de fusión y electrolizador. El cátodo está constituido por una masa de carbón que se utiliza para recubrir el fondo.

Los ánodos suelen ser electrodos Soderberg con camisas de aluminio. Para la fabricación de los cátodos y ánodos se utiliza coque muy puro, como coque de petróleo o análogo, ya que cualquier impureza presente pasa al baño desmereciendo la calidad del aluminio.

Las reacciones electroquímicas que tienen lugar en el baño son de naturaleza complicada. Finalmente, en el cátodo se separa aluminio líquido mientras que en los ánodos se produce oxígeno, que con el carbón de los electrodos se quema para dar CO_2 y algo de CO .

El aluminio líquido formado es más denso que el fundido del baño y se hunde al fondo con lo que queda protegido y no se oxida.

El metal que se separa en el horno de electrólisis se saca a intervalos regulares (sin embargo, el fondo debe de quedar siempre cubierto), se calienta en un horno de mantenimiento para separar del metal las partículas de criolita arrastradas y eliminar los gases disueltos; finalmente, se cuela en barras o en moldes. Este aluminio contiene 99.7 a 99.85% de aluminio.

Las reacciones que se efectúan son:

a) Preparación de la criolita sintética.

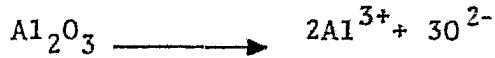


A la solución se añade CaCl_2 al 5% para que se establezca --

corriente eléctrica. Como ánodo y cátodo se emplea grafito.

b) Reacciones electrolíticas.

- Reacción de disociación:



- Reacción en el cátodo:



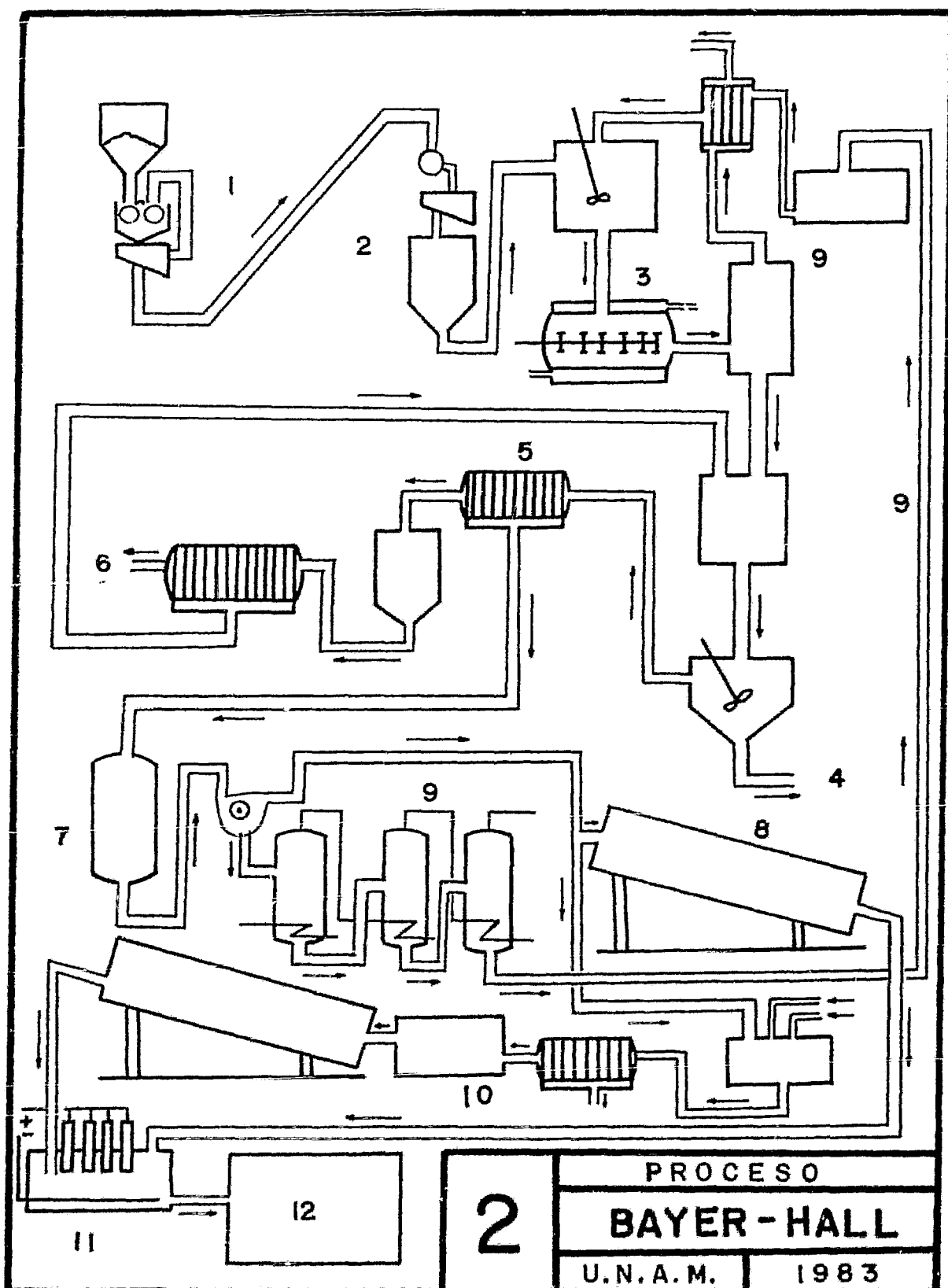
- Reacción en el ánodo:



- Reacciones con el electrodo:



El diagrama de flujo de los procesos Bayer-Hall-Hérault se muestra adelante. (Fig. 2)



2

PROCESO	
BAYER-HALL	
U.N.A.M.	1983

PROCESO BAYER-HALL

MATERIA PRIMA: MINERAL BAUXITA

PRODUCTO PRIMARIO: α - Al_2O_3

PRODUCTO SECUNDARIO: NO HAY

Con base en la figura No. 2, se especifica lo siguiente:

<u>NUMERO</u>	<u>C O N C E P T O</u>	<u>EQUIPO</u>
1	TRITURACION DE LA BAUXITA	TRITURADORA
2	MOLIENDA DE LA BAUXITA	MOLINO DE BOLAS
3	DIGESTION ALCALINA	AUTOCLAVE CON - AGITADOR
4	ELIMINACION DE INSOLUBLES	FILTRO PRENSA
5	SEPARACION DEL METALUMINATO DE SODIO	FILTRO PRENSA
6	FILTRACION DE LODOS ROJOS	FILTRO PRENSA
7	FORMACION DE LA ALUMINA HIDRATADA	TANQUE DE DILUCION
8	CALCINACION DE LA ALUMINA HIDRATADA	HORNO ROTATORIO
9	RECUPERACION Y RECIRCULACION DE LA SOSA	EVAPORADORES DE -- VACIO DE MULTIPLE- EFECTO
10	ELABORACION DE CRIOLITA SINTETICA	REACTOR
11	OBTENCION DE ALUMINIO	CELDA ELECTROLITICA
12	ALMACENAMIENTO	ALMACEN

PROCESO BAYER MODIFICADO

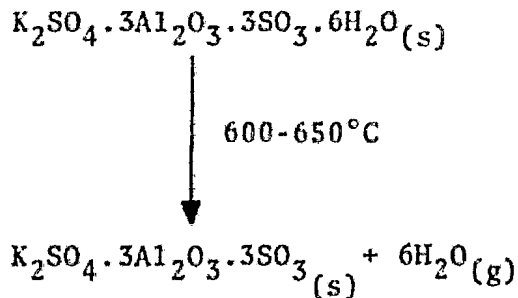
Este proceso se desarrolló en Estados Unidos de América. Se basa en la producción de alfa-alúmina y de dos subproductos que sirven en la elaboración de fertilizantes. Uno de ellos es el sulfato de potasio, el cual es recuperado y el otro, es el dióxido de azufre que resulta de la reducción del trióxido de azufre, el cual es combinado con roca fosfórica para la producción de fertilizantes fosfóricos.

Este proceso recibe el nombre de Bayer modificado por dos razones fundamentales: la primera es que se emplea alunita como mineral en vez de la bauxita tradicional; y la segunda, se debe a que con la excepción de las tres primeras etapas del proceso, el resto de ellas son idénticas al proceso Bayer.

El proceso Bayer modificado consiste en lo siguiente:

a) Reducción de tamaño y deshidratación.

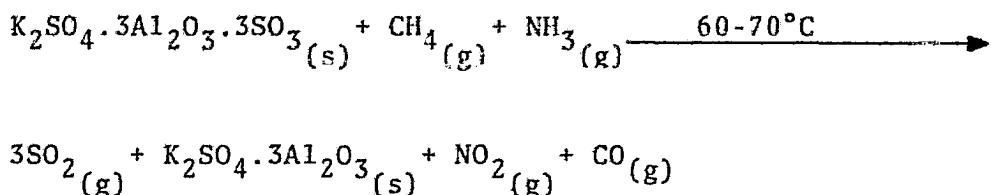
El mineral es triturado hasta un tamaño de 2.5 cm. de diámetro. Después se pasa a un molino de bolas donde es reducido a un diámetro de 0.3 cm. Se introduce posteriormente a un horno rotatorio para su deshidratación. La temperatura de deshidratación se lleva a cabo en un rango de 600-650°C. La reacción que se efectúa en esta parte del proceso es:



b) Tratamiento con bases reductores.

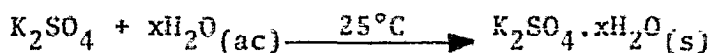
El mineral se pasa a un reactor donde una mezcla de gases reductores calientes, compuesta de amoniaco, gas natural y vapor de agua, reducen el SO_3 , contenido en el sulfato de aluminio mineral.

La reacción que se lleva a cabo en esta etapa es:



c) Solubilización y separación del sulfato de potasio.

El mineral procedente del reactor se pasa a una serie de tanques donde, por medio de agitadores, se solubiliza el sulfato de potasio. Una vez disuelto, el sulfato de potasio se lleva a un cristalizador, donde por enfriamiento - precipita, ayudado también por saturación de la solución a 25°C . Las reacciones son las siguientes:

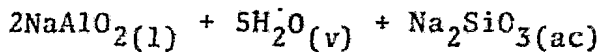
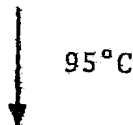
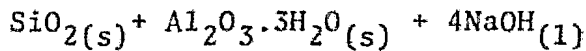
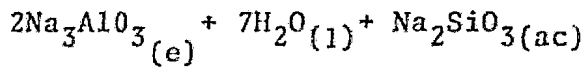
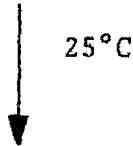
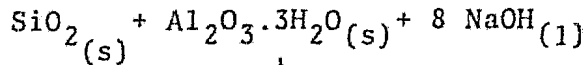


En el filtro se quedan el cuarzo y la alúmina como resultado de la separación sólido-líquido.

d) Separación de la mezcla alúmina-cuarzo.

El cuarzo y la alúmina se pasan a través de 6 tanques, en los cuales la sosa cáustica actúa separando la alúmina -- del cuarzo. La alúmina se disuelve bajo condiciones moderadas, es decir, se emplea sosa cáustica calentada a 95°C y a presión atmosférica normal, en contraste al proceso - Bayer que requiere de presiones elevadas por varias horas.

La reacción efectuada en esta etapa es la siguiente:



e) Precipitación de la alúmina (reacción reversible).

La mayor parte de la alúmina pasa a metaluminato de sodio, el cual es bombeado a tanques, diluido y filtrado por medio de filtros prensa. En el filtro, el óxido férrico -- permanece como residuo insoluble junto con el óxido de titanio (TiO_2). De la solución clara de metaluminato de sodio o filtrado, la alúmina trihidratada se precipita en grandes tanques por agitación lenta, con la adición de -- una pequeña proporción de semillas de alúmina trihidratada. La alúmina precipita debido a que las soluciones de metaluminatos son fuertemente básicas y la reacción es facilmente reversible en medios debilmente ácidos o menos -- básico, formándose alúmina hidratada insoluble. La reacción reversible que se efectúa en esta etapa del proceso es:

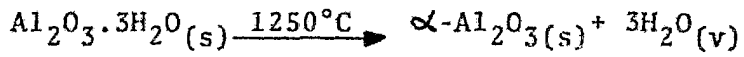


La reacción es a una temperatura baja para que la alúmina

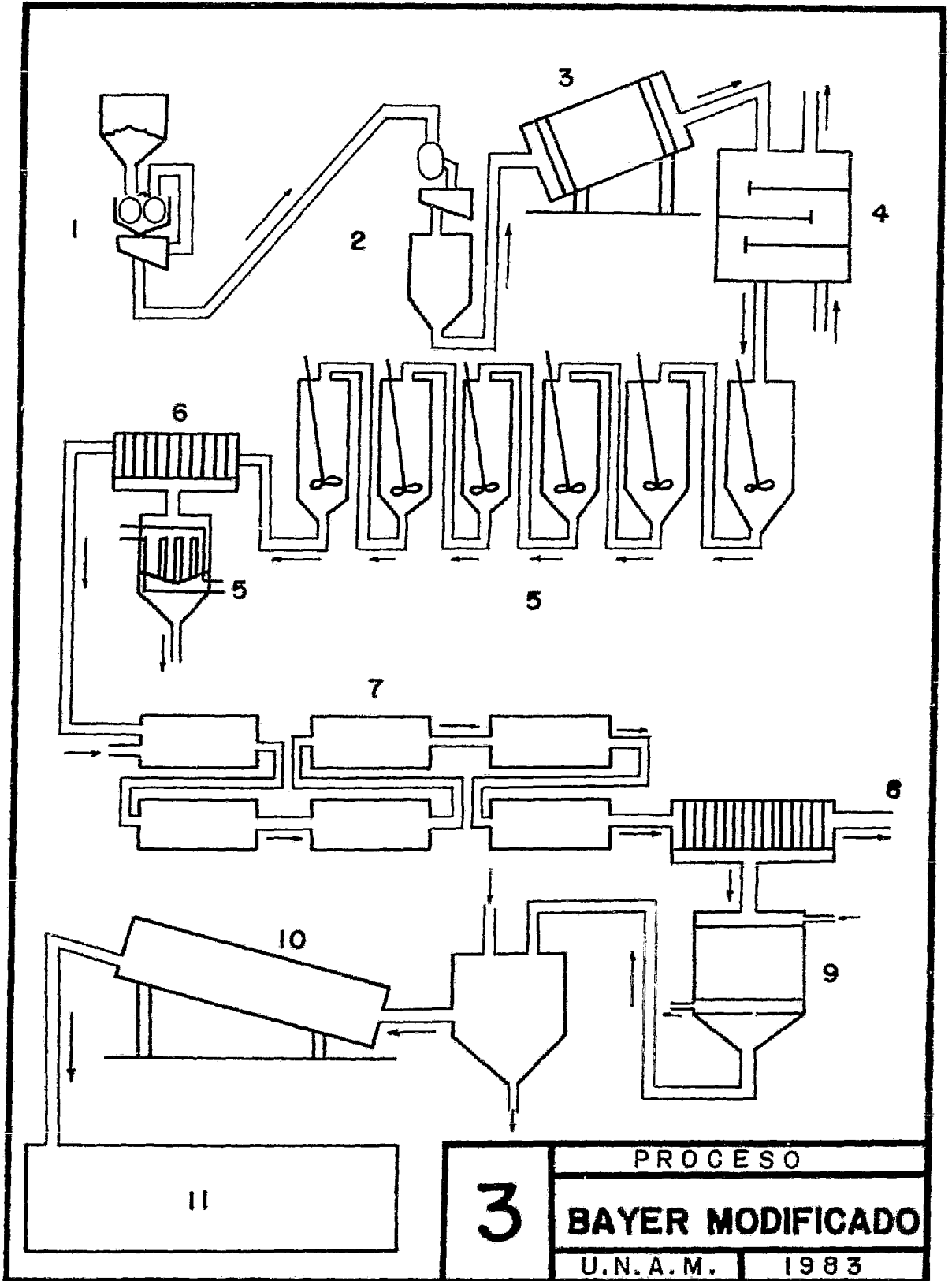
trihidratada sea estable.

f) Calcinación de la alúmina hidratada.

El precipitado se lava y calcina a 1250°C en un horno rotatorio. La reacción es la siguiente:



El diagrama de flujo de este proceso se muestra en la figura No. 3 .



3	PROCESO	
	BAYER MODIFICADO	
	U.N.A.M.	1983

PROCESO BAYER MODIFICADO

MATERIA PRIMA: MINERAL ALUNITA

PRODUCTO PRIMARIO: α - Al₂O₃

PRODUCTOS SECUNDARIOS: K₂SO₄·xH₂O y SO₂

Con base en la Fig. No. 3, se especifica lo siguiente:

<u>NUMERO</u>	<u>C O N C E P T O</u>	<u>EQUIPO</u>
1	TRITURACION DE LA ALUNITA	TRITURADORA
2	MOLIENDA DE LA ALUNITA	MOLINO DE BOLAS
3	DESHIDRATACION DE LA ALUNITA	HORNO ROTATORIO
4	TRATAMIENTO CON GASES REDUCTORES	REACTOR
5	SOLUBILIZACION Y SEPARACION DEL SULFATO DE PÓTASIO	SOLUBILIZADORES Y FILTRO PRENSA
6	SEPARACION DE LA MEZCLA ALUMINA-CUARZO	FILTRO PRENSA
7	FORMACION DEL METALUMINATO DE SODIO	DIGESTORES
8	SEPARACION DE INSOLUBLES	FILTRO PRENSA
9	PRECIPITACION DE LA ALUMINA HIDRATADA	PRECIPITADOR
10	CALCINACION DE LA ALUMINA HIDRATADA	HORNO ROTATORIO
11	ALMACENAMIENTO	ALMACEN

PROCESO U.G.

La Universidad de Guanajuato ha desarrollado un proceso para la producción comercial de alúmina, denominado proceso U.G. Por medio de este proceso se obtiene alúmina con un 99% de pureza, a partir de mineral alunfítico con contenidos del 10 al 15% de alúmina. La costeabilidad del proceso radica en la producción conjunta de fertilizantes, aunada a otros aspectos como las eficiencias de recuperación que son muy altas (90 a 92% en peso). Las condiciones de reacción son: presión atmosférica y temperatura moderada, las cuales no exceden del punto de ebullición de la solución en particular. Las reacciones se completan en un tiempo breve de 10 a 35 minutos.

El proceso U.G. consiste de cinco etapas, las cuales son: reducción de tamaño, deshidratación, tratamiento con amoniaco, tratamiento con dióxido de azufre y acidificación, y purificación.

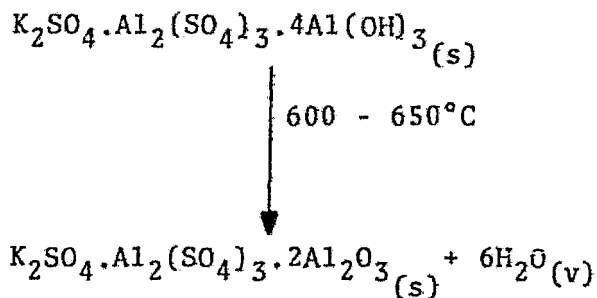
a) Reducción de tamaño y deshidratación.

El mineral alunfítico es primero triturado por medio de una quebradora y posteriormente es pasado por medio de bandas transportadoras a un molino de bolas que reduce el tamaño del mineral a un diámetro menor de 2.5 cm. Enseguida se pasa el mineral a un horno de tipo rotatorio, donde es deshidratado a temperaturas entre 600-650°C durante un tiempo mínimo de 90 minutos. Esta operación es una de las más críticas ya que de ella depende la eficiencia de extracción de valores. Una deshidratación incompleta, da origen a una pobre extracción de aluminio y potasio, debido a que el mineral queda parcialmente inerte a los reactivos; una sobrecalcinación provoca irreactividad del óxido de aluminio disminuyendo su eficiencia de extracción, aún cuando ésta sea la correcta.

El mineral deshidratado se lleva a un molino que reduce el-

tamaño del mineral a un diámetro menor de 1,2 cm. hasta que el 100% pase a través de la malla tyler 65 y un máximo de - 30% pase la malla 200. La molienda tiene mucha importancia para el control del proceso, ya que un exceso de gruesos, - independientemente de presentar menor velocidad de reacción, tenderían a sedimentarse con facilidad y obstruirían líneas, reactores y bombas, así como se incrementaría la abrasión - de los equipos. Un excesivo contenido de finos, dificultarían mucho su filtración en sí.

La ecuación química que representa esta etapa del proceso es la siguiente:



b) Tratamiento con amoníaco.

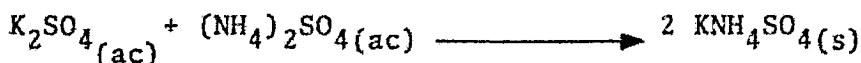
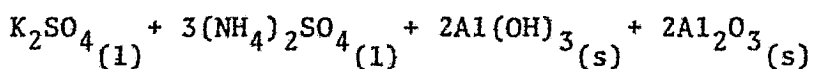
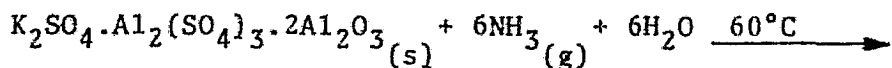
La suspensión acuosa formada, se calienta previamente a - - 60°C y se pasa a un reactor. Se inyecta amoníaco gaseoso - en exceso a través de la suspensión, reaccionando con el -- sulfato de aluminio para dar lugar a la formación de hidróxido de aluminio y sulfato de amonio. De manera simultánea a la continua descomposición de la alunita, se disuelve el sulfato de potasio contenido en ella.

Una vez terminado el tratamiento se recircula el amoníaco - que no reaccionó y se filtra la solución. En el filtrado - quedan el sulfato de potasio contenido en el mineral y el - sulfato de amonio formado. Esta solución se concentra y --

crystaliza. Se centrifugan los cristales, se secan y se almacenan a granel.

En la torta del filtro queda la matriz del mineral (SiO_2), hidróxido de aluminio, alúmina y óxido férrico. Esta alúmina no es conveniente para la manufactura de aluminio, debido a su contenido de sílice y óxido férrico. Se lava la torta y se separa del filtro con un raspador y por medio de un gusano se transporta a la etapa de tratamiento con SO_2 y acidificación.

Las reacciones que se llevan a cabo en esta etapa del proceso son las siguientes:

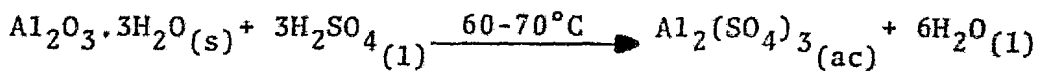
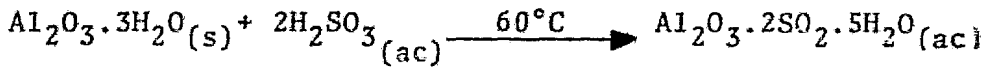


c) Tratamiento con SO_2 y acidificación.

La torta proveniente del filtro de la sección de tratamiento de amoníaco y que contiene esencialmente sílice, óxido férrico, alúmina e hidróxido de aluminio, es repulpada en un tanque con agua, hasta ajustar la relación sólido-líquido a 0.3. Se alimenta a un reactor y se inyecta una corriente de SO_2 calentada a 60°C , que reacciona aproximadamente con el 70 al 80% del aluminio presente, solubilizándose en forma de sulfito de aluminio. Enseguida, se bombea la suspensión a un espesador en donde se separan el licor de sulfito de aluminio, la sílice y el aluminio residual que no reaccionó. El licor se envía a un tanque de almacenamiento y el resto se lleva a un reactor de sulfatización, donde por adición de ácido sulfúrico el aluminio residual se transforma en sulfato de aluminio soluble, que

se separa por medio de una filtración quedando en la torta la sílice de alta pureza (95% de SiO₂). Se lava y se envía por medio de un transportador fuera de los límites del área del proceso.

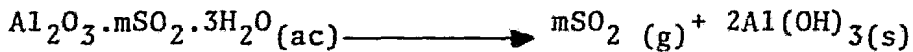
Las reacciones que se efectúan en esta etapa del proceso -- son las siguientes:



d) Purificación.

La solución de sulfito de aluminio por simple calentamiento se transforma en hidróxido de aluminio con desprendimiento de SO₂. La mezcla gel de sulfato de aluminio e hidróxido de aluminio precipita en forma de sulfato básico de aluminio, el cual es filtrado, lavado y secado.

Las reacciones que se llevan a cabo son las siguientes:



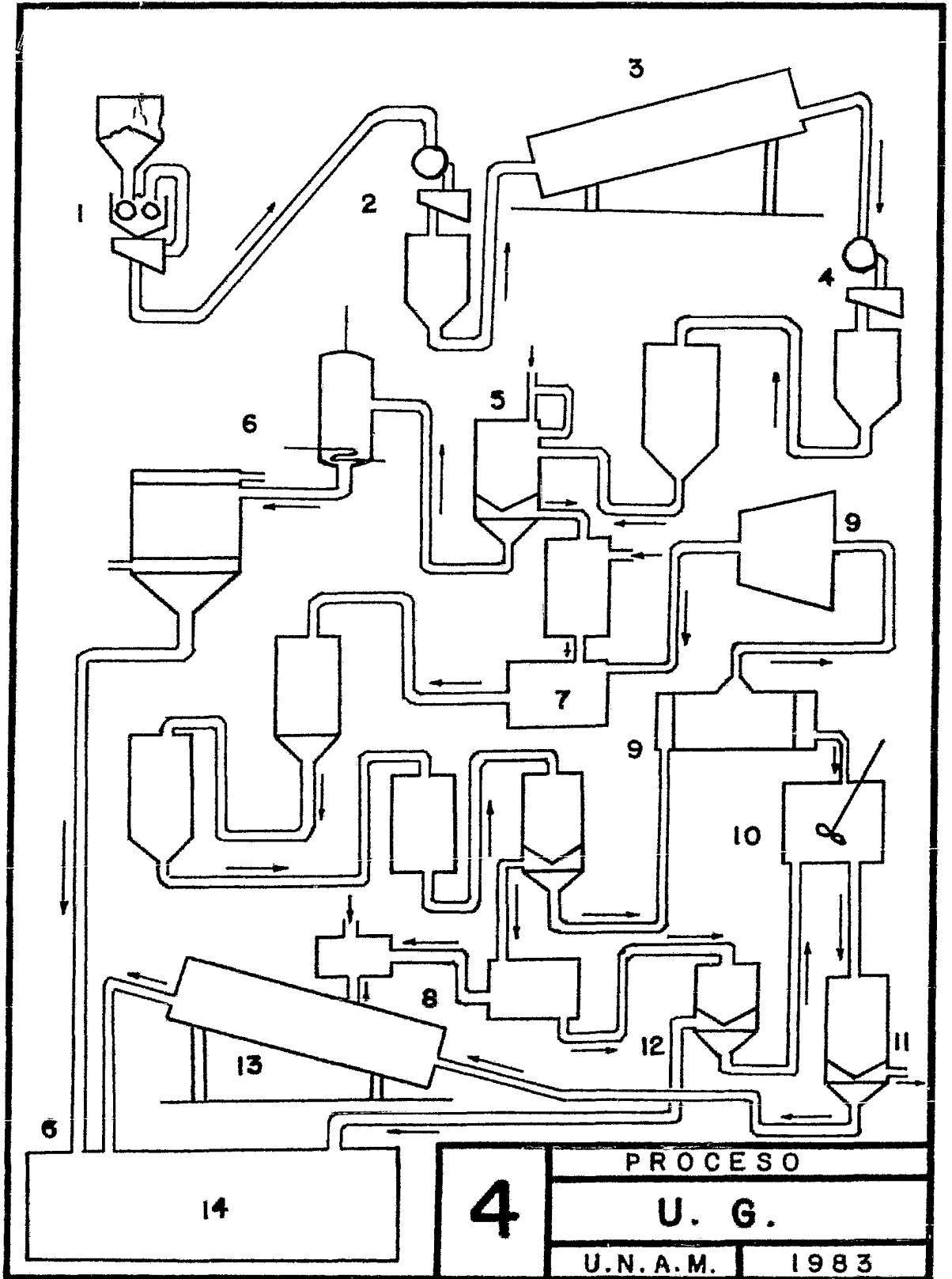
El hierro, titanio y otras impurezas quedan remanentes en la solución. El sulfato básico de aluminio es precipitado en un medio altamente ácido (ph=2). La suspensión en agua de sulfato básico se concentra en un espesador y es enviado al filtro, en donde por lavado con agua se eliminan algunas impurezas. Posteriormente se calcina en un horno transformándose en alfa-alúmina y trióxido de azufre.

La reacción que se efectúa es la siguiente:



Se obtiene alfa-alúmina cuando se calienta varias horas a 1250°C o más y se usa principalmente en la producción de aluminio metálico.

El diagrama de flujo que representa este proceso es el que se muestra en la Fig. No. 4



4

PROCESO	
U. G.	
U.N.A.M.	1983

PROCESO U.G.

MATERIA PRIMA: MINERAL ALUNITA
PRODUCTO PRIMARIO: α - Al_2O_3
PRODUCTOS SECUNDARIOS: KNH_4SO_4 y SiO_2

Con base en la figura No. 4, se especifica lo siguiente:

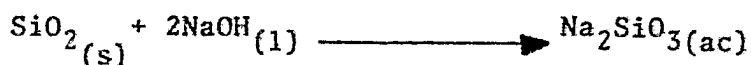
<u>NUMERO</u>	<u>C O N C E P T O</u>	<u>EQUIPO</u>
1	TRITURACION DE LA ALUNITA	TRITURADORA
2	MOLIENDA DE LA ALUNITA	MOLINO DE BOLAS
3	DESHIDRATAACION DE LA ALUNITA	HORNO ROTATORIO
4	REDUCCION DE TAMAÑO	MOLINO DE BOLAS
5	TRATAMIENTO CON AMONIACO	REACTOR
6	SEPARACION Y CRISTALIZACION DEL SULFATO DOBLE DE AMONIO Y POTASIO	EVAPORADOR Y CRIS TALIZADOR
7	TRATAMIENTO CON DIOXIDO DE AZUFRE	REACTOR
8	ACIDIFICACION. RECUPERACION DE -- TRIOXIDO DE AZUFRE Y FORMACION DE ACIDO SULFURICO.	TANQUE DE SOLUBI- LIZACION
9	RECUPERACION DE LA ALUMINA IMPURA Y RECIRCULACION DEL DIOXIDO DE -- AZUFRE	DEGASIFICADOR Y COMPRESOR
10	FORMACION DEL SULFATO BASICO DE - ALUMINIO	ACIDULADOR
11	ELIMINACION DEL OXIDO FERRICO Y - OXIDO DE TITANIO	FILTRO
12	SEPARACION DE LA SILICE PURA	FILTRO
13	CALCINACION DE LA ALUMINA HIDRA- TADA	HORNO ROTATORIO
14	ALMACENAMIENTO	ALMACEN

ANALISIS DE LOS PROCESOS

Bayer Modificado

En este proceso se observa que la etapa de eliminación de insolubles no resulta conveniente, ya que sólo se elimina parcialmente la sílice mediante el empleo de sosa. Así, el producto formado corresponde al metasilicato de sodio. Sin embargo, este compuesto está considerado como un silicato soluble en agua y más aún en medio básico. Por lo tanto, el metasilicato de sodio queda en el seno de la solución, lo que contamina definitivamente el producto de mayor interés, el metaluminato de sodio y por ende la alúmina que se origina de éste.

Este problema es sencillo de evitarse si se emplea cal viva para la precipitación de los silicatos, en vez de la sosa. Las reacciones químicas que describen la eliminación correcta de los silicatos son:



Otro aspecto que se ha descuidado y que influye en el rendimiento de alúmina, es la formación del compuesto insoluble $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{SiO}_6$, cuyo contenido de aluminio no es recuperado, como sucede en el proceso Bayer, mediante el proceso de combinación. Esta recuperación es necesaria porque la alunita mexicana contiene un alto porcentaje de sílice, que al no considerarse en cualquier proceso con la importancia debida, disminuye enfáticamente el rendimiento de alúmina y por consiguiente el aluminio.

También el óxido férrico y el óxido de titanio ocluyen metaluminato sódico, lo que incrementa el bajo rendimiento del producto deseado.

En lo referente a la costeabilidad del proceso Bayer modificado, es posible que resulte ligeramente elevado por el empleo del gas reductor amoníaco, el cual es muy apreciado industrialmente y sólo en grandes cantidades es redituable el proceso. Además, si el uso que se le da es justificable en la medida que se obtiene un producto o subproducto de beneficio, el éxito económico del proceso es seguro. Sin embargo, la única finalidad de empleo del amoniaco es como agente reductor, por tanto, se sugiere la utilización de otro reductor más barato que ejecute su función con la misma eficiencia, o que se recolecten los gases que se desprenden como subproductos durante el tratamiento con gases reductores y se les de una aplicación comercial. De esta manera, la costeabilidad del proceso sería mejor.

Proceso U.G.

Este proceso presenta varios inconvenientes porque se requiere de:

- a) Equipo a prueba de elevada corrosión, ya que se arrastra el material insoluble durante casi todo el proceso. Este material corresponde en su mayoría a la sílice y óxido férrico, que son fuertes abrasivos.
- b) Un consumo alto de energía en todas las etapas del proceso.
- c) Altas capacidades en sistemas de recuperación de gases y polvos, en los tratamientos con amoniaco y dióxido de azufre.
- d) La purificación de la alúmina, debido a que contiene del 1-3% de óxido de potasio, lo que impide su utilización en la producción de aluminio.

Las observaciones y estudios que ha realizado el I.O.M. Yris -

Robirosa respecto a ese tipo de procesos son las siguientes:

"Una de las mayores dificultades en los procesos en los que se emplean ácidos o bases para solubilizar los compuestos de alunita, es la eliminación del fierro que acompaña al aluminio como impureza, y que en la práctica industrial resulta difícil debido a que la conducta química de estos dos metales es muy similar. Existen gran variedad de métodos para realizar esta operación, pero casi todos ellos implican varias operaciones que encarecen la purificación y complican el tratamiento metalúrgico".

En base a lo expuesto, se observa que todavía no existe en México el proceso ideal para el aprovechamiento de alunitas. Todos los métodos realizados por vía húmeda ácida presentan serios inconvenientes, y los que se efectúan por vía húmeda alcalina no se han llevado a la fase industrial. Sin embargo, se tiene la oportunidad de crear un método semejante al Bayer, que ofrezca las ventajas del mismo aplicado a la alunita. Para ello se requiere que los inconvenientes que tienen la mayoría de los procesos se resuelvan detalladamente, además de investigarse otro tipo de vías químicas.

PROCESO QUIMICO PROPUESTO

CAPITULO V

El proceso químico propuesto se efectúa por vía mixta alcalina. Las razones que justifican la elección de este método son las siguientes:

- 1) La secuencia de deshidratación y solubilización de la alunita pueden realizarse de manera simultánea mediante el método de digestión alcalina a presión.
- 2) Por el proceso alcalino se obtienen, en conjunto, una variedad de productos comerciales de gran valor por la necesidad que se tiene de ellos. Así se muestra en el cuadro siguiente:

Vía seca	—		Destilación (K, $AlCl_3$ ó abrasivos)			
			Fusión (Cemento aluminoso o refractarios)			
			Sinterización (cementos o fertilizantes)			
Vía húmeda	—		Acido	—	Sulfúrico (K_2SO_4 , Al_2O_3 ó alumbre)	
			Sulfuroso (K_2SO_4 , Al_2O_3 ó alumbre)			
			Clorhídrico (K_2SO_4 , Al_2O_3 ó alumbre)			
			Nítrico (KNO_3 , NH_3 , Al_2O_3)			
				Acuoso		(K_2SO_4 , residuo luminoso)
				Alcalino	—	Cal (K_2SO_4)
			Sosa (Al_2O_3 , aluminatos)			
			Potasa (K_2SO_4 , Al_2O_3)			
			Carbonato de sodio ($Al(OH)_3$)			
						Amoniaco (Al_2O_3 , K_2SO_4 ó fertilizantes)
Vía Mixta	—		Tostación reductora y lixiviación (Compuestos de aluminio y potasio).			
			Digestión a presión (Fertilizantes o alumbres)			
			Sinterización y extracción húmeda (Compuestos de aluminio y potasio).			
			Disgregación con álcalis y lavado (Compuestos de aluminio y potasio).			

- 3) La separación del fierro y la sílice se realiza con mayor éxito ya que por el proceso alcalino no se ataca el fierro y así se eliminan los problemas que ocasiona el fierro soluble. También se evita su proceso de eliminación y la alúmina que se obtiene resulta de gran estimación metalúrgica.
- 4) Por vía mixta alcalina puede usarse equipo sencillo de fierro.
- 5) La recuperación del álcali se efectúa después de la obtención del producto, lo que hace que el procedimiento compita con el método Bayer.
- 6) Es factible que se logre una gran similitud con el método Bayer, el cual ha sido exitosamente comprobado en la industria.

En base a las ventajas señaladas y la finalidad que se persigue, se describe a continuación el proceso elegido:

a) Trituración y Molienda.

El mineral alunítico se muele hasta que pasa por el tamiz de 10 mallas, o lo que es lo mismo, que los granos tengan un tamaño inferior o igual a 2.5 mm. La reducción a partículas finas es posible que presente cierta dificultad por el empastamiento parcial de las superficies del molino, -- así como el taponamiento parcial de los diafragmas de los molinos. Por ello, se recomienda el uso de una corriente de aire a través del molino.

b) Fusión alcalina.

Una vez molido el material se pasa a un reactor en el que se efectúa la fusión alcalina. Para ello se añade lejía de sosa y se aplica calentamiento hasta una temperatura de 500-550°C, con un tiempo de residencia de una hora. Se ha

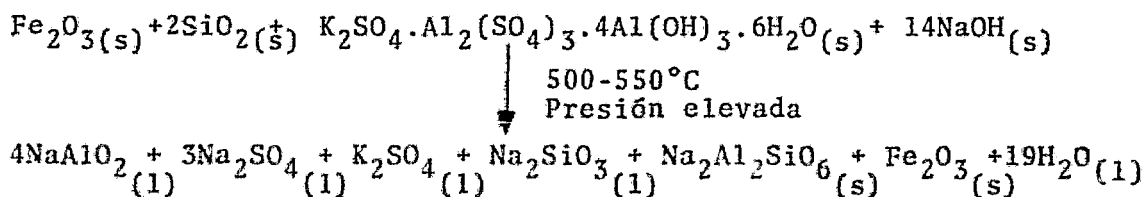
comprobado que a esta temperatura el mineral pierde toda su agua y se destruye la estructura de su celdilla unitaria; además, si la temperatura es menor de 500°C no se hace soluble el mineral, y si pasa de ella, su solubilidad -- tiende a disminuirse por la formación de alfa-corundo.

Por otra parte, esta temperatura es necesaria para fundir la lejía de sosa, cuyo punto de fusión es de 318.4°C y para que se alcance la temperatura de fusión del mineral, -- que es de 92.5°C.

Resumiendo, la fusión alcalina presenta dos ventajas principales para el desarrollo del proceso:

- 1) Se efectúa una deshidratación completa del mineral, lo que ayuda a romper la celdilla unitaria de su red cristalina.
- 2) Se facilita el ataque químico alcalino, y se transforman sus componentes deseables en solubles, quedando una parte de los indeseables como insolubles.

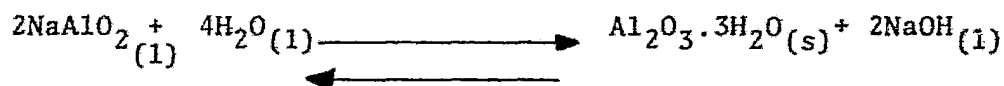
La reacción química que se realiza es la siguiente:



Una observación muy importante es el hecho de que por cada tonelada de mineral alunítico se desprenden de 60 a 100 litros de agua, la cual es necesaria para que el metaluminato de sodio, junto con los sulfatos de sodio, potasio y el silicato de sodio, se disuelvan en ella. De otra manera, -- tiende a formarse el hidróxido de aluminio, el cual se precipita finamente, siendo arrastrado y ocluido en el óxido --

de fierro e insolubles. De aquí se concluye que a la temperatura de digestión empleada se presione el sistema para que se conserve la fase líquida. En el método Bayer, que es muy semejante al sugerido, se emplea una temperatura de 150-200°C, y una presión de 6 a 8 atmósferas. Estas condiciones serían factibles de aplicarse, sin embargo, debido a la dificultad que presenta la red cristalina de la alunita, se necesitarían condiciones de reacción -- más drásticas.

Otro aspecto considerable es la cantidad de lejía de sosa necesaria para la fusión alcalina, la cual no debe considerarse más allá de un 10% en base a la cantidad estequiométrica. Sin embargo, este exceso se requiere para que la sosa deshidrate totalmente la alunita, además de transformarla en compuestos solubles. Si no se respeta la cantidad sugerida y se añade más lejía de sosa de la necesaria se impide la naturaleza anfotérica del aluminio; es decir, la reacción de formación del metaluminato de sodio se desplaza hacia la izquierda de manera casi irreversible:



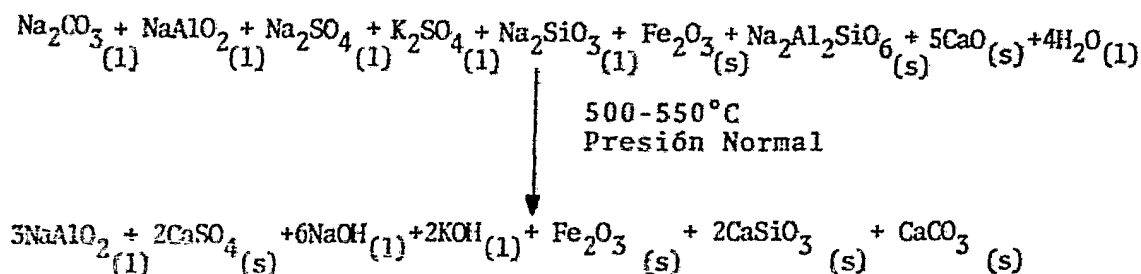
La importancia de esta reacción radica en que con ella se obtiene el óxido de aluminio trihidratado, necesario para la obtención de alfa-alúmina.

Otro punto de consideración en cuanto a la sosa, es la carbonatación que sufre al contacto con el medio ambiente, la cual no puede evitarse. Sin embargo, se elimina fácilmente junto con los demás compuestos insolubles, cuando se añade óxido de calcio.

Durante la fusión alcalina es imposible la separación directa de los lodos rojos, ya que se encuentran en estado coloidal. Para ello se ha considerado la precipitación -- que se señala en el punto C.

c) Precipitación y eliminación de insolubles.

En un precipitador se añade óxido de calcio a la alunita -- que proviene de la fusión alcalina, con la finalidad de -- que los silicatos se eliminen como impurezas. Sin embar -- go, los mismos silicatos actúan de agentes coagulantes y -- precipitantes del óxido férrico, que se encuentra como -- impureza indeseable. De esta manera, ambos compuestos y -- un tercero, el carbonato de calcio que se ha formado en -- esta etapa del proceso son eliminados, por lo que se asegu -- ra el éxito del mismo. La reacción que se efectúa es la -- siguiente:



Una vez realizada la precipitación de los insolubles, se -- aplica un sistema de filtración por decantación. En la -- solución se encuentran el metaluminato sódico, el hidróxi -- do de sodio e hidróxido de potasio; y en los insolubles, -- el metasilicato de calcio, sulfato de calcio, óxido férrico, carbonato de calcio y eventualmente óxido de calcio -- que no reacciona.

d) Obtención de alfa-alúmina. Purificación.

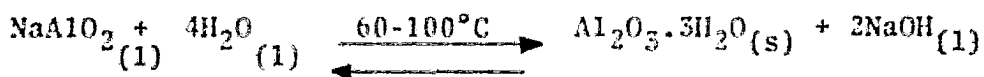
La solución de metaluminato sódico es conducida a grandes tanques de precipitación, donde se le añade agua fría y el cebo trihidrato de aluminio. Así, mediante enfriamiento lento, se forma un precipitado que corresponde a la alfa-alúmina trihidratada. El rango óptimo de temperatura para la formación del precipitado es de 60-100°C.

Cuando termina la precipitación, se filtra la solución y al producto obtenido se le aplican tres lavados con agua fría, y un último lavado con agua fría amoniacal.

La operación de lavado se realiza de esta manera con el objeto de que se evite la adsorción de los iones sodio o potasio en la alúmina trihidratada.

Por otra parte, la solución de agua amoniacal debe encontrarse a una elevada concentración de iones NH_4^+ , para que establezcan competencia con los escasos iones contenidos en las aguas madres y sean adsorbidos preferencialmente en la alúmina trihidratada. Con ello, la eliminación de los iones amonio es sencilla durante la etapa de calcinación del producto. Por tanto, las posibles impurezas que ocurren por adsorción y oclusión de iones son eliminadas, permitiendo la obtención de alfa-alúmina con alto grado de pureza.

La reacción química efectuada es la siguiente:

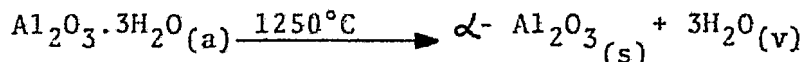


e) Calcinación de la alúmina trihidratada

El precipitado ya lavado, se calcina a una temperatura de 1250°C en un horno rotatorio. El tipo de alúmina que se

obtiene, según la cristalización que adopta, es llamada alfa alúmina.

La reacción química efectuada es la siguiente:



f) Recuperación del amoníaco.

El sistema de recuperación del gas amoníaco es indispensable, ya que debe abatirse el costo de producción de la alfa-alúmina. Por tanto, es necesario que las aguas madres-resultantes del cuarto lavado se recirculen y cuando sea conveniente, se recupere el amoníaco del seno de la solución.

Esta recuperación puede realizarse si se aumenta el pH de la solución, mediante la adición de las aguas madres del primer lavado a las correspondientes del cuarto lavado.

Así, la elevada concentración de iones OH^- de la primera-lavada obliga al ión NH_4^+ a desprenderse, cuando se calienta la solución.

La reacción química que se presenta es la siguiente:



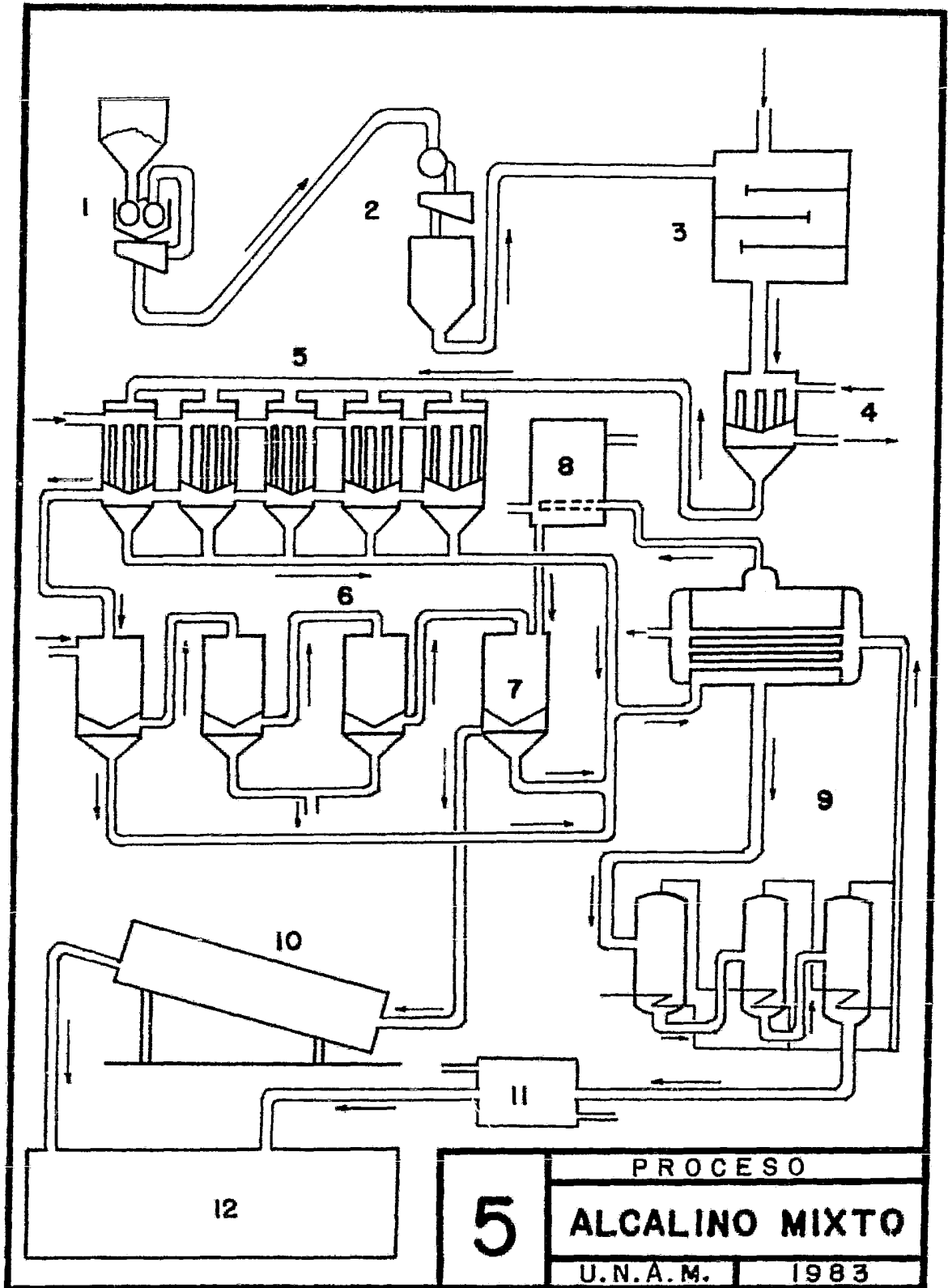
El amoníaco desprendido de las aguas madres y el que se desprende durante la calcinación del producto, es llevado por tuberías hasta un tanque con agua, en donde se burbujea el gas hasta que se disuelve totalmente. La solución resultante recién regenerada, se utiliza nuevamente en el cuarto lavado.

g) Recuperación y aplicación de álcalis.

Los álcalis (sosa y potasa) remanentes en las soluciones -

que provienen del filtrado y primer lavado, pueden concentrarse y cristalizarse, para utilizarlos en la saponificación de ácidos grasos.

Ambos álcalis se encuentran mezclados y tienen un alto grado de pureza. Estas condiciones son aceptables en la industria jabonera, por lo que sería una aplicación acertada. Sin embargo, si la recuperación de los álcalis resulta costosa, pueden emplearse únicamente en la etapa de recuperación del amoníaco. (Fig. 5)



5

PROCESO

ALCALINO MIXTO

U.N.A.M.

1983

PROCESO ALCALINO MIXTO

MATERIA PRIMA: MINERAL ALUNITA
PRODUCTO PRIMARIO: $\alpha - Al_2O_3$
PRODUCTO SECUNDARIO: MEZCLA DE ALCALIS (NaOH + KOH)

Con base en la figura No. 5, se especifica lo siguiente:

<u>NUMERO</u>	<u>C O N C E P T O</u>	<u>EQUIPO</u>
1	TRITURACION DE LA ALUNITA	TRITURADORA
2	MOLIENDA DE LA ALUNITA	MOLINO DE BOLAS
3	DESHIDRATACION Y SOLUBILIZACION DE LA ALUNITA	AUTOCLAVE
4	SEPARACION DE INSOLUBLES	PRECIPITADOR Y FILTRO
5	PRECIPITACION DE ALUMINA HIDRATADA	PRECIPITADORES
6	LAVADO DE LA ALUMINA HIDRATADA	TANQUES DE LAVADO
7	LAVADO CON SOLUCIÓN AMONICAL	TANQUE DE LAVADO
8	RECUPERACION Y RECIRCULACION DEL AMONIACO	EVAPORADOR Y TANQUE RECEPTOR DE AMONIACO
9	RECUPERACION DE ALCALIS	EVAPORADORES DE VACIO DE MULTIPLE - - EFECTO
10	CALCINACION DE LA ALUMINA HIDRATADA	HORNO ROTATORIO
11	CRISTALIZACION DE LOS ALCALIS	CRISTALIZADOR
12	ALMACENAMIENTO	ALMACEN

RESUMEN Y CONCLUSIONES

CAPITULO VI

El aluminio es un metal muy apreciado industrialmente, que en la actualidad se obtiene de la bauxita, mineral rico en aluminio. Sin embargo, se sabe que es un recurso no renovable, -- por lo que existe la preocupación de encontrar otras materias primas, así como nuevos procesos industriales; por lo que se ha prestado atención a las arcillas de alto contenido de alúmina y también se ha investigado ampliamente la posibilidad del empleo de las alunitas.

A últimas fechas, se ha localizado en México un yacimiento de bauxita, pero se desconoce la calidad y riqueza del mismo; en cambio los yacimientos de alunitas son muy abundantes, con la ventaja de que algunos se encuentran a cielo abierto.

Indudablemente los minerales aluníticos son una posible fuente de aluminio, y mientras no se logre su transformación económica en productos de valor comercial, carecen de valor.

Con estas bases se establecieron los siguientes objetivos:

- Deducir un método para la obtención de aluminio a partir de alunitas y si es posible, con el aprovechamiento de -- productos secundarios.
- Buscar aplicaciones directas del mineral.

Para ello se procedió a:

- 1) Efectuar estudios de los métodos existentes para su procesamiento con sus respectivas aplicaciones.
- 2) Proponer un método para su extracción.
- 3) Compararlo a los ya propuestos.

De estos objetivos se constituyeron el tema de esta tesis se concluyó que:

- 1) la alunita es un recurso mineral que no tiene aplicación directa, ya que su inestabilidad química impide que se emplee como un buen material de construcción; su escasa solubilidad evita que pueda agregarse a los suelos en calidad de fertilizantes y en sus aplicaciones no sustituye a los alumbres normales.
- 2) se ha intentado el aprovechamiento de la alunita utilizando varios métodos, y el problema más común es que se obtiene alúmina impura incosteable o simplemente no se llega a este producto. La consecuencia inmediata es que no conviene efectuarlos a nivel industrial. Además el consumo de las sustancias que pueden obtenerse de la alunita se ha incrementado, lo que ocasiona la explotación inadecuada de los yacimientos, ya que todavía no se emplea como fuente de aluminio.
- 3) la calidad de la alunita mexicana es baja, en cuanto a su contenido de aluminio y comparada con la correspondiente a la bauxita; pero existe técnicamente la posibilidad de concentrar la alunita, mezclando mineral de bajo y alto contenido de aluminio, obteniendo una materia prima aceptable.
- 4) es conveniente la especulación y modificación de cada proceso existente o en vías de desarrollo, para adaptarlos favorablemente en México, o que se proponga un método que cubra los diferentes aspectos que han truncado la utilización de este mineral como fuente de aluminio.
- 5) el análisis y el conocimiento de la situación, hace posible la deducción de un método que prevee teóricamente los principales factores que afectan a la mayoría de los procesos, como son: la eliminación de los insolubles, la

interferencia continua del fierro con su correspondiente eliminación, la calidad de la materia prima, el adecuado número de procesos unitarios, la pureza y calidad del producto y subproductos, la aplicación adecuada de los mismos, y la competitividad con otros procesos de exitosa aplicación industrial.

- 6) el método alcalino por vía mixta propuesto es muy semejante al método Bayer, con ligeras adaptaciones para utilizar la alunita como materia prima. La finalidad que tiene es obtener alfa-alúmina, además de aprovechar algunos subproductos de relativo valor industrial; estos aspectos hacen que el proyecto resulte interesante por sí mismo. Sin embargo, se requiere de un estudio económico que arroje cifras y datos más confiables. La situación del mercado es tan cambiante en la actualidad, que aún cuando el estudio económico indicara la poca costeabilidad del proceso, en un futuro cercano puede que suceda lo contrario.
- 7) por último, ya no debe permitirse la explotación de este mineral en pasos intrascendentes sino aprovechar al máximo las oportunidades actuales y futuras.

BIBLIOGRAFIA

- Acevedo C., Alberto. "The possibility of utilizing the metallic components of alunite". Geol. Met. 2, (10), 30-46. Spain, (1964).
- Acosta del Campo, C. y Martínez, J.J. "Génesis y paragénesis - de los depósitos aluníticos de la zona de Romero, Guanajuato". Minería y Metalurgia 2, (9), 125-42. México, (1959).
- Adamson, A.N., Bloore, E.T. and Carr, A.R. "Basic Principles - of Bayer Process Design and Extractive Metallurgy of Aluminum". Tomo 1. Alumina. Interscience Encyclopedia. New York, N.Y. U.S.A., (1963).
- Asada, Y. "Alunita". Bull. Inst. Phys. Chem. Research/(Tokyo). (21), 274-1, 319. (1942).
- Bard, Allen J. "Equilibrio Químico". Herper & Row Publishers - Inc. New York, N.Y. U.S.A., (1970).
- Berry, L.G. y Majon, B. "Tratado de Mineralogía". Editorial -- Aguilar. Madrid, España, (1972).
- Cavaseno, Vincent (Ed). "Process Technology and Flowsheets". Chemical Engineering Magazine. Mc Graw-Hill Publishing Co. New York, N.Y. U.S.A., (1979).
- Conby, T.Y. "Aluminum, the magic metal". National Geographic. 186-211, August, (1978).
- De la Selva Monroy, Sara Ma. Teresa. "Eliminación de potasio - de alúmina procedente de alunitas de Guanajuato y evaluación - de características con referencia a alúmina Bayer". (Tesis). México, (1961).

Charlot, G. "Les Méthodes de la Chimie Analytique". Ed. Masson et Cie. Paris, France, (1961).

"Enciclopedia del Aluminio". Tomo 1. Producción de Aluminio. Ingenieros del Grupo Pechiney. Editorial U.R.M.O. Bilbao, España, (1967).

"Estudio económico sobre el aprovechamiento de las alunitas de Guanajuato". Informe inédito del IMIT. México, (1962).

Furman, N.H. (Ed). "Standard Methods of Chemical Analysis". 1-3. Sixth. Edition. D. Van Nostrand Co. Princenton, N.Y. U.S.A., (1962).

Gutiérrez Ríos, Enrique. "Química Inorgánica". Editorial Reverté, S.A. Barcelona, España, (1978).

Hernández Ariel, J. y Comte. Manuel. "Estudio de disociación térmica de alunitas de Guanajuato". Contribuciones Científicas. (59-3). IMIT. México, (1959).

Hurlbut, C.S. "Dana's Manual of Mineralogy". 50th edition. John Wiley & Sons, Inc. 265, 440-41. New York, N.Y. U.S.A., (1949).

Kraus, Hunt and Ramsdell. "Tratado de Mineralogía". Editorial Mc. Graw Hill. 5a. edición. New York, N.Y. U.S.A., (1976).

Kirk, E. and Othmer, D.F. et al. "Enciclopedia de Tecnología-Química". Tomo 2. 59-117. Editorial U.T.E.H.A. México. (1967).

Knizek, J.O. y Fetler. H. "Alunita y arcillas". Trans. Brit. -- Ceram. Soc. (46), 22-46, (1947).

Liptrot, G.F. "Química Inorgánica Moderna". Compañía Editorial Continental, S.A. México, (1978).

"Métodos Químicos para el análisis de minerales". Comisión de Fomento Minero. Boletín No. 7. Tercera edición. México, (1968).

Nava Arrite, J. "Estudio Geológico-Económico de los yacimientos de alunitas que se encuentran en el estado de Guanajuato". (Tesis). ESIA. México, (1958).

Norris Shreve, R. and Brink, Joseph A. Jr. "Chemical Process - Industries". 4th. edition. Mc Graw Hill, Inc. U.S.A., (1978).

Robirosa, N.Y. "La alunita". Nacional Financiera, S.A. Fideicomiso de Minerales no metálicos. 2a. edición. México, (1964).

Sámano Ibáñez, R. "Descomposición térmica de un mineral de alunita de Guanajuato". (Tesis). México, (1957).

Tegeder, F. y Mayer, L. "Métodos de la Industria Química". Inorgánica. Editorial Reverté, S.A. 182-90. México, (1967).

Ullman, F. "Enciclopedia de Química Industrial". Editorial Gustavo Gili, S.A. Barcelona, España, (1950).

United Nations Industrial Development Organization (UNIDO). "Studies in alumina and aluminum production analytical methods for testing. Bauxite, alumina and intermediate products". 15 March 1973.

"Vogel's Textbook of Quantitative Inorganic Analysis". Logman Inc. New York, N.Y. U.S.A., (1978).

"Low-grade alunite yields alumina and fertilizers too". Chem - Eng. 78, (9), 83. New York, N.Y. U.S.A., (1971).