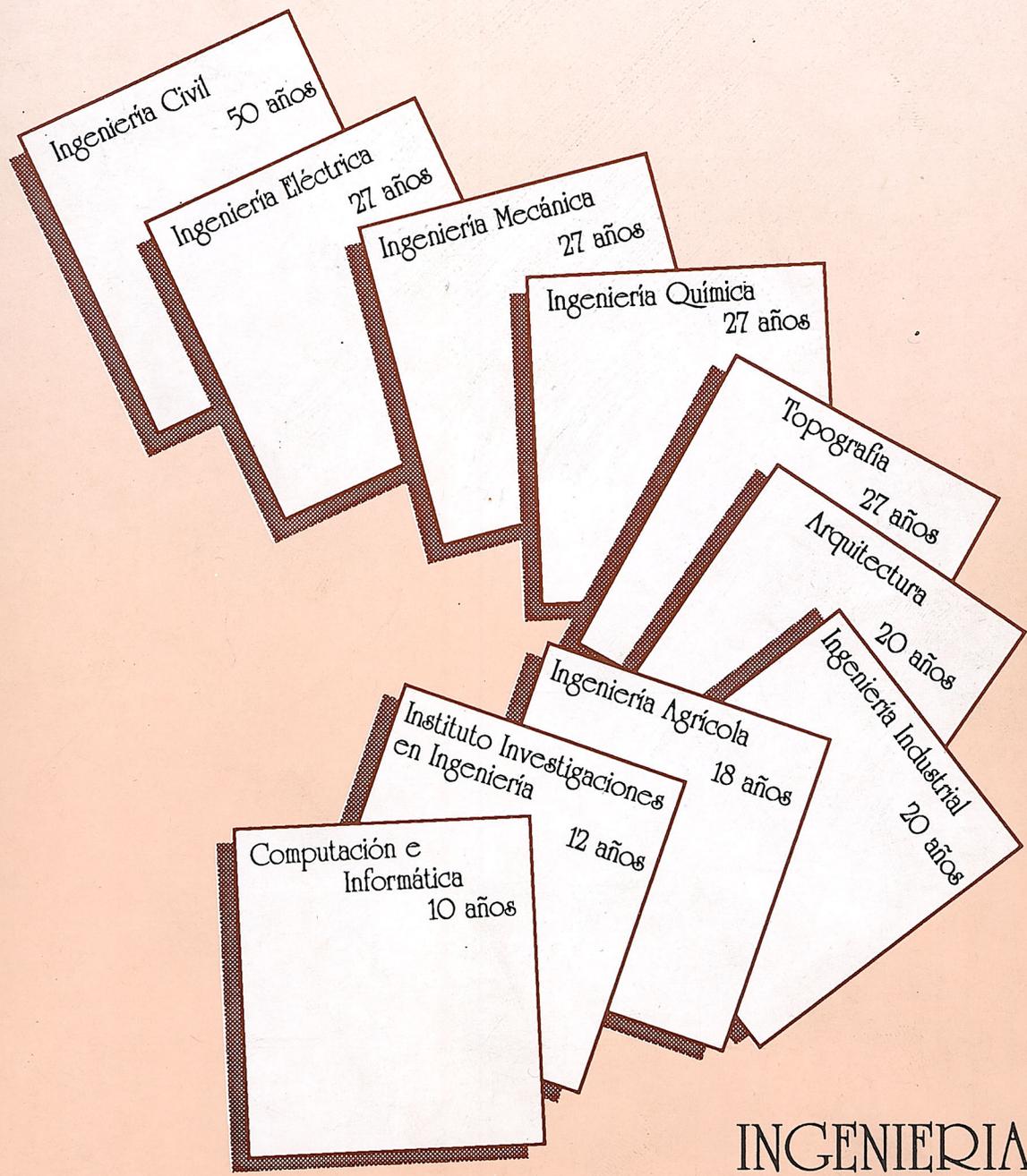


Ingeniería

Revista de la Universidad de Costa Rica
JULIO/DICIEMBRE 1991 VOLUMEN 1 Nº2



INGENIERIA
1991

DESILIZACION DE LA PULPA BRUTA OBTENIDA EN EL TRATAMIENTO DE LAS BAUXITAS DEL VALLE DEL GENERAL POR EL PROCESO ALCALINO BAYER. A PRESION ATMOSFERICA

Dr. Ing. Manuel Calvo F. *
Dr. Gerardo Rojas M. *

Resumen

Se ha llevado a cabo una investigación sobre el efecto de la temperatura, tiempo de agitación y la variación de la cantidad de CaO utilizada, en el proceso de desilización de la pulpa bruta obtenida en el tratamiento de las bauxitas a presión atmosférica por el proceso alcalino Bayer. Se determinó que el aumento de las variables antes indicadas favorecen el proceso de desilización.

Summary

A research has been done on the effect of temperature, mixing time, and the quantity of CaO on the desilication process of the gross pulp obtained from bauxite treated by the Bayer alkaline process at atmospheric pressure. It was determined that an increase on the value of the mentioned variables is favourable to the desilication process.

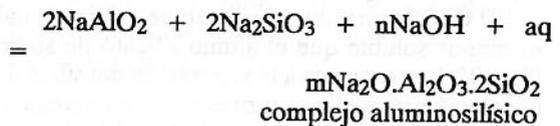
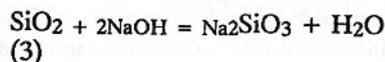
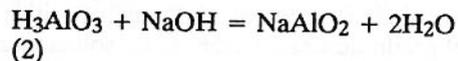
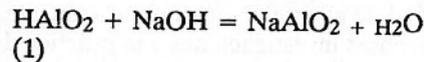
1. CONSIDERACIONES TEORICAS

En la tecnología del tratamiento de las bauxitas por el proceso Bayer, la presencia del sílice, en concentraciones pequeñas en la materia prima sujeta a las primeras fases tecnológicas, no constituye un impedimento. Cuando el contenido de sílice sobrepasa un determinado valor (sobre 6%) es necesaria la ejecución de una operación de desilización.

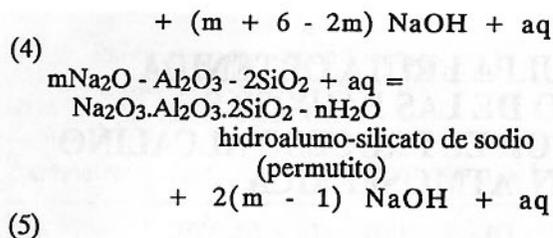
El sílice amorfo y el caolín se disuelven incluso en el momento del molido de la bauxita (en presencia de soluciones alcalinas), mientras que la disolución del cuarzo tiene lugar a una presión y temperatura relativamente altas /1/ y por esta causa este proceso se lleva a cabo en la fase de solubilización en autoclave. En numerosas investigaciones experimentales se ha establecido que en el proceso de solubilización de las bauxitas y los compuestos de sílcio (tanto las formas amorfas, como también las cristalinas interaccionan con las soluciones alcalinas o de aluminatos sien-

do transformadas en alumo-silicatos de sodio hidratados /2,3/ poco solubles.

Las siguientes reacciones /1,5/ muestran la formación de alumo-silicatos de sodio hidratados debido a la formación, en las soluciones de aluminato sobresaturados en SiO₂, (equilibrio metaestable /4,5,6/ de un complejo (mNa₂O.Al₂O₃.2SiO₂) el cual por hidrólisis se transforma en el hidroalumo-silicato de sodio.



*. Escuela de Ingeniería Química Facultad de Ingeniería Universidad de Costa Rica.



La interacción de los compuestos de silicio con las soluciones alcalinas de aluminatos se desarrolla, a temperaturas bajas (95-100 °C) y en un intervalo grande de concentraciones. La velocidad de disolución depende de una serie de factores, tales como: temperatura, concentración de Na_2O y Al_2O_3 y en especial de la naturaleza y forma cristalina de los minerales presentes en la bauxita.

El contenido de sílice de las soluciones de aluminato debe investigarse permanentemente debido al hecho de que la alúmina obtenida al final de la fase de calcinación, para poder ser utilizada en el proceso de electrólisis, no debe contener más de 0,035% SiO_2 .

Para establecer las posibilidades de minimización del efecto dañino del sílice se han efectuado numerosos estudios con respecto al límite de solubilización del sílice, a la velocidad de desilización, a la naturaleza física y química de los productos de desilización, etc.

La diversidad de los procesos de desilización /7/ deriva del interés de reducir la solubilidad real del SiO_2 , con el crecimiento concomitante de la velocidad de su deposición (adiciones de CaO , CaCO_3 , Na_2CO_3 , NaCl , etc.) o solamente de intensificar el proceso físico de deposición del SiO_2 sin el cambio de las solubilidades reales (crecimiento de la velocidad de agitación, aumento de la cantidad de agente de descomposición, etc.)

Numerosas investigaciones y la práctica de la fabricación de la alúmina muestran que los agregados químicos tienen una influencia positiva sobre el grado de desilización de las soluciones de aluminatos. Entre los agregados químicos más estudiados y usados en la desilización de las soluciones de aluminatos están: óxido de calcio, barro rojo y gris, barro blanco y soda.

El CaO forma alumo-silicato de calcio el cual es menos soluble que el alumo-silicato de sodio /8,9,10/. Por esta causa la separación del sílice de la solución se acelera en presencia del agregado de CaO . Se presupone, que el acelerador del

óxido de calcio en la separación del sílice lleva también al mejoramiento de la cristalización del alumo-silicato de sodio.

Para lograr unos grados de desilización máximos son necesarias concentraciones mayores de 10 g/L CaO ; esta concentración es cerca de 6 a 8 veces mayor que la cantidad estequiométrica necesaria para ligar todo el SiO_2 bajo la forma: $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,7 \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

La velocidad del proceso de desilización es directamente proporcional con la cantidad de CaO agregada, pero una vez con el crecimiento del contenido de CaO ; aumentan también las pérdidas de alúmina que se separa no sólo con el alumo-silicato de calcio, sino también bajo la forma de hidroaluminato de calcio ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Por esta causa no es conveniente que la desilización se haga en presencia de grandes cantidades de CaO .

En el caso de un contenido elevado de sílice en la bauxita para evitar las incrustaciones de alumo-silicatos en los tubos de los intercambiadores de calor, se efectúa una desilización de la pulpa antes de la fase de solubilización por el mantenimiento de ésta, bajo agitación, en un lapso de varias horas a una temperatura bastante cercana a 100 °C. De los datos suministrados por la literatura /11/ se observa que en el período inicial de contacto del sílice con la solución de aluminato, la velocidad de solubilización del sílice sobrepasa a la velocidad de formación del alumo-silicato poco soluble, así mismo en el curso de las primeras 2 a 3 horas de interacción, en la solución se establece la concentración máxima metaestable de sílice. A continuación tiene lugar el proceso de desilización con la formación del hidroalumo-silicato poco soluble. El contenido de sílice en la solución de aluminato en el equilibrio está en función de la solubilidad del hidroalumo-silicato. El proceso de transformación del sílice de la bauxita en hidroalumo-silicato transcurre en dos etapas: la disolución del sílice en la solución de aluminato y la cristalización del hidroalumo-silicato de la solución.

Leiteizen (4) obtuvo una relación de tipo Arrhenius que caracteriza la cinética del proceso de disolución del SiO_2 en las soluciones de aluminato de bauxitas con una cantidad relativamente elevadas de sílice:

$$\ln K = \frac{12.200}{22.65 - T} \quad (6)$$

TABLA No.1.
ANÁLISIS GRANULOMÉTRICO DE LA PRUEBA DE BAUXITA

Fracción Granulométrica, mm	Contenido, %				Razón AL 203/si02	
	AL ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	PC (100°C)	
10-5	42.45	6.40	25.20	1.85	23.55	6.60
5-1	43.65	7.25	22.40	1.80	24.60	6.00
1. 0-0.25	46.50	12.90	13.20	1.44	25.60	3.60
0.25-0.10	39.75	13.20	23.10	2.60	21.25	3.00
0.10-0.03	34.70	14.15	29.80	3.90	17.30	2.45
0.03-0.005	45.25	9.80	16.00	1.95	26.40	4.60
0.005-0.002	48.25	7.90	13.80	1.98	28.30	5.20
0.002-0	47.35	8.30	14.40	2.05	28.04	5.70
10-0	45.58	9.48	16.41	1.95	26.48	4.80
10-0.03	41.67	11.57	23.45	2.16	22.77	3.60
0.03-0	46.22	9.14	15.27	1.92	27.09	5.00

en donde "K" es la constante de equilibrio y "T" la temperatura absoluta en grados Kelvin.

Cuando el contenido de SiO₂ se acerca a la situación metaestable, la ecuación para condiciones estables de Leiteizen no tiene validez. En la realidad, conjuntamente con la disolución de SiO₂ tiene lugar también su precipitación bajo la forma de hidroalumo-silicato. De esta manera la concentración de sílice en solución en los primeros momentos se eleva hasta un valor cercano al de la concentración de saturación y por lo tanto, la cinética de disolución del SiO₂ queda sujeta a otras leyes diferentes para las que se obtuvo la ecuación (6).

Leiteizen estableció también la ecuación cinética (7) para la desilización con un agente de precipitación. Para esto supuso a desilización soluciones con 200 g/L Na₂O K = 3.5 y 1.2 a 5 g/L SiO₂. La desilización se llevó a cabo a 95 °C en presencia del agente de precipitación (se usó como agente de precipitación el barro obtenido después de la fase de solubilización de la bauxita (barro rojo) que contiene cerca de 75% hidroalumo-silicato).

La ecuación obtenida por Leiteizen que caracteriza el proceso de desilización en el período inicial es la siguiente:

$$\frac{dx}{dt} = k(X-X_t)^n \quad (7)$$

Con esta ecuación se puede calcular la concentración de SiO₂ en la fase líquida de la pulpa (X) como también la forma en que transcurre la cristalización del alumo-silicato referido a la velocidad de transformación del sílice.

2. Investigaciones Experimentales de Laboratorio

El objetivo de las experiencias de laboratorio fue el de establecer la influencia de unos factores tecnológicos sobre la desilización de las soluciones de aluminato, con miras a establecer las condiciones óptimas de desilización de la pulpa bruta obtenida en tratamiento de las bauxitas con un contenido elevado de sílice por medio del proceso Bayer.

2.1 Características de la materia prima utilizada

En las tablas que se muestran a continuación se presentan los resultados del análisis granulométrico y las composiciones química y mineralógica de la bauxita utilizada.

TABLA No. 2
COMPOSICION QUIMICA DE LA BAUXITA USADA

Substancia %	(en peso)
Al ₂ O ₃	46,55
SiO ₂	8,35
Fe ₂ O ₃	5,95
TiO ₂	2,00
Pérdidas por calcinación	25,90
Razón de sílice Al ₂ O ₃ /SiO ₂	5,57

TABLA No. 3
COMPOSICION MINERALOGICA DE LA PRUEBA DE BAUXITA

Mineral	Fórmula	%
Hidrargilita	Al(OH) ₃	~ 65
Diaspor	AlOOH	~ 2
Caolinita	Al ₄ /Si ₄ O ₁₀ /(OH) ₈	7~ 8
Cuarzo	SiO ₂	~ 5
Cristobalita	FeOOH	< 1
Goethita	Fe ₃ O ₄	13~ 15
Magnetita	Fe ₃ O ₄	~ 2
Martita	Fe ₂ O ₃	1~ 2
Rutilo, leucoxeno, ilmenita	TiO ₂ , TiO ₂ + Fe ₂ O ₃ , FeTiO ₃	~ 2

2.2 Condiciones Experimentales

La pulpa bruta se obtuvo por el mezclado de la bauxita con la solución de recirculación (o solución de NaOH sintética) y óxido de calcio. En la práctica se introduce CaO en cantidad de 5% con respecto al peso de la bauxita. La composición de la pulpa bruta utilizada es el siguiente: 421ml., H₂O, 167,74 g. NaOH, 260 g. bauxita 10.53 g CaO. En el cálculo de la cantidad de la solución de recirculación se tuvo en cuenta la obtención de una pulpa después de la fase de solubilización con un modo cáustico de $aK = 1,7$.

Temperatura: 95 - 105 °C. Tiempo 4 - 10 horas.

Agitación: la velocidad de rotación del agitador fue cerca de 300 rev/min.

2.3 Instalación de Laboratorio y Modo de Trabajo

Las experiencias de laboratorio fueron realizadas con la ayuda de una instalación que comprendía en: un termostato, un agitador mecánico y un vaso tipo erlenmayer. La prueba de pulpa bruta se introdujo en un vaso de vidrio el cual se coloca en el termostato. La pulpa estudiada se agitó permanentemente y se recogieron pruebas para análisis en diferentes períodos de tiempo. En el primer período (1.5 horas) el intervalo de tiempo de recolección de pruebas fue más pequeño. En estas condiciones se pudo estudiar la influencia de la temperatura, del tiempo de agitación y de unos agregados de desilización (CaO), sobre el contenido de SiO₂ de la solución. En el momento de las experiencias a la temperatura menor de 100 °C se usó un termostato con agua y para la temperatura mayor de 100 °C se usó un termostato con glicerina. La velocidad de rotación del agitador fue de cerca 300 rev/min. El agua evaporada de la pulpa en el momento de las experiencias de desilización se completó por adiciones de agua destilada.

3. Resultados Experimentales y sus Interpretaciones

Con el objeto del establecimiento de condiciones óptimas de desilización las experiencias efectuadas se realizaron en el dominio de temperaturas 90-105 °C. Los resultados obtenidos después de las experiencias de desilización a 95 y 105 °C, usando agregados de CaO se dan en las *Tablas No. 4 y No. 5.* y en las *Figuras No. 1 y No. 2.*

Del análisis de los resultados obtenidos resulta que con la agitación de la pulpa bruta, el contenido de SiO₂ en solución crece hasta un valor máximo después del cual comienza a disminuir. Este fenómeno se explica de la forma siguiente: en la primera etapa, debido al contacto entre la solución de recirculación y la bauxita, tiene lugar el paso en solución del sílice hallado bajo la forma de mineral fácilmente soluble; sílice amorfo, caolinita, etc.. En la etapa siguiente del proceso de desilización como resultado de la interacción química entre el sílice disuelto en la primera fase y el aluminato de sodio, se forman aluminosilicatos insolubles que separándose llevan a la disminución

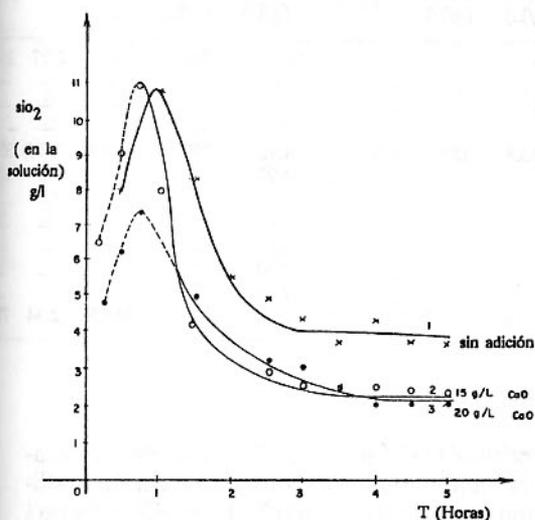


FIGURA No. 1. Comportamiento del bioóxido de silicio en el proceso de desilización (95°C).

del contenido de SiO_2 . Esto confirma los datos de la literatura de especialización según los cuales en el período inicial del contacto entre el sílice y la solución de aluminato, la velocidad de solubilización del sílice sobrepasa la velocidad de formación de los hidroalumo-silicatos poco solubles llegándose a una concentración máxima de SiO_2 metaestable. La cantidad del SiO_2 , en equilibrio en esta fase está en función del límite de solubilidad del hidroalumo-silicato.

La cantidad máxima de sílice que pasa a la solución depende de la temperatura de trabajo, de la velocidad de agitación, de la naturaleza y concentración del agregado (CaO). Del mismo modo el logro de este máximo, más rápido o más tardío, está en función de los mismos factores. A la temperatura de 95°C (tab. 4) la solubilidad máxima del sílice es de cerca 9.65 a 11.05 g/L se logra después de 30-60 min. de agitación. De la tabla No.5 resulta que a la temperatura de 105°C. La solubilidad máxima de SiO_2 se logró rápido (en los primeros 30 min. de agitación), y el valor de este máximo es mayor. Prácticamente, por determinaciones en intervalos de 30min., este máximo no se pudo establecer. Sin embargo, se puede

afirmar que el máximo formado en la curva de desilización de la pulpa bruta en función del tiempo, es más pequeño y más aplanado conforme es más baja la temperatura. Después de lograr el máximo de solubilidad, el contenido de SiO_2 disminuye rápidamente hasta un cierto límite donde continua casi constante.

En la desilización sin agregado (curva 1 *Figura No. 1 y No. 2*), el contenido de SiO_2 , después 5 horas de agitación, es cerca de 4 g/L a la temperatura de 95°C. Este fenómeno se explica por el hecho que a temperaturas más bajas se forman compuestos zeolíticos con solubilidad mayor, mientras que a temperaturas elevadas (sobre 100°C) se forman sodalitos.

La presencia de 15 g/L³ y respectivamente 20 g/L³ CaO (curvas 2 y 3 *Figura No. 1 y No. 2*) disminuyen el contenido de SiO_2 (en el caso de la desilización a 95°C de 4 g/L en ausencia de CaO , hasta un valor dentro del ámbito de 2 a 2.5 g/L). Este hecho se explica debido a la presencia de CaO_3 que desde la primera etapa de la desilización, forma en una proporción elevada una serie de compuestos insolubles con base de CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , lo que contribuye a la eliminación de una gran cantidad de SiO_2 incluso en esta etapa.

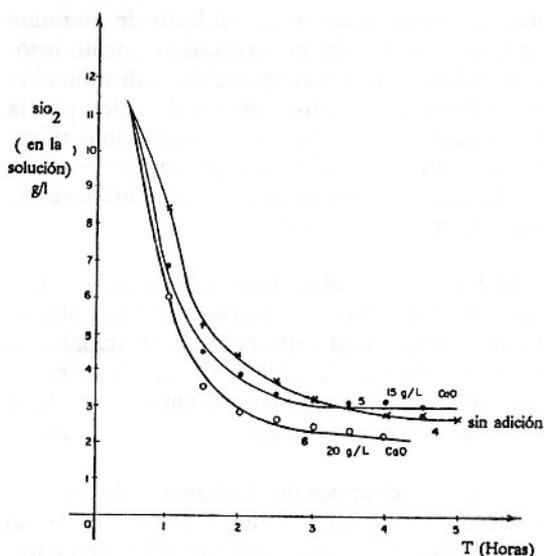


FIGURA No. 2. Comportamiento del bioóxido de silicio en el proceso de desilización (105°C).

TABLA No. 4.

No.	Tiempo de agitación (min)	Temp. (°C)	Experiencia No. 1 sin agregado					Experiencia No. 2 con agregado de 15 g/L CaO					Experiencia No. 3 con agregado de 20 g/L CaO				
			SiO ₂ (g/L)	Na ₂ O ₃ (g/L)	Al ₂ O ₃ (g/L)	ak	pSi	SiO ₂ (g/L)	NaO ₂ (g/L)	Al ₂ O ₃ (g/L)	ak	pSi	SiO ₂ (g/L)	NaO ₂ (g/L)	Al ₂ O ₃ (g/L)	ak	pSi
1	15	95	—	—	—	—	—	4.65	—	—	—	—	6.95	220.5	160.5	2.27	23
2	30	95	7.8	237.0	178	2,19	22.8	6.2	—	—	—	—	9.65	—	—	—	—
3	45	95	—	—	—	—	—	7.45	—	—	—	—	11.05	—	—	—	—
4	60	95	10.75	—	—	—	—	9.95	—	—	—	—	7.90	—	—	—	—
5	90	95	8.30	—	—	—	—	4.75	233.8	154.8	2.48	32.6	4.45	220	159.8	2.26	35.9
6	120	95	5.60	247	187.7	2,16	33.6	3.75	—	—	—	—	3.90	—	—	—	—
7	150	95	4.85	—	—	—	—	3.30	—	—	—	—	2.95	—	—	—	—
8	180	95	4.30	—	—	—	—	3.15	—	—	—	—	2.65	—	—	—	—
9	210	95	3.775	—	—	—	—	2.60	—	—	—	—	2.6	—	—	—	—
10	240	95	4.675	—	—	—	—	2.65	—	—	—	—	2.30	—	—	—	—
11	270	95	3.9	—	—	—	—	2.15	—	—	—	—	2.15	—	—	—	—
12	300	95	3.915	286.2	221	2,13	56.6	2.25	233.8	167.2	2.29	74.4	2.10	235.8	165.8	2.34	79

4. Conclusiones

a) En el proceso Bayer, los minerales de silicio presentes en la bauxita reaccionan en forma aproximadamente cuantitativa con las soluciones alcalinas de aluminato. El contenido de SiO₂ en la fase líquida de la pulpa cruda sobrepasa varias veces al límite de solubilidad del SiO₂. El silice en exceso precipita bajo la forma de hidroaluminosilicatos de sodio y calcio. Estas combinaciones, en especial el hidroaluminosilicato, llevan una serie de inconvenientes como: pérdidas de soda y alúmina, la impurificación del hidrato de aluminio por la separación del hidroaluminosilicato insoluble en la fase de descomposición, la disminución de coeficiente de transferencia de calor por la deposición de partículas (del hidroaluminosilicato principalmente) sobre la superficie de los tubos de intercambiadores de calor (precalentadores de pulpa, evaporadores, etc.)

b) La solubilidad de hidroaluminosilicato, formado en el proceso de desilización de las soluciones de aluminato está influenciado principalmente por el contenido de Al₂O₃, es decir el contenido de silice aumenta con el crecimiento de Al₂O₃ en la solución (con la disminución, del modo caústico).

En las condiciones de desilización de las soluciones de aluminato, el aluminosilicato de sodio que se forma, tiene una estructura cristalina parecida a la de las zeolitas, y se puede transformar ulteriormente en una estructura más densa de tipo

parecido a la del sodalito. Este proceso se desarrolla mejor, conforme la temperatura de desilización crece de 80°C a 100°C. La explicación está en el solubilidad relativamente elevada de los compuestos zeolíticos en comparación con la solubilidad relativamente reducida de los sodalitos.

c) El crecimiento de la temperatura influencia favorablemente el proceso de desilización. El contenido de SiO₂, en la fase líquida de la pulpa bruta, después de la primera etapa de desilización, es menor en el caso de las temperaturas elevadas (sobre 100°C). Al mismo tiempo, valores pequeños del contenido de SiO₂ se obtiene en tiempo de agitación menor en el caso de las temperaturas mayores, sin embargo, en base a las experiencias efectuadas a 95°C y 105°C, resultó que es más conveniente que el proceso de desilización sea conducido a 95°C debido al hecho que a las temperaturas mayores de 100°C se intensifica el proceso de evaporación de la pulpa.

d) El tiempo de duración de la agitación influencia favorablemente el proceso de desilización. Es decir conforme la duración de la agitación es mayor, el contenido de SiO₂ en la solución es menor. Con base a las experiencias efectuadas resultó que la duración óptima de agitación está en función de la temperatura. Para la temperatura de 95°C la duración óptima de agitación es de 4 a 5 horas.

TABLA No. 5.

No.	Tiempo de agitación (min)	Temp. (°C)	Experiencia No. 4 sin agregado				Experiencia No. 5 con agregado de 15 g/L CaO					Experiencia No. 6 con agregado de 20 g/L CaO					
			SiO ₂ (g/L)	Na ₂ O ₃ (g/L)	Al ₂ O ₃ (g/L)	ak	pSi	SiO ₂ (g/L)	NaO ₂ (g/L)	Al ₂ O ₃ (g/L)	ak	pSi	SiO ₂ (g/L)	NaO ₂ (g/L)	Al ₂ O ₃ (g/L)	ak	pSi
1	30	105	11.05	462.11	127.5	5.96	11.53	11.25	440.52	113.47	638	10.1	10.9	231.6	183.5	207	23
2	60	105	8.3	481.29	130.556	6.06	15.7	6.45	—	—	—	12.8	—	—	—	—	—
3	90	105	5.2	501.4	126.2	6.53	24.2	4.45	559.3	142.8	6.34	32.1	3.35	—	—	—	—
4	120	105	4.4	497.28	121.3	6.74	27.5	4.40	523.71	126.2	6.82	28.4	2.85	236.4	174.93	2.22	—
5	150	105	4.15	479.74	120.5	4.58	29	3.37	522.3	126.8	6.81	37.8	2.57	—	—	—	—
6	180	105	3.95	489.09	122.7	6.51	31	3.20	518.92	115	7.43	35.9	2.47	—	—	—	—
7	210	105	3.20	—	—	—	—	3.10	520.51	115	7.44	37.1	2.25	—	—	—	—
8	240	105	2.80	—	—	—	—	3.15	532.52	110.8	7.93	34.8	2.22	251.11	190.5	2.16	85.8
9	270	105	2.70	—	—	—	—	2.90	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10	300	105	2.57	498.2	125.2	6.5	48.8	285	522.14	210.45	8.23	36.7	—	—	—	—	—

e) Las experiencias efectuadas con diferentes cantidades de agregado (CaO) pusieron en evidencia una intensificación acentuada del proceso de deslización al aumentarse la cantidad de óxido de calcio.

BIBLIOGRAFIA

- Perry, K.E. Modifications to Bayer Digestion (ALCOA). ICSOBA 1969. P/3.
Brever, R.C. - Barsotti, L.R. - Kelly, A.C. Behaviour of silica in sodium - aluminate solutions - *Extractive Metallurgy of Aluminium*, Vol. I. p. 133.

- Maliseu, H.P. - *Tvetnia Metallurgia* 6, 1961. pg. 65.
- Lileev, I.S., Pesin, A.M., *Trudi Giph*, 1936, p. 25.
- Leiteizen, M. G., *Leigehi Metalli*, nr.10, 1936, p. 54.
- Ni, L.P., Rerehrest, G.P. *Jurnal Pridadnoi Himii*, 35, 1962, p. 944
- Snimor, M.N. *Jurnal Pridadnoi Himii*, 37, 1964, p. 16.
- Pevsner, I.Z., Lainer, A.I. s.a Izv. *Vuz Tvetnaia Metallurgia*, nr.4, 1968, p.35.
- Siziacov, V.M., Smirnou, M.G. *Tvetnie Metalli*, nr. 6, 1969, p.56.
- Pevsner, I.Z., Lainer, AI, *Tvetnie Metalle*, nr.9, 1970, p.26.
- Petehrest, Solenko - *Jurnal Phihladnoi Himii*, 1, 1964, pg. 22.