



UNIVERSIDAD DE ORIENTE
NÚCLEO DE SUCRE
ESCUELA DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

EFFECTO DE LAS CONDICIONES DE PREDESILICACIÓN Y DIGESTIÓN
SOBRE EL NIVEL DE SÍLICE USANDO BAUXITA LOS PIJIGUAOS
DURANTE EL PROCESO BAYER EN C.V.G.-BAUXILUM.
(Modalidad: Investigación)

ALEJANDRA JOSÉ VELÁSQUEZ RINCONES

TRABAJO DE GRADO PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA
OPTAR AL TÍTULO DE LICENCIADA EN QUÍMICA

CUMANÁ, 2008

EFFECTO DE LAS CONDICIONES DE PREDESILICACIÓN Y DIGESTIÓN
SOBRE EL NIVEL DE SÍLICE USANDO BAUXITA LOS PIJIGUAOS
DURANTE EL PROCESO BAYER EN C.V.G.-BAUXILUM.

APROBADO POR:

Prof. Benjamín Hidalgo-Prada
Asesor Académico

Ing. Luisa García
Co Asesor

Prof. Gustavo Liendo
Jurado

Prof. Francisco López
Jurado

ÍNDICE

DEDICATORIA	i
AGRADECIMIENTO	ii
LISTA DE TABLAS	iv
LISTA DE FIGURAS	v
LISTA DE ABREVIATURAS	vi
RESUMEN.....	vii
INTRODUCCIÓN	1
EL ALUMINIO.....	1
LA BAUXITA	1
LA ALÚMINA.....	4
PROCESO BAYER	5
Área de manejo de materiales	7
Lado rojo.....	7
Lado blanco.....	10
IMPORTANCIA DEL ÁREA DE DIGESTIÓN.....	11
METODOLOGÍA	15
CARACTERIZACIÓN DE LA BAUXITA	15
ALÚMINA DISPONIBLE EN LA BAUXITA.....	15
SÍLICE REACTIVA EN LA BAUXITA	16
ENSAYOS DE PREDESILICACIÓN.....	16
ENSAYOS DE DIGESTIÓN.....	19
ENSAYOS CON CAOLÍN Y META-CAOLÍN	20
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	22
CARACTERIZACIÓN DE LA BAUXITA	22
CONCENTRACIÓN DE SÍLICE, SODIO, CALCIO Y CARBONATOS EN LA SOLUCIÓN	22
Sílice.....	22
Sodio	24
Calcio	27
Carbonato	28
INFLUENCIA DEL DSP FORMADO DURANTE LA PREDESILICACIÓN Y LA DIGESTIÓN, EN FUNCIÓN DE LA SOLUBILIDAD DE SÍLICE DURANTE LA DIGESTIÓN.....	29
Sílice.....	30
Estudio del DSP por fluorescencia de Rayos X.....	32
Hierro	32
Titanio	34
Alúmina.....	35

DETERMINAR EL EFECTO DE ADICIÓN DE SEMILLA DE CAOLÍN Y METACAOLÍN SOBRE LA SOLUBILIDAD DE LA SÍLICE EN EL LICOR DURANTE LA PREDESILICACIÓN Y DIGESTIÓN.....	36
Estudio del DSP por difracción de Rayos X.....	38
CONCLUSIONES	46
RECOMENDACIONES	48
BIBLIOGRAFÍA	49
Apéndice A.....	52

DEDICATORIA

Este trabajo está dedicado a las dos personas mas importantes en vida, a mi madre Magda de Velásquez, por darme todo su amor, cariño, paciencia, apoyo, consejos, regaños y, por sobre todo, valor para seguir adelante; y a la memoria de mi amado e inolvidable padre Joel José Velásquez, gracias a su gran amor, apoyo y dedicación, sin condiciones, he podido alcanzar una de nuestras metas mas preciadas. Todos los días doy gracias a dios por haber tenido el privilegio de haber sido su hija, por todos los reproches y consejos, por el bien que me enseñaste y de mi ser siempre cuidaste, por ser un padre bondadoso, lleno de paz y sabiduría, por tus palabras de aliento en mis momentos más tristes, por enseñarme nobles valores como el amor, rectitud, compasión, justicia, desinterés, trabajo, caridad, verdad y el perdón, por tu amor paternal, hombres como tú hay pocos, fuiste un padre ideal, porque nunca me fallaste, porque contigo siempre pude contar. Fuiste demasiado hermoso y nunca, pero nunca te vamos a olvidar. Espero que desde el cielo me acompañes y me protejas como siempre lo has hecho. Papi a ti te debo todo lo que soy, te extraño y te amo demasiado, siempre serás mi c.d.c.

AGRADECIMIENTO

A:

Dios todopoderoso y a la Virgen del Valle; gracias por otorgarme salud, iluminarme y guiarme por este sendero que tanto he deseado.

Mi tutor académico profesor Benjamín Hidalgo-Prada por su ayuda y enseñanzas, y muy especialmente a la licenciada Solange Paredes por toda la colaboración prestada.

La Ing. Luisa García por prestarme toda su colaboración en C.V.G.-Bauxilum.

Lic. Eric Farias quien fue de gran ayuda durante todo el periodo de pasantía en C.V.G.-Bauxilum, eres una persona muy especial para mi te quiero mucho, siempre voy a estar agradecida.

Lic. Luis padilla por toda la ayuda suministrada en C.V.G.-Alcasa.

Los técnicos del Laboratorio de Prueba de planta: Rodolfo Días, Alexander Márquez, Richard Rojas y Víctor Lezama, por toda su colaboración, paciencia y por la ayuda prestada durante mi permanencia en C.V.G.-Bauxilum.

Mis padre Joel y Magda, por ser una de las mayores bendiciones que me ha podido otorgar la vida, sin los consejos de ustedes no hubiese llegado a culminar este trabajo, te quiero mucho mami, papi todos los días espero que me toques la puerta, te amo.

Mis hermanos Joel y Carmen, por cuidarme y ayudarme siempre, sin ustedes el camino fuera más difícil, ustedes son unos tigres y a mis sobrinos Carlos, Diego y Sebastián, que me iluminan cada día con una sonrisa.

Olga Rincones por quererme sin condición convirtiéndose en mi segunda madre desde el día en que nací.

Mi abuelo Perfecto Rincones por esperar con ansias este momento.

Mis cuñados José Antonio y Zuivy por formar parte de mi familia, convirtiéndose en otros hermanos para mí.

Toda mi familia, gracias por estar cerca de mí, tanto en los momentos de alegría como en los momentos más difíciles, los quiero a todos.

Mis mejores amigos Kysbel, Karleidys, Andreina, Alina, Lubnoris, Alfredo, Yadilka, Alexander (diputado), con ustedes compartí los mejores momentos en la universidad y fuera de ella, son lo máximo.

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Composición química de la bauxita.....	4
Tabla 2. Análisis por fluorescencia de Rayos-X de la bauxita de Los Pijiguaos.....	22

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Cristal de gibbsita (2).	3
Figura 2. Estructura cristalina de la gibbsita (2).	3
Figura 3. Esquema del proceso Bayer empleado en C.V.G.-Bauxilum.....	7
Figura 4. Digestión de la bauxita y operaciones de intercambio de calor (2).	11
Figura 5. Evolución de la concentración de sílice en la solución.	23
Figura 6. Evolución en la concentración de hidróxido de sodio en la solución.....	25
Figura 7. Evolución de la concentración de sodio total en la solución.	26
Figura 8. Evolución de la concentración de calcio en la solución	27
Figura 9. Evolución de la concentración de carbonato en la solución.	28
Figura 10. Correlación de la concentración de sílice en la solución digestada con el DSP formado después de la predesilicación.	30
Figura 11. Correlación de la concentración de sílice en la solución digestada con el DSP formado después de la predesilicación.	31
Figura 12. Correlación del porcentaje de hierro después de la predesilicación y digestión.	33
Figura 13. Correlación del porcentaje de titanio después de la predesilicación y digestión.	34
Figura 14. Correlación de la concentración de alúmina después de la predesilicación y digestión.	35
Figura 15. Solubilidad de la sílice durante la predesilicación para los experimentos con bauxita, caolín y metacaolín.	37
Figura 16. Solubilidad de la sílice durante la digestión para los experimentos con bauxita, caolín y metacaolín.....	38
Figura 17. Difracción de Rayos X del sólido predesilicado a las 8 h de reacción.	39
Figura 18. Difracción de Rayos X del sólido predesilicado a las 8 h de reacción: a) SBM, b) utilizando caolín y c) utilizando metacaolín.	41
Figura 19. Difracción de Rayos X del sólido de digestión a las 8 h de reacción.	42
Figura 20. Secuencia ABC-ABC de la sodalita (35).....	43
Figura 21. Estructura de la sodalita (36).	43
Figura 22. Difracción de Rayos X del sólido de digestión a las 8 h de reacción: a) SDI, b) utilizando caolín y c) utilizando metacaolín.....	44

LISTA DE ABREVIATURAS

Corporación Venezolana de Guayana	(C.V.G)
Relación molar	(FMC)
Volumen de la solución a digerir	(LAD)
Espectrometría de emisión inductivamente acoplado a un plasma	(ICP)
Producto de desilicación	(DSP)
Solución predesilicada	(SBM)
Solución digestada	(SDI)
Sodalita	(SOD)
Cancrinita	(CAN)
Hidroxisodalita	(HS)

RESUMEN

Los experimentos de predesilicación y digestión se realizaron en un autoclave, en donde se colocó la masa de la bauxita a la relación molar requerida (FMC) y la solución a digerir (LAD), se ajustaron la temperatura y las revoluciones del autoclave y se dejó reaccionar esta solución a distintos tiempos de residencia, 2, 4, 6 y 8 horas. Una vez finalizada la predesilicación y la digestión, se filtraron las soluciones, los sólidos fueron analizados por difracción y fluorescencia de Rayos-X, el filtrado fue analizado por espectrometría de emisión inductivamente acoplado a un plasma (ICP), detector infrarrojo no dispersivo y titulación termométrica. En las soluciones obtenidas se pudo observar una disolución ligera de la concentración de sílice durante la digestión al aumentar el tiempo de predesilicación de la bauxita. Este decrecimiento al ser correlacionado con la concentración de sílice presente en el sólido, confirma que la transformación de caolinita al producto de desilicación (DSP) influye en la solubilidad de la sílice durante la digestión, sin embargo está claro que la predesilicación prevendría la solubilidad de la sílice durante la digestión. Al eliminarse el carbonato de la solución conlleva a un consumo de alúmina y NaOH. En los experimentos realizados con metacaolín se observó una disolución más acelerada de sílice debido a que el metacaolín presenta una proporción de disolución mayor que la del caolín, por la deshidratación de la molécula lo cual lo hace más reactivo. Al caracterizar por difracción de Rayos X los sólidos obtenidos después de la predesilicación, estos mostraron como estructura principal gibbsita. Los espectros de difracción de Rayos X de los sólidos obtenidos después de la digestión presentaron picos característicos de estructura tipo hidroxisodalita.

INTRODUCCIÓN

EL ALUMINIO

El aluminio es el elemento metálico más abundante en la corteza terrestre, donde se encuentra combinado con oxígeno, flúor, sílice, etc., pero nunca en estado metálico. Es un metal moderno. Su mayor ventaja es su ligereza, pues pesa casi tres veces menos que el acero ordinario; sus propiedades intrínsecas, como su baja densidad, alta conductividad térmica y eléctrica, bajo punto de fusión, agradable aspecto, maleabilidad, buenas propiedades mecánicas cuando se usa aleado, son tan notables, que han hecho posible su introducción pujante en industrias diversas.

Dentro del ciclo vital del aluminio, éste se encuentra actualmente en la etapa de madurez, es decir su producción está estabilizada desde hace un par de décadas, aunque en la industria de la automoción su uso es cada vez mayor. Esta aparente contradicción se debe a que está siendo sustituido por nuevos materiales, como los polímeros o los materiales compuestos, en aplicaciones en las que hasta ahora se había utilizado el aluminio.

Los compuestos de aluminio forman el 8% de la corteza de la tierra y se encuentran presentes en la mayoría de las rocas, de la vegetación y de los animales. En estado natural se encuentra en muchos silicatos (feldespatos, plagioclasas y micas). Como metal se extrae del mineral conocido con el nombre de bauxita, por transformación primero en alúmina mediante el proceso Bayer y a continuación en aluminio mediante electrólisis (1 y 2).

LA BAUXITA

La principal fuente de aluminio es la bauxita, la cual se forma bajo condiciones favorables de temperatura, lluviosidad y composición de la roca madre,

en donde suceden reacciones químicas que disuelven y eliminan ciertos elementos, dejando finalmente como residuo una concentración de óxidos hidratados de aluminio. Las bauxitas constituyen la forma más rica de estos depósitos y fue descubierta en 1821 por el francés Pierre Berthier. Contienen hasta un 55% de óxido de aluminio [Al_2O_3 alúmina]; también existen algunos yacimientos lateríticos (que contienen porcentajes de hierro más elevados) poseen hasta un 35% de Al_2O_3 , por lo que no es rentable la producción de aluminio a partir de este tipo de yacimiento. La bauxita es un material duro, rojizo y parecido a la arcilla que está constituida por una mezcla de hidróxidos de aluminio: gibbsita [$\text{Al}(\text{OH})_3$], bohemita [$\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$], diásporo [$\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$] y otros minerales tales como, arcillas, sílice, cuarzo libre, hidróxidos y óxidos de hierro, rutilo, y otros.

Los depósitos de bauxita más importantes desde el punto de vista comercial son la gibbsita y la bohemita. La gibbsita se disuelve más fácilmente en soluciones de hidróxido de sodio (NaOH) que la bohemita, por lo que se la prefiere para la producción de óxido de aluminio (3-6).

La gibbsita o hidrargillita es, a menudo, el mineral predominante en la bauxita, de color blanco grisáceo, pardo, verdoso o rosado; cristaliza en el sistema monoclinico ($2/m$), presentándose como cristales tabulares, según (001) con caras adicionales, según (100) y (110), como se puede observar en la figura 1, mostrando una relación axial $a:b:c = 1,7043:1:1,917$, siendo $\beta = 94^\circ 34'$.

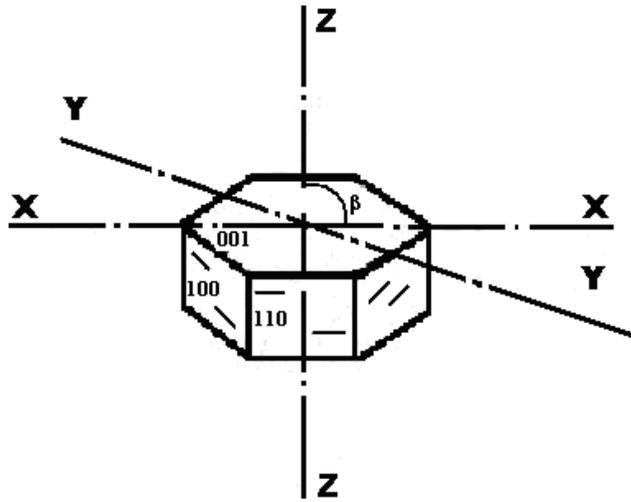


Figura 1. Cristal de gibbsita (2).

La estructura cristalina ideal está formada por capas octaédricas, en las que el aluminio ocupa el centro de los octaedros, unidos lateralmente por sus aristas, dando lugar a una celdilla octogonal (seudo-hexagonal) como se muestra en la figura 2.

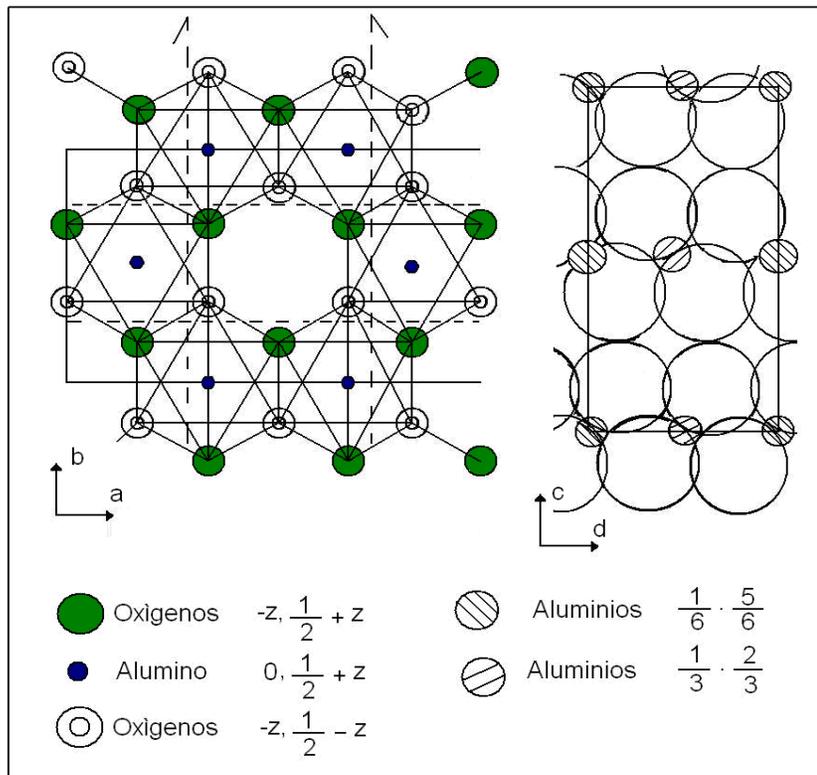


Figura 2. Estructura cristalina de la gibbsita (2).

Cada capa se compone de dos láminas de grupos OH, con los átomos de Al entre ambas. Generalmente, esta estructura ideal aparece distorsionada, debido a que los octaedros Al-O no son regulares, y presentan algunas aristas más largas, de manera que las sucesivas capas octaédricas están ligeramente desplazadas en la dirección del eje X, dando lugar a una celdilla monoclinica (2).

Los cristales de gibbsita se agrupan frecuentemente en agregados esferoidales o forman acumulaciones de varias partículas en una masa sólida que pueden ser radiales, estalactíticas o incrustaciones. Otras veces se presentan con carácter terroso, con mayor o menor grado de compacidad. Su densidad varía entre 2,37 y 2,42 g/cm³ mostrando frecuentemente una cierta presencia de óxido ferroso (Fe₂O₃) y otros cationes, que sustituyen al aluminio en la estructura. El contenido del aluminio en la gibbsita es cercano al 45%. En la bauxita también se encuentran ciertas impurezas comunes, tales como óxido de hierro, sílice y óxido de titanio (rutilo o anatasa). Una composición química típica de una bauxita es mostrada en la tabla 1 (3 y 7).

Tabla 1. Composición química de la bauxita.

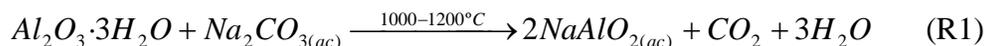
Compuesto	Cantidad en la bauxita (%)
Al ₂ O ₃	40-55
Fe ₂ O ₃	< 10
CaO	< 0,05
SiO _{2(Total)}	< 10
TiO ₂	1,1
CaCO ₃	4
Compuestos orgánicos	0,5-1
Azufre	< 0,6
P ₂ O ₅	0,6
V ₂ O ₅	0,1
H ₂ O de constitución	12-20

LA ALÚMINA

La alúmina es la materia prima base para la obtención de aluminio. Está formada por óxido de aluminio (Al₂O₃), que se obtiene de la bauxita en proporción 2

a 1 en peso, posee punto de fusión de 2050°C, aproximadamente, tiene múltiples usos en la industria no relacionada con el aluminio, debido a sus características moleculares al ser incombustible y no reaccionar con ningún elemento. En virtud de estas propiedades, constituye uno de los principales componentes de la sustancia utilizada en los extintores de incendios, así como en las pinturas, aumentando su capacidad de resistencia al fuego. La industria petrolera requiere de la alúmina como catalizador en sus procesos de refinación. La alúmina actúa como material aislante en la industria de la cerámica y como espesador en la fabricación de explosivos.

Anteriormente, la alúmina se producía por procedimiento de Le Chatelier (1869). Según dicho proceso, se mezclaba la bauxita con carbonato sódico y se sometía la mezcla a calcinación en un horno a 1000-1100°C, proceso pirogénico. Como producto de reacción se obtenía aluminato sódico, que se lixiviaba a 80°C, consiguiéndose una solución de aluminio de la que se precipitaba la alúmina por medio de dióxido de carbono (CO₂) procedente del horno. La base del proceso es:



El trihidrato filtrado se calcinaba a Al₂O₃ en un horno rotativo a alta temperatura, 1100-1200°C. El Na₂CO₃ se concentraba en los licores hasta que precipitaba la sal, que se reciclaba o vendía. El problema de este procedimiento es que no solo se obtiene aluminato sódico, sino también silicato y titanato, lo que produce impurificaciones del hidrato. Se precisaban medidas más o menos complejas para controlar esta contaminación (2 y 3).

PROCESO BAYER

Poco tiempo después de presentarse las patentes del proceso Hall-Hérault, proceso para la obtención del aluminio, en 1889, Karl Josef Bayer patenta el proceso de obtención de la alúmina, cuyas bases se mantienen en la actualidad, ya que hoy en

día sigue siendo el más económico en uso para la extracción de Al_2O_3 de las bauxitas. El proceso Bayer depende de la variación de la solubilidad del hidróxido de aluminio existente en la bauxita con una solución acuosa de NaOH a alta temperatura y de la insolubilidad de minerales remanentes. (2, 8-13).

En Venezuela la planta operadora de alúmina C.V.G.-Bauxilum, emplea el proceso Bayer para la extracción de la alúmina, el cual consiste, esencialmente, en la digestión de la bauxita procedente de los Pijigüaos, ubicado en la sección norte-occidental del escudo de Guayana en Venezuela, correspondiente al municipio Cedeño del Estado Bolívar. Éste yacimiento se considera comercialmente explotable y que, desde el punto de vista del contenido de alúmina, no presenta ningún problema ya que supera el 44% y cumple con las especificaciones de la planta procesadora, de la misma forma que el cuarzo, óxido de titanio y óxido de hierro están dentro de los límites establecidos por este tipo de material. La bauxita de los Pijigüaos se digesta en una solución de NaOH a una temperatura alrededor de 140°C y presión de 4 atm, respecto a la presión atmosférica. El residuo insoluble es separado por un proceso de decantación y filtración. La solución con alto contenido en aluminato de sodio (NaAlO_2) y libre de contaminantes es enviada al área de precipitación, en donde se le agregan cristales de hidróxido de aluminio, generalmente, fino y en cantidad controlada para conseguir, de esta manera el tamaño de partícula de tenor industrial deseado. Después, el NaAlO_2 lavado se somete a secado y calcinación y así, se obtiene el producto final, la alúmina, con apariencia de un polvo blanco (2, 4, 9, 11-13).

El proceso Bayer comprende tres grandes áreas en la operadora de alúmina C.V.G.-Bauxilum; el área de Manejo de Materiales, Lado Rojo y Lado Blanco, que a su vez se subdividen en otras áreas. Las diferentes operaciones y etapas que se llevan a cabo durante el proceso Bayer para la producción de alúmina se presentan esquematizadas en la figura 3.

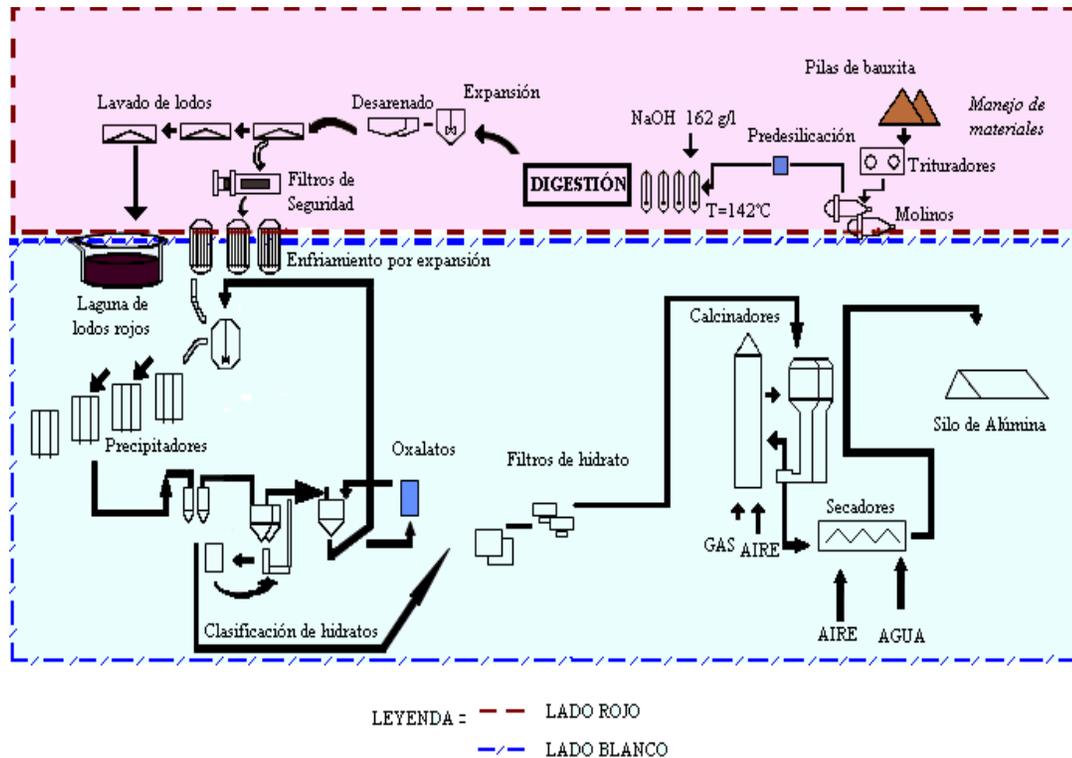


Figura 3. Esquema del proceso Bayer empleado en C.V.G.-Bauxilum.

Área de manejo de materiales

El área de manejo de materiales está conformada por los equipos que permiten el manejo de la bauxita y NaOH y la transportación del producto final hacia las diferentes empresas para continuar con el proceso Hall-Hérault. El área de manejo de materiales también cuenta con unidades para el apilado y recuperación de la bauxita y con silos para el almacenamiento de la alúmina.

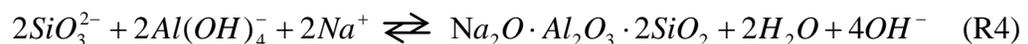
Lado rojo

El lado rojo se encarga básicamente de la reducción del tamaño de las partículas de mineral, la extracción de la alúmina contenida en la bauxita y la separación de las impurezas que acompañan a la alúmina, el cual está constituido por las siguientes áreas: trituración y molienda, predesilicación, digestión, desarenado, separación y

lavado de lodo rojo, caustificación de carbonatos, preparación de lechada de cal y filtración de seguridad.

El proceso comienza en el área de reducción del tamaño, compuesta de cinco trituradores y cinco molinos de barras y bolas, donde se ajusta a un tamaño específico de partícula (80% menor a 0,3 mm). Aquí se prepara la materia prima, agregándole cal viva con el fin de reciclar el NaOH al final del proceso, controlando las impurezas (carbonatos) presentes en ella (14).

Seguidamente la suspensión de bauxita molida es conducida a la etapa de predesilicación, con el propósito de eliminar la sílice reactiva a fin de obtener un material final dentro de las especificaciones requeridas, antes del proceso de digestión. Para lograr esto, ésta área se encuentra conformada por cuatro tanques predesilicadores en serie y bombas de transferencia para controlar los niveles de sílice (SiO_2). El proceso de predesilicación consiste en incrementar la temperatura del lodo o pulpa de bauxita a 100°C , manteniéndola durante 8 horas, al tiempo que se agita el material para que ocurran las reacciones mostradas a continuación (8):



Posteriormente, en la sección de digestión de la planta, la mezcla proveniente del área de predesilicación antes de entrar en el primer tanque en servicio de una serie de 4 tanques, es atacada por una solución de NaOH a una temperatura alrededor de los 162°C , que disuelve algunos de los compuestos químicos presentes en ella, principalmente la alúmina, formando soluciones de NaAlO_2 , mientras que otros compuestos permanecen en fase sólida. Debido a que la reacción de disolución de la alúmina es endotérmica, es necesario inyectar al proceso vapor vivo a temperatura de 225°C y presión de 9 atm, para que se establezcan las condiciones necesarias y ocurra la misma a 140°C . Los digestores están bien dimensionados para permitir el mayor

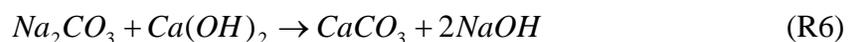
tiempo de permanencia y así mejorar el proceso de desilicación. La reacción general que ocurre durante la digestión es (13):



El flujo producido, formado por aluminato de sodio y partículas sólidas es bombeado a la fase de desarenado en donde los hidrociclones son usados para la separación de las partículas sólidas en la suspensión (slurry) mayores a 0,1 mm las cuales son denominadas “arena”. La suspensión desarenada es alimentada a los tanques espesadores, llevándose a cabo la separación del lodo rojo por medio de un procedimiento de sedimentación. Adicionalmente se añade floculante sintético (polímero), en varios puntos para incrementar la velocidad de asentamiento. El lodo rojo se envía a las lagunas de almacenamiento como materia de desecho. La solución libre de contaminantes (solución madre) rebosa en la parte superior del tanque para ser enviado al área de filtración de seguridad.

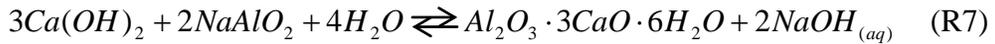
La etapa de la lechada de cal tiene la función de apagar la cal viva (CaO) y producir una lechada de hidróxido de calcio [Ca(OH)₂] que se utiliza en la separación y lavado de lodos, en la caustificación de carbonatos y la filtración de seguridad.

En el área de caustificación de carbonatos se controlan los niveles de contaminación de la solución del proceso a través del carbonato de sodio (Na₂CO₃), convirtiéndolo a CaCO₃ el cual se elimina del proceso. La caustificación de Carbonatos, se obtiene mediante la adición controlada de lechada de cal, mediante la reacción:



La solución clarificada (solución madre) se procesa en filtros de presión denominados "Kelly" que suministran una mayor área de filtración y retienen los sólidos y cualquier partícula extraña que no haya podido depositarse en los tanques espesadores de la etapa de clarificación, constituyendo así un factor de contaminación del producto. Para que estos filtros cumplan con su ciclo normal de operación se utiliza un coadyudante para la filtración (aluminato tricálcico, TCA) cuya función es

la de evitar el taponamiento, en un tiempo muy corto, de los poros del medio filtrante. La reacción de formación del TCA es:



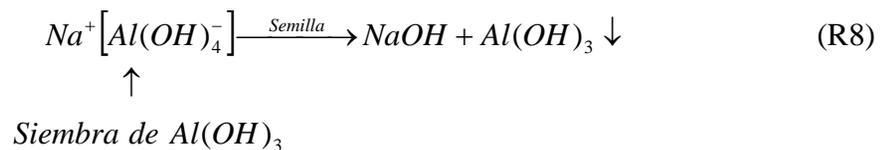
Posteriormente la solución pasa al lado blanco en donde se manejan las suspensiones ricas en aluminato y se obtiene la alúmina.

Lado blanco

Este lado básicamente se encarga de la disminución de la temperatura y la concentración de NaOH para así precipitar el hidrato de alúmina que luego es calcinado para obtener la alúmina de alto grado metalúrgico. El lado blanco está compuesto por las siguientes áreas: enfriamiento por expansión, precipitación, clasificación de hidrato, filtración de producto, calcinación y oxalatos.

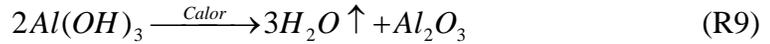
En este lado llega la suspensión de aluminato de sodio después de haberse filtrado, la cual pasa a una fase de enfriamiento por expansión que opera la reducción de la temperatura de la solución madre al valor requerido para el proceso de precipitación de alúmina.

La precipitación del hidrato es promovida por la adición de semillas de trihidrato de aluminio, las cuales van a actuar como nucleadores y fomentadores del crecimiento de las partículas de $Al(OH)_3$.



La clasificación del hidrato se realiza por rangos de tamaño de partículas de trihidróxido de aluminio, conocido como hidrato, producto que se utiliza para calcinar semilla fina y semilla gruesa.

En las de filtración y calcinación se convierte el $Al(OH)_3$ en alúmina grado metalúrgico, con máxima reducción de sodio soluble asociado al hidrato. La reacción de calcinación es la siguiente:



La calidad de la alúmina depende de la etapa de calcinación, la cual está condicionada, esencialmente, por un rango de temperatura de 1100 a 1200°C para obtener un producto de calidad industrial, ya que debe contener una proporción baja de partículas finas (menores del 10% > 45 μm) (4, 11, 12, 15-20).

IMPORTANCIA DEL ÁREA DE DIGESTIÓN

El área de digestión tiene como objetivo disolver la mayor cantidad posible de alúmina trihidratada ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$) contenida en la bauxita utilizando NaOH. La digestión en el proceso Bayer es la etapa más importante en la producción de alúmina que juega un papel fundamental en la eficacia del ciclo, productividad y consumo de energía del sistema de la producción entera, por lo tanto, el diseño de éste sistema tiene que satisfacer todos los requisitos tecnológicos para la digestión de la bauxita. En la figura 4 se puede observar el diagrama de la etapa de digestión, así como la disposición de los equipos para el aprovechamiento energético.

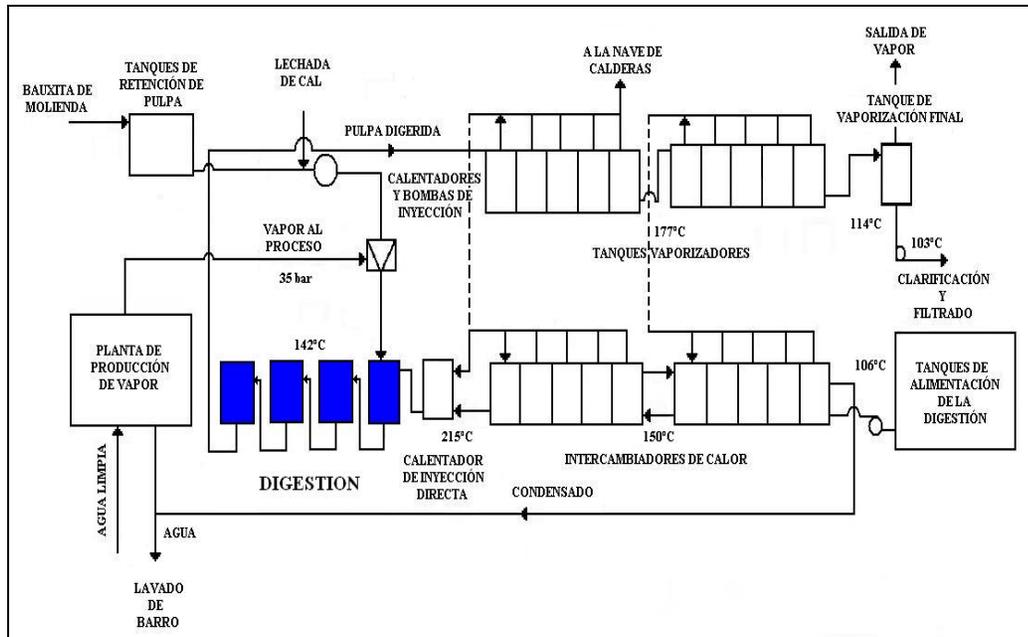


Figura 4. Digestión de la bauxita y operaciones de intercambio de calor (2).

El proceso de digestión debe ser tal que garantice una adecuada disolución de la alúmina, pero también debe promover una completa desilicación de la solución, es decir, precipitación de la sílice, el cual es un parámetro de vital importancia para el control de calidad del material bauxítico (4, 8 y 21).

Las reacciones de digestión que suceden a altas presiones y temperatura son:



Las reacciones (10) y (11) dan como resultado aluminato de sodio ($NaAlO_2$) a partir de la gibbsita y la bohemita respectivamente. Estas reacciones de disolución son endotérmicas, por lo que se requieren calor para mantener la temperatura de reacción. El $NaAlO_2$ es favorecido por el incremento de temperatura y concentración de $NaOH$, el equilibrio se alcanza cuando ya no es posible disolver más hidrato de alúmina (hidróxido de aluminio) y la solubilidad de ellos es función de la temperatura y de las concentraciones de $NaOH$ y alúmina (8 y 19).

La reducción del contenido de sílice en la solución Bayer es una de las mayores preocupaciones de las plantas operadoras de alúmina. Los minerales silíceos presentes en las bauxitas tropicales están en dos fases mineralógicas, sílice combinada y sílice libre. Se considera sílice combinada a toda aquella que se encuentra unida o mezclada dentro de una estructura mineral con otras especies y presenta características reactivas, tal es el caso de la caolinita [$Al_2Si_2O_5(OH)_4$], anortita ($CaAl_2Si_2O_8$), albita ($NaAlSi_3O_8$) o también, alofános (aluminosilicatos amorfos). Por otra parte se considera como sílice libre aquella que se encuentra sola o formando una especie de mineral como tal, es prácticamente insoluble, por ejemplo el cuarzo (SiO_2) y otras variedades de sílice, ésta se forma a bajas temperaturas y es común que en sedimentos aparezca como ópalo y otras variedades amorfas (4, 5, 9, 15, 21 y 22).

La caolinita, que es usualmente la fuente predominante de sílice en la bauxita, se disuelve rápidamente bajo los efectos de temperatura de predesilicación y

digestión. Una vez que un cierto nivel de sílice es alcanzado en la solución, ésta reacciona con la alúmina y el hidróxido para formar un ortosilicato de aluminio y sodio, es decir un producto insoluble de desilicación (DSP).

El DSP es un aluminosilicato de sodio producto del proceso Bayer, que típicamente tiene estructura de tipo sodalita bajo las condiciones del proceso de baja temperatura (< 150°C). El DSP puede incorporar iones de la solución en su estructura parecida a una jaula, y forma una parte importante de la estrategia para remover impurezas de aniones como carbonatos, cloruros y sulfatos de la solución Bayer. La formación del DSP, sin embargo, también significa una pérdida de hidróxido de sodio de la solución.

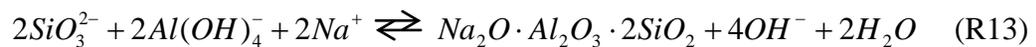
Todas las plantas hoy en día adoptan el proceso de desilicación en conjunto con el proceso de digestión de la bauxita, utilizando elevadas temperaturas para garantizar la calidad del producto y prevenir la deposición en los equipos.

El principio del proceso de desilicación describe que cuando una fuente de sílice es introducida en la solución Bayer, la evolución de la sílice en la solución depende de la cinética de dos reacciones principales: la solubilidad de la sílice reactiva y la precipitación de DSP.

La disolución de la sílice reactiva con la formación de aluminato de sodio procede a través de la reacción:



La precipitación en forma de DSP con pérdida de óxido de sodio y alúmina ocurre así:



En la primera de estas reacciones, la disolución de caolinita es rápida, lo cual es promovido, principalmente, por una concentración alta de NaOH y alta temperatura. El grado de cristalinidad o naturaleza de la caolinita ha sido reportado como factor que influye en el porcentaje de disolución de la sílice, mientras que factores tales

como la concentración de alúmina y sílice, que tienden a limitar la disolución de caolín, son reportados como insignificantes comparados con el anterior.

La segunda reacción, la formación del DSP, es lenta por ausencia de la semilla de cristalización. Es por esta razón que el tiempo de residencia en los digestores debe garantizar la máxima formación posible de DSP, ya que la reacción de precipitación es autocatalítica (presencia de DSP acelera la reacción) porque depende del área disponible para la deposición. La existencia de poca sílice reactiva en la bauxita, lejos de favorecer la desilicación, la retarda, porque necesita de mayor tiempo de residencia para que se forme semilla suficiente (9, 10, 12, 21-26).

Por transformación de la mayoría del caolín inestable a fases más estables de DSP antes de la digestión, el proceso de predesilicación limita la solubilidad de sílice durante la digestión y por lo tanto, el nivel de sílice en la solución de aluminato. La eficiencia de dicho proceso es, sin embargo, limitada y el nivel de sílice puede, a veces, tener una concentración inaceptable, causando problemas en la calidad de la alúmina, escala alta en evaporación y consumir la solución de hidróxido y alúmina en los intercambiadores de calor (10 y 22).

El objetivo general de este estudio es evaluar el efecto de las condiciones de predesilicación y digestión sobre el nivel de sílice usando bauxita de los Pijigüaos durante el proceso Bayer, modificando variables como el tiempo de residencia y la cantidad de sílice reactiva, esto con la finalidad de establecer los efectos de dichos cambios sobre la desilicación de la solución y observar si se puede prevenir de alguna manera las pérdidas en la calidad de alúmina y dinero en la deposición de equipos para la empresa C.V.G.- Bauxilum.

METODOLOGÍA

CARACTERIZACIÓN DE LA BAUXITA

La bauxita proveniente de Los Pijiguaos, se molió en un molino de discos, a tamaño inferior a 300 μm . La bauxita ya molida fue analizada por espectrometría de fluorescencia de Rayos-X, en un equipo marca Philips, modelo PW 2400 y por difracción de Rayos-X, en un equipo marca Philips, modelo 1830; con estos estudios se conoció la composición química de la bauxita, así mismo se evaluó el porcentaje en alúmina disponible y sílice reactiva.

ALÚMINA DISPONIBLE EN LA BAUXITA

Se pesaron entre 5,50 y 6,00 g de bauxita, se transfirió al vaso de teflón (bomba Parr Perkin-Elmer). Se añadió 50 ml de NaOH 2,5 mol l^{-1} , se le colocó un agitador magnético y se cerró la bomba herméticamente. Se colocó la bomba en una plancha de calentamiento con agitación por un tiempo de 20 minutos, a una temperatura de 140°C. Una vez finalizados los 20 min, se retiró la bomba de la plancha y se dejó enfriar a temperatura ambiente. Posteriormente se transfirió todo el contenido a un matraz volumétrico de 500 ml y se aforó con agua destilada. Aproximadamente, 50 ml de esta solución se filtró por gravedad utilizando papel de filtro Whatman N° 40. Del filtrado anterior se tomaron 5 ml y se agregaron en un beaker de 400 ml. Se acidificó el medio añadiendo ácido clorhídrico (HCl) 6 mol l^{-1} hasta que se disolvió el precipitado blanco formado. A continuación, se agregaron 15 ml de ácido ciclohexanodiaminatetraacético (CDTA) 0,05 mol l^{-1} , estandarizado y se llevó hasta 200 ml con agua destilada. Con ayuda de un pH-metro, se ajustó el pH a 5,5 con hexametilentetramina 3 mol l^{-1} , al alcanzar este pH se agregaron 15 gotas de naranja de xilenol como indicador y se tituló con sulfato de zinc (ZnSO_4) 0,02 mol l^{-1}

hasta que se observó el viraje de amarillo a rosado persistente, se anotó el volumen gastado y se calculó el porcentaje de alúmina disponible.

SÍLICE REACTIVA EN LA BAUXITA

Para calcular la sílice reactiva se pesaron 0,25 g de bauxita, se transfirió a un envase de teflón, se introdujo una barra de agitación magnética y se adicionaron 20 ml de ácido ortofosfórico (H_3PO_4) concentrado. El envase se tapó con un vidrio de reloj y se colocó sobre una plancha de calentamiento que se encontraba a una temperatura aproximadamente de $160^\circ C$ y se mantuvo con agitación continua durante un tiempo de 25 min. Posteriormente se retiró el envase de la plancha con cuidado y se dejó enfriar a temperatura ambiente. Una vez fría la solución digestada, se transfirió a un balón de 250 ml, lavando bien las paredes internas del envase de teflón con agua destilada con el fin de arrastrar todo el residuo y se enrasó con agua destilada. Esta solución se filtró por gravedad utilizando papel de filtro Whatman N° 40. El filtrado se recogió en un vial y se analizó por ICP, en un equipo marca Spectro, modelo Spectro Flame, para obtener el porcentaje en sílice reactiva.

ENSAYOS DE PREDESILICACIÓN

La predesilicación se llevó a cabo utilizando un autoclave marca Buchiglasuster de 4 litros de capacidad, en donde se colocó la masa de bauxita a la relación molar cáustica requerida, la cual es la proporción entre las concentraciones del óxido de sodio (Na_2O) y del óxido de aluminio (Al_2O_3), multiplicado por 1,645, el cual es un factor de correlación entre las masas moleculares relativas Al_2O_3/Na_2O , por lo tanto es un valor fijo. La relación molar cáustica está definida por la siguiente ecuación:

$$FMC = \frac{C_{Na_2O}}{C_{Al_2O_3}} \times 1,645, \quad (1)$$

donde,

FMC= relación molar cáustica

C_{Na_2O} = Concentración de Na_2O

$C_{Al_2O_3}$ = Concentración de Al_2O_3

La masa de bauxita se calculó usando la siguiente ecuación:

$$m_{bauxita} = \frac{V_{LAD} \times C_{Na_2O} \times 1,645 \times 100 \times \left(\frac{1}{FMC_{SDI}} - \frac{1}{FMC_{LAD}} \right)}{\% Al_2O_3_{(dis)} + \left(\% SiO_{2(rea)} \times \frac{Na_2O}{SiO_2} \times \frac{1,645}{FMC_{SDI}} \right)}, \quad (2)$$

donde,

V_{LAD} = Volumen de la solución a digerir.

C_{Na_2O} = Concentración de óxido de sodio (Na_2O) en g/l en la solución a digerir.

FMC_{SDI} = Relación molar cáustica de la suspensión de digestión.

FMC_{LAD} = Relación molar cáustica de la solución a digerir.

$\% Al_2O_3_{(dis)}$ = Porcentaje de alúmina disponible en la bauxita.

$\% SiO_{2(rea)}$ = Porcentaje de sílice reactiva en la bauxita.

Una vez que se colocó la masa de bauxita en el autoclave (Apéndice A), se le agregó una solución con alta concentración de hidróxido de sodio, este volumen de suspensión (V_s) es necesario para las condiciones de prueba y se calculó de la siguiente manera:

$$V_s = \frac{m_{bauxita}}{d_{solidos}}, \quad (3)$$

donde,

$m_{bauxita}$ = Masa de bauxita que se utilizó en el autoclave

$d_{solidos}$ = Densidad de sólidos, expresada en g/l de sólidos en la solución

Conocido el V_s , se calculó el volumen de solución a utilizar en la fase de predesilicación, para ello se empleó la siguiente ecuación:

$$V_{LAD \text{ predesilicaci3n}} = V_S - V_{bauxita} , \quad (4)$$

$$V_{bauxita} = \frac{m_{bauxita}}{d_{bauxita} \times 1000} , \quad (5)$$

donde,

$V_{bauxita}$ = Volumen de bauxita

$d_{bauxita}$ = Densidad características de la bauxita a utilizar

El $V_{LAD \text{ predesilicaci3n}}$ medido se agregó en el autoclave, se sellaron todas las llaves y salidas, para evitar fugas de presión; se ajustaron las revoluciones del agitador a 250 rpm y se comenzó la agitación. Se abrieron las llaves del autoclave para hacer circular el aceite, el cual estaba precalentado a 102°C, comenzando de esta manera la predesilicaci3n a distintos tiempos de residencia (2, 4, 6 y 8 h).

Una vez terminada la predesilicaci3n, se abrieron las válvulas de control de presión, liberándose la presión interna, luego se abrió la válvula de descarga del autoclave, se recogió la soluci3n predesilicada y se filtró en un kitasato de 4 l. Esta soluci3n madre se colocó en un embase y el autoclave se lavó con un volumen suficiente de soluci3n diluida de NaOH y luego con agua, se recogieron los lavados en el envase que contenía los sólidos filtrados anteriormente.

De la soluci3n madre, se tomó 1 ml y se agregó en un matraz volumétrico de 250 ml y se enrazó con agua destilada. Luego a la soluci3n madre se le hizo un análisis por ICP para conocer las concentraciones en g/l de sílice reactiva y sodio total en la soluci3n. La concentraci3n de carbonato de sodio (Na_2CO_3) se conoció analizando esta misma soluci3n mediante un detector infrarrojo no dispersivo, marca Termar Dormán, modelo Phoenix 8000.

Igualmente, de la soluci3n madre, se tomó 1 ml y se agregó en un matraz volumétrico de 50 ml, se le agregaron 5 ml de HCl 12 mol l⁻¹, se enrazó con agua destilada y se analizó por ICP, para determinar la concentraci3n de óxido de calcio presente en la soluci3n. La concentraci3n de sodio asociado al hidróxido se analizó por titulaci3n termométrica, tomándose 1 ml de la soluci3n madre, la cual se diluyó

con 1 ml de agua destilada. Esta solución fue analizada en un termotitulado, marca Wesseling, modelo MARK-I, se le agregaron 10 ml de de tartrato de potasio [KOOOC(CHOH)₂COOH] 3,3 mol l⁻¹, para enmascarar el aluminio y se tituló la solución con HCl 1,28 mol l⁻¹, de esta manera se obtuvo la concentración de Na₂O. Terminada la titulación se agregaron 10 ml de fluoruro de potasio (KF) 10,6 mol l⁻¹, desenmascarando el aluminio obteniéndose la concentración del Al₂O₃ y la fracción molar cáustica.

El sólido obtenido se dejó secar en una estufa a 120°C, hasta que liberó toda la humedad contenida. Posteriormente, fueron molidos en un mortero hasta 300 µm, aproximadamente y analizados por espectrometría de fluorescencia de Rayos X, y por difracción de Rayos X, para determinar las concentraciones de sílice, sodio, alúmina, la composición química del DSP y de los sólidos que se formaron durante la predesilicación.

ENSAYOS DE DIGESTIÓN

Una vez finalizada la predesilicación a los distintos tiempos de residencia establecidos, se llevó a cabo la digestión de la solución. Se precalentó el aceite para la digestión a 142°C, manteniendo la agitación constante en 250 rpm. El volumen de la solución de digestión se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$V_{LAD} = V_{Total} - V_{LAP}, \quad (6)$$

donde,

V_{Total} = Volumen de LAD utilizado en el cálculo de la carga de bauxita

V_{LAP} = Volumen de la solución cargado para la predesilicación

Una vez finalizada la predesilicación, se adicionó el volumen de licor, (V_{LAD}), para digestión, iniciándose la digestión por un tiempo de 1 hora. Una vez transcurrida la hora se dejó enfriar la suspensión hasta 80°C aproximadamente. Se filtró la solución en un kitasato, la solución madre que se obtuvo se colocó en un envase, luego se lavó el autoclave; se recogieron los lavados en el envase que contenía los

sólidos filtrados anteriormente. Para los análisis de la solución madre y de los sólidos, se efectuó el mismo procedimiento que se realizó para analizar la solución y el sólido obtenidos en la predesilicación.

ENSAYOS CON CAOLÍN Y META-CAOLÍN

La bauxita empleada anteriormente también fue utilizada para los experimentos con caolín y metacaolín. Se adicionaron 45 g de caolín a la masa de bauxita a la fracción molar requerida y se homogenizó la mezcla; luego se colocó la mezcla en el autoclave a las mismas condiciones que el experimento anterior. Se agregó en el autoclave el volumen de la solución a predesilicar, se sellaron todas las llaves y salidas, para evitar fugas de presión, luego se ajustaron las revoluciones del agitador a 250 rpm y se comenzó la agitación; se hizo circular el aceite precalentado a 102°C y se realizó la predesilicación de la mezcla de bauxita y caolín a distintos tiempos de residencia.

Una vez terminada la predesilicación, se abrieron las válvulas de control de presión y se liberó la presión interna, luego se abrió la válvula de descarga del autoclave y se recogió la solución predesilicada filtrándose en un kitasato. Esta solución madre se colocó en un envase y se lavó el autoclave. Se recogieron los lavados en el envase que contenía los sólidos filtrados anteriormente. La solución y los sólidos se analizaron por ICP, termotitulador, difracción y fluorescencia de Rayos X.

Posteriormente se llevó a cabo la digestión de la mezcla. Se realizó el mismo procedimiento de predesilicación, una vez finalizada esta, se aumentó la temperatura del aceite hasta 142°C y se adicionó el V_{LAD} , para digestión, iniciándose la digestión por un tiempo de 1 h. Una vez transcurrida la hora, se dejó enfriar la suspensión hasta 80°C aproximadamente. Se filtró la suspensión en un kitasato. Para los análisis de la solución obtenida y de los sólidos, se efectuó el mismo procedimiento que se realizó para analizar la solución y el sólido obtenido en la predesilicación.

El mismo procedimiento empleado para los experimentos con caolín fue realizado para observar los efectos en la evolución de la sílice utilizando metacaolín.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CARACTERIZACIÓN DE LA BAUXITA

En la tabla 2, se muestra el análisis realizado a la bauxita por fluorescencia de Rayos X, en donde podemos observar las diferentes concentraciones de los compuestos presentes en ella. Tanto la concentración de Al_2O_3 como la de SiO_2 están dentro de los parámetros permitidos para trabajar la bauxita, $> 44\%$ y $< 10\%$ respectivamente, al igual que los demás minerales.

Tabla 2. Análisis por fluorescencia de Rayos-X de la bauxita de Los Pijiguaos.

Compuesto	Cantidad (%)
Fe_2O_3	8,50
TiO_2	1,10
$\text{SiO}_{2(\text{T})}$	9,20
$\text{SiO}_{2(\text{rea})}$	1,54
$\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{T})}$	49,19
$\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{dis})}$	45,50

CONCENTRACIÓN DE SÍLICE, SODIO, CALCIO Y CARBONATOS EN LA SOLUCIÓN

Sílice

El control en la concentración de sílice en la solución Bayer es crítico para prevenir trazas (láminas) o pérdidas en la calidad de la alúmina. La sílice principalmente viene de la bauxita, pero pequeñas cantidades también vienen del proceso de molienda.

En la figura 5, se puede observar la variación de la concentración de sílice en la solución, para los experimentos de predesilicación y de digestión, con el tiempo de residencia. La tendencia observada para ambas curvas, es que a mayor tiempo de

residencia de predesilicaci3n, la concentraci3n de s3lice en la soluci3n disminuye, debido a que se va formando una cantidad suficiente de DSP. Este proceso es importante debido a que la reacci3n de precipitaci3n del DSP es autocatal3tica es decir, presencia de DSP acelera la reacci3n; a medida que se forma m3s s3lido durante la predesilicaci3n, se favorece la precipitaci3n de s3lice en la digesti3n ya que acelera la desilicaci3n obteni3ndose valores de s3lice adecuados en la soluci3n. Todos los compuestos de la bauxita predesilicada son una fuente potencial de la solubilidad de la s3lice durante la digesti3n, en donde la caolinita presente en la bauxita se disuelve r3pidamente bajo los efectos de temperatura y concentraci3n de NaOH, disminuyendo la concentraci3n de s3lice en la digesti3n.

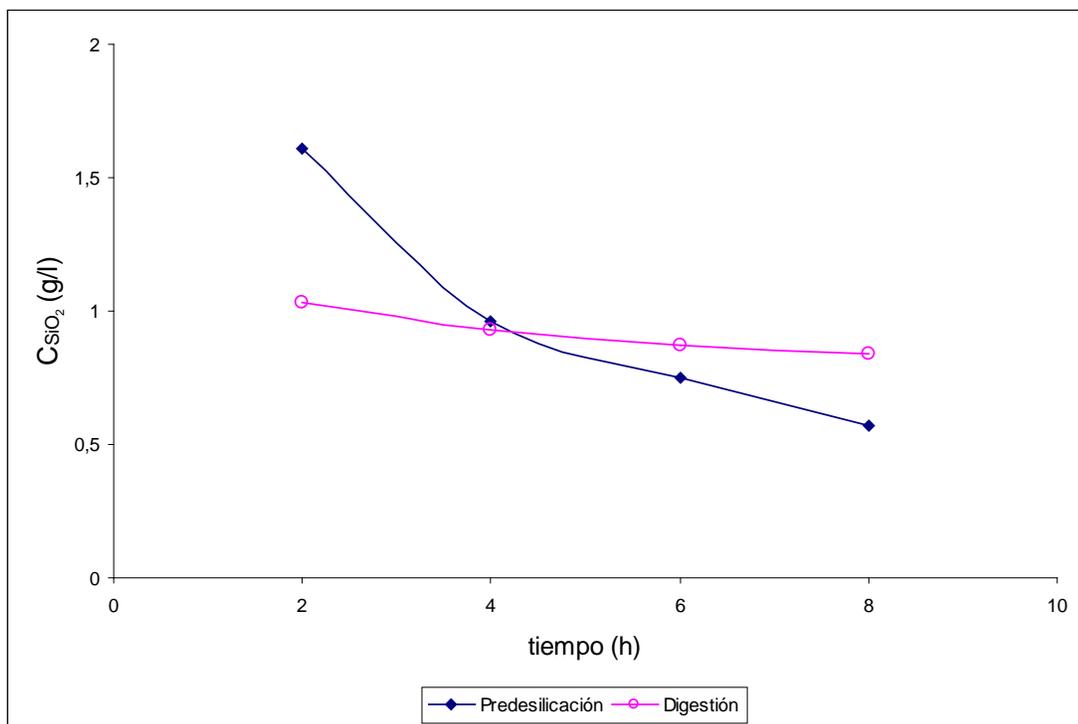


Figura 5. Evoluci3n de la concentraci3n de s3lice en la soluci3n.

Se ha demostrado (21 y 27) que las fases principales de la bauxita inicial que son m3s susceptibles a disolverse en condiciones de temperaturas < 150°C, son la caolinita y la halloysita [Al₂Si₂O₅(OH)₄·2H₂O]. Estos dos compuestos se disolver3an completamente durante la predesilicaci3n con tal que se favorezca la cin3tica de

desilicación. Otras especies conocidas como la moscovita $[KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH,F)_2]$ o la chamosita $[(Fe^{2+},Mg,Fe^{3+})_5Al(Si_3Al)O_{10}(OH,O)_8]$ están a veces presentes en la bauxita, pero es poco probablemente que se disuelvan bajo temperatura de digestión de 150°C. El cuarzo, que es con la caolinita la fuente más abundante de sílice encontrada en la bauxita, no se disuelve en temperaturas < 180°C.

Varios investigadores (28-30) afirman que la sílice aumenta el porcentaje de aglomeración de la alúmina, debido a la formación de una fase inter-granular vítrea. Esta fase también disminuye la resistencia a la corrosión del aluminio.

Sodio

Numerosos estudios (21 y 31) han demostrado que la presencia de pequeñas cantidades de impurezas influye en la microestructura y en las propiedades de la alúmina. Estas impurezas pueden venir de la bauxita inicial, de la solución de NaOH o del proceso en sí.

En las figuras 6 y 7 se examina la variación de la concentración del sodio, para el NaOH (figura 6) y el sodio total (Na_2O) (figura 7), presente en la solución. Durante el tiempo de reacción de predesilicación ocurre la disolución de impurezas presentes en la bauxita que contienen sodio, NaCl, Na_2CO_3 y Na_2SO_4 , son algunas de las impurezas presentes en la solución, por lo cual aumenta progresivamente su concentración con el tiempo de reacción.

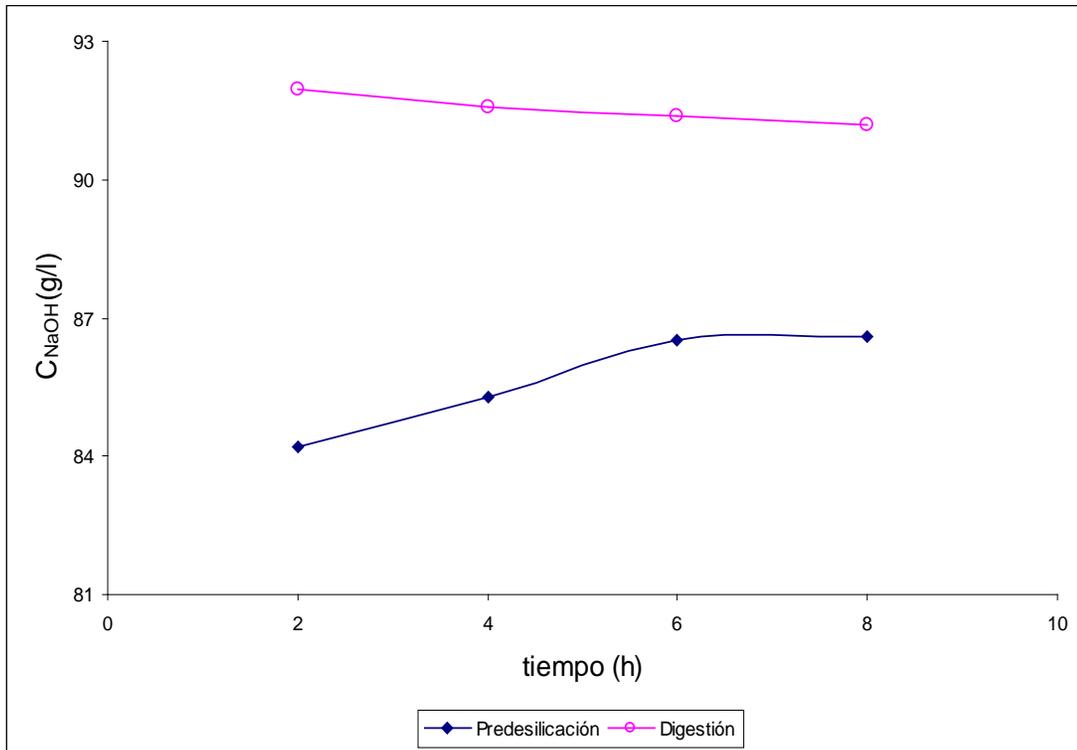


Figura 6. Evolución en la concentración de hidróxido de sodio en la solución.

No obstante, a la temperatura de digestión la concentración de sodio disminuye con el tiempo de residencia, debido a que éste reacciona con la sílice y la alúmina presente en la bauxita formando soluciones de NaAlO_2 y precipitando la sílice como aluminosilicato de sodio (DSP), causando de esta manera el consumo de sodio en la solución.

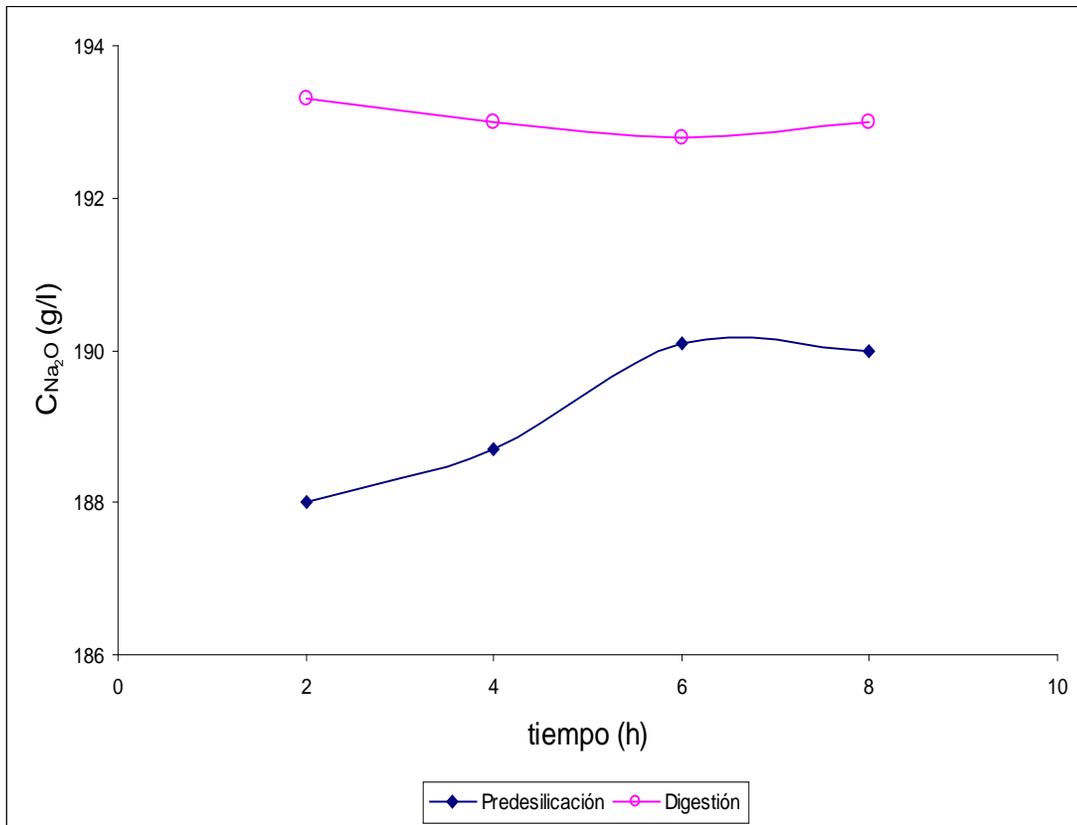


Figura 7. Evolución de la concentración de sodio total en la solución.

También se ha demostrado (15) que durante el proceso Bayer el dióxido de carbono es absorbido fácilmente del aire en la solución y forma carbonato cuando reacciona con el hidróxido. Esta reacción, afecta desfavorablemente la concentración de hidróxido en la solución, causando una disminución en la misma.

Se han realizado pocos estudios acerca de la influencia del óxido de sodio (Na_2O) sobre la solución Bayer. Un estudio realizado (22) señaló que el Na_2O reduce ligeramente la velocidad del crecimiento de grano en la alúmina, pero aumenta la densidad de este grano.

Calcio

El óxido de calcio (CaO) proviene principalmente de la bauxita y puede formar hidroxianhidrido a la temperatura de pre-desilicación (~100°C) y reacciona rápidamente con el TiO_2 en la bauxita a altas temperaturas; como resultado, se forma el titanato de calcio o hidroxititanato de calcio. En la figura 8 se muestra la variación de la concentración de CaO para los experimentos de pre-desilicación y digestión, la concentración de óxido de calcio en la solución es muy baja (0,003 g/l) debido a que no se empleó cal en los experimentos realizados en el laboratorio como se realiza en el proceso Bayer, por lo que su variación en la solución es casi indetectable,

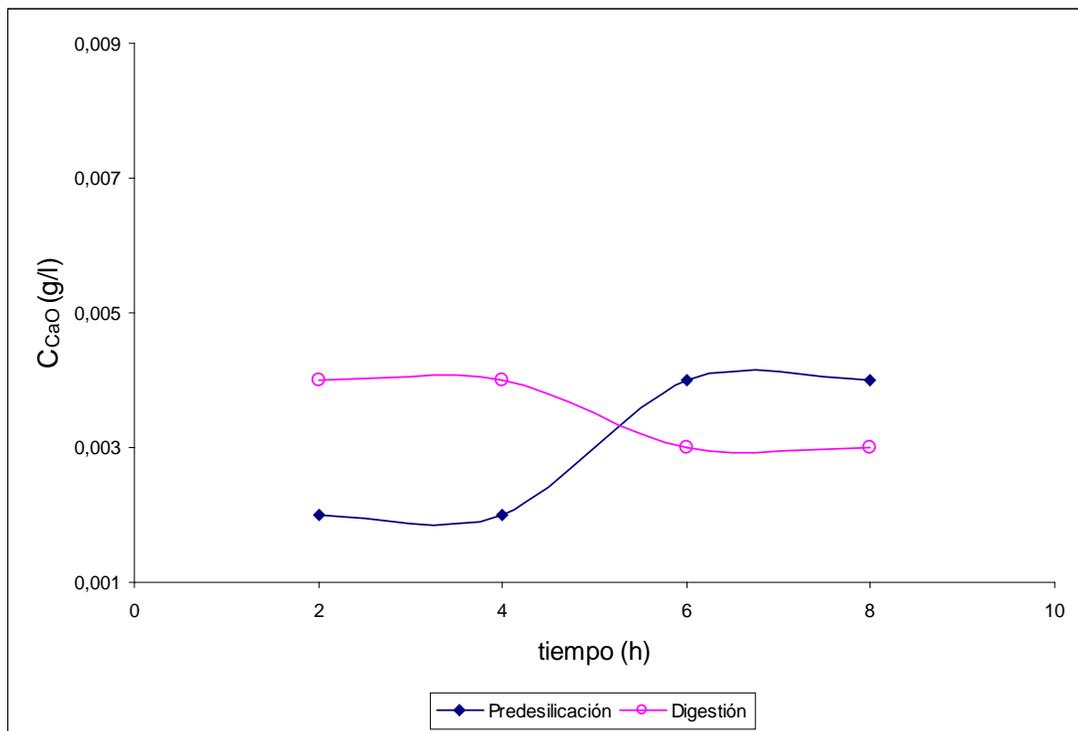


Figura 8. Evolución de la concentración de calcio en la solución

Algunos autores apoyan la hipótesis que sólo la presencia conjunta de CaO y SiO_2 es responsable del crecimiento de grano anormal (32 y 33). También se ha comprobado que las altas temperaturas de digestión disuelven tanto la sílice, como algo de hierro y titanio, los cuales reaccionan para formar una variedad de sólidos

insolubles. Esta reacción puede consumir una cantidad valiosa de alúmina, hidróxido, o producir divergencia en los niveles de impureza de la alúmina inorgánica, por lo que, generalmente, el calcio, en forma de cal, es adicionado en esta reacción por una razón u otra, es decir, para facilitar la eliminación de impurezas, evitar la pérdida de alúmina, etc., (10).

Carbonato

Una variedad de impurezas en forma de aniones diferentes, incluyendo CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, están presentes en la solución de NaOH . Estos aniones se acumulan de varias fuentes diferentes, como impurezas provenientes de la mena, de la cal, de sustancias químicas usadas para limpiar los tubos y de la oxidación aérea del material húmico, para dar especies a base de carbón como oxalatos, formatos y carbonatos, siendo este último el que se encuentra en mayor concentración.

En la figura 9, se presenta la variación de la concentración del Na_2CO_3 con el tiempo de residencia.

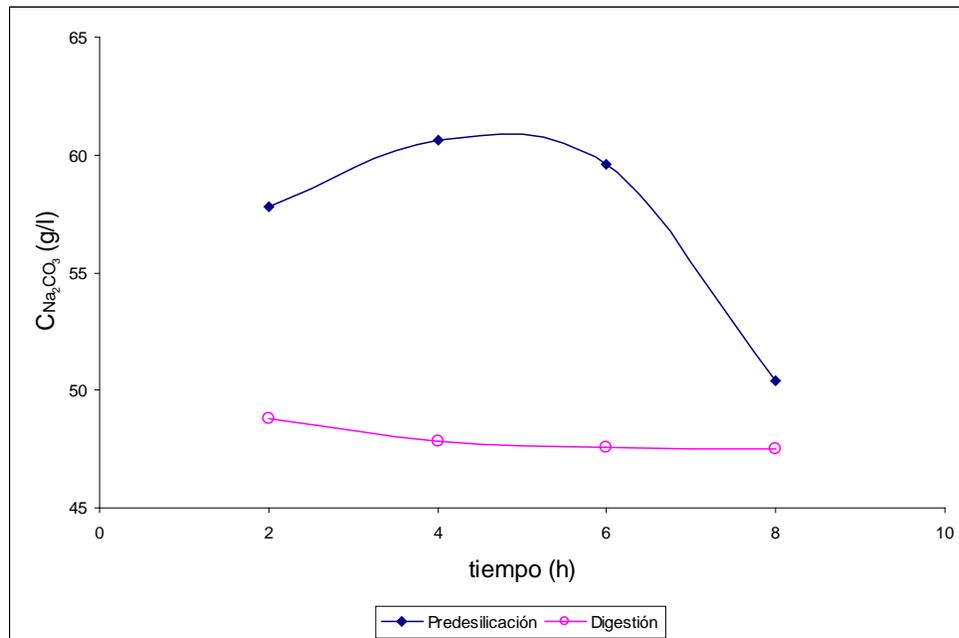
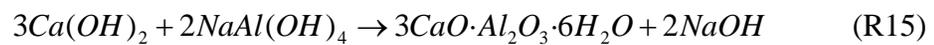
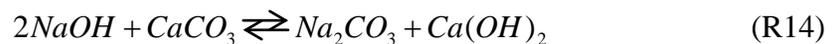


Figura 9. Evolución de la concentración de carbonato en la solución.

Para la curva del proceso de predesilicaci3n, ocurre un leve aumento seguido por un decrecimiento en la concentraci3n de carbonatos. Esto se explica porque en las primeras 4 h del proceso de predesilicaci3n el Na_2CO_3 es formado en la soluci3n Bayer por la degradaci3n con NaOH de org3nicos en la bauxita y la absorci3n de di3xido de carbono durante la exposici3n de la soluci3n del proceso a la atm3sfera; posteriormente, a un mayor tiempo de residencia, disminuye precipitando en el s3lido. Tambi3n observamos que para el proceso de digesti3n la concentraci3n de Na_2CO_3 disminuye muy lentamente, ya que el CaCO_3 presente en la bauxita reacciona con la soluci3n de aluminato de sodio elimin3ndose la concentraci3n de carbonato de la soluci3n madre.

Se ha reportado (8) que el CaCO_3 presente en la cal, (que se adiciona en la trituraci3n de la bauxita) juega un papel importante en la reacci3n de carbonaci3n con la soluci3n de aluminato de sodio a las altas temperaturas de digesti3n, causando el consumo de 3lmina y de NaOH , seg3n las reacciones:



INFLUENCIA DEL DSP FORMADO DURANTE LA PREDESILICACI3N Y LA DIGESTI3N, EN FUNCI3N DE LA SOLUBILIDAD DE SÍLICE DURANTE LA DIGESTI3N

La formaci3n del producto de desilicaci3n (DSP) en las plantas Bayer, representa una manera significativa de eliminar las impurezas inorg3nicas y sobre todo, la eliminaci3n de la s3lice que se encuentran en la soluci3n. Es necesario conocer la composici3n del DSP ya que con esto se podr3 mantener el balance de impurezas en la planta.

Sílice

Para estudiar la influencia del tiempo de predesilicación en la solubilidad de la sílice durante el proceso de digestión, se realizó la correlación que se muestra en la figura 10. El aumentar el tiempo de predesilicación de la bauxita, de 2 a 8 h, conduce a una disminución en la concentración de caolinita es decir, de sílice reactiva, en la solución después de la digestión. Este decrecimiento fue correlacionado con la cantidad de DSP presente en la predesilicación de la bauxita, el análisis de los sólidos muestra un incremento correspondiente en la concentración de sílice durante el tiempo de residencia estudiado.

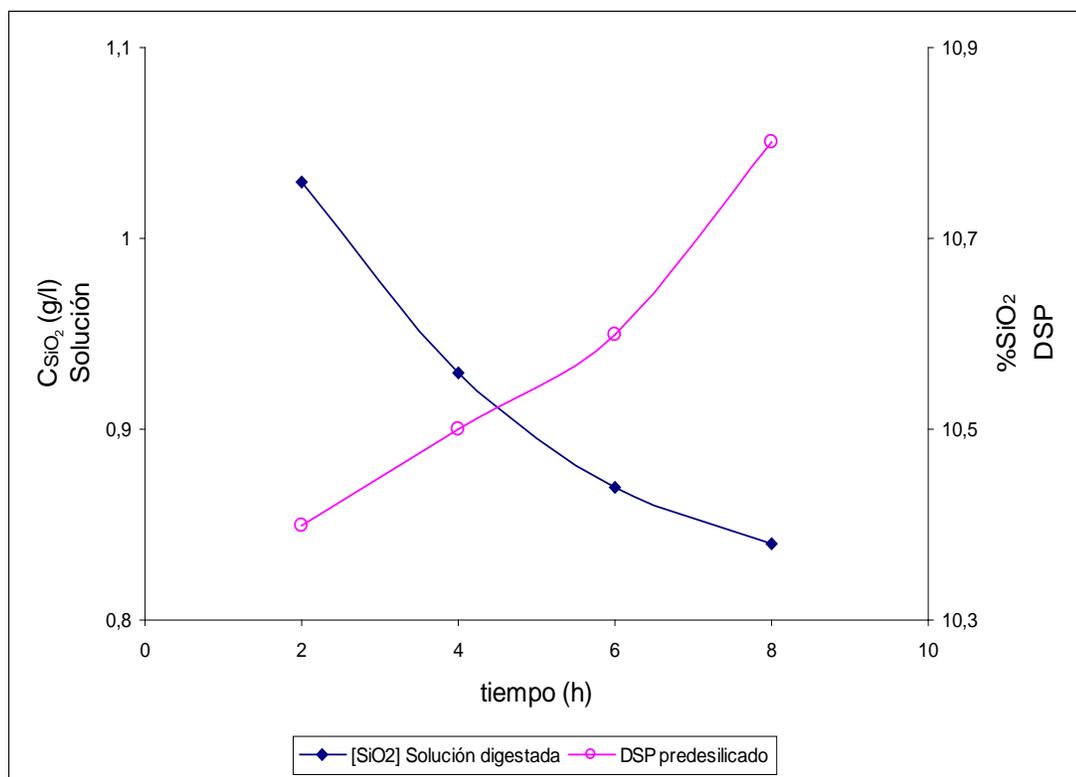


Figura 10. Correlación de la concentración de sílice en la solución digerida con el DSP formado después de la predesilicación.

Un comportamiento similar lo observamos en la figura 11, la concentración de sílice en la solución digerida disminuye a medida que aumenta el tiempo de

residencia de la mezcla. Debido a estos resultados podemos comprobar que el rango de transformación de caolinita a DSP influye en la solubilidad de la sílice en la solución durante la digestión. No obstante, está claro que la predesilicación de la bauxita es necesaria para disminuir la concentración de la sílice antes del proceso de digestión, debido a que, a mayor tiempo de residencia de la bauxita en predesilicación, se genera cantidad suficiente de semilla (DSP) con la suspensión de bauxita antes de la etapa de digestión, para que el avance del proceso de precipitación de sílice en dicha etapa sea acelerado y los valores de sílice disuelto en la solución sean adecuados.

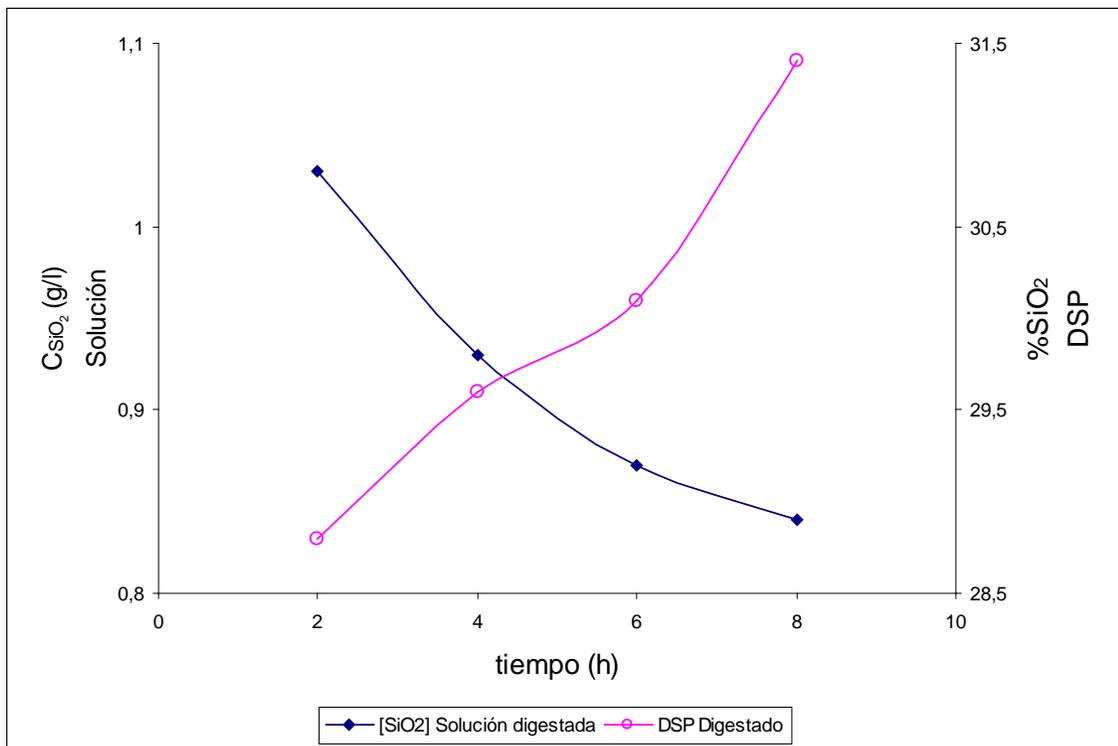


Figura 11. Correlación de la concentración de sílice en la solución digerida con el DSP formado después de la predesilicación.

La precipitación del DSP ha sido estudiada por numerosos investigadores durante muchos años. Por ausencia de la semilla de cristalización, el mecanismo de formación del DSP ha sido presentado por reacciones consecutivas diferentes,

comenzando con la formación de un silicato de aluminio muy soluble, el cual se forma sucesivamente por mecanismos de disolución y precipitación a un DSP cristalino más estable (26).

Se ha reportado también (21) que para tiempos de predesilicación mayores a 8 h la concentración de sílice se mantiene constante, esto se debe a la existencia de caolinita no accesible en las condiciones de predesilicación.

ESTUDIO DEL DSP POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X.

Hierro

Los minerales que contienen hierro existen en la bauxita mayormente como hematita (Fe_2O_3) y una pequeña cantidad como goethita (FeOOH) o alumino-goethita [$\text{Fe}(\text{Al})\text{OOH}$]. El contenido de alúmina de este alumino-goethita no puede ser extraído a no ser que la goethita sea transformada en hematita. También ciertas cantidades de goethita en el lodo rojo de una bauxita de digestión dificultan la solidificación y la filtración del lodo. Es por lo tanto comercialmente deseable convertir la goethita o la alumino-goethita en hematita, para extraer su contenido de alúmina y para producir un lodo que tenga las propiedades aceptables de solidificación y filtración. La figura 12 se muestra un decrecimiento moderado en el porcentaje de Fe_2O_3 en los sólidos durante la predesilicación, lo que nos lleva a pensar que una pequeña cantidad de hierro está presente en la solución de aluminato de sodio. Estos análisis coinciden con estudios realizados anteriormente (34) los cuales demostraron que durante la producción de alúmina impurezas como el hierro no se disuelven, dejando así la solución de aluminato de sodio impura.

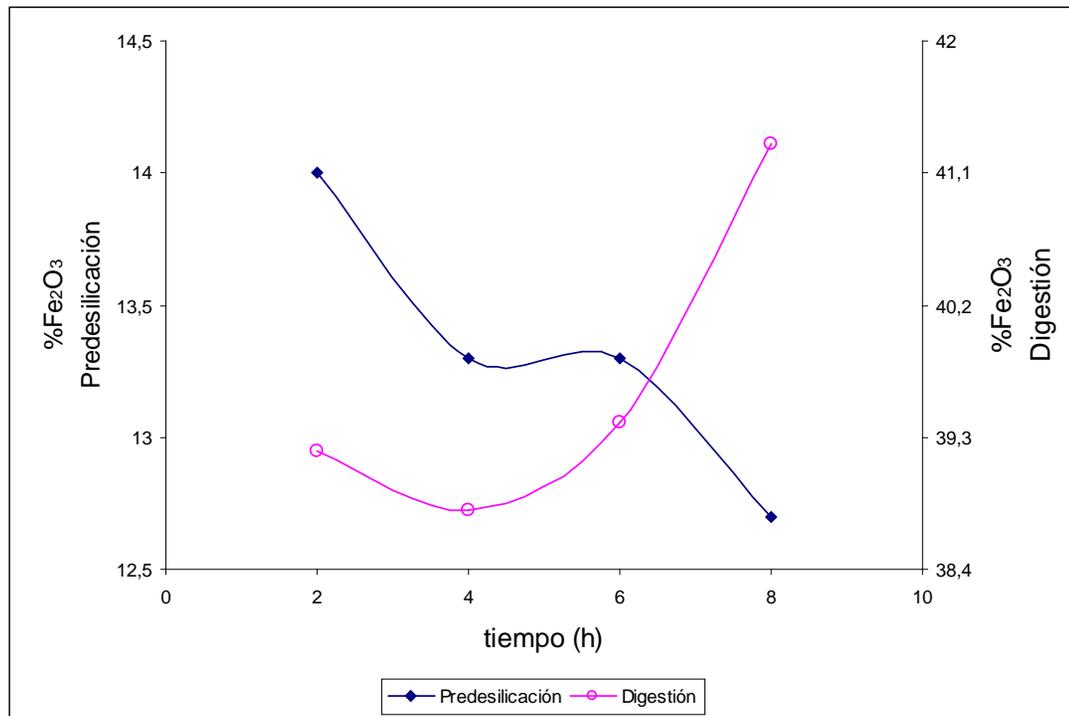


Figura 12. Correlación del porcentaje de hierro después de la predesilicación y digestión.

Durante la digestión ocurre el efecto contrario, es decir, un incremento en la concentración de Fe_2O_3 , lo que evidencia que la hematita no reacciona en el proceso de digestión, y la goethita y alumino-goethita presentes en la bauxita puede ser deshidratada por calentamiento por aire y convertida en una hematita inerte durante las temperaturas de digestión. La disolución de goethita y la subsiguiente precipitación de hematita es un proceso limitado por la cantidad de semilla disponible es decir, sitios de crecimiento, para ayudar a la nucleación de la hematita. Aun con un pequeño aumento de hierro en el sólido, cierto contenido de éste queda en la solución, la mayor parte de este hierro es del tamaño de sub-micras, ej.: 0,45 micras, por lo que puede ser soluble y es difícil de eliminar.

Titanio

El rango de reacción del rutilo es muy lento a temperaturas por debajo de 150°C; como podemos observar en la figura 13, para la predesilicación y la digestión, el porcentaje de TiO_2 en el sólido, solo disminuyó 0,1 y 0,3% respectivamente durante las 8 h de reacción.

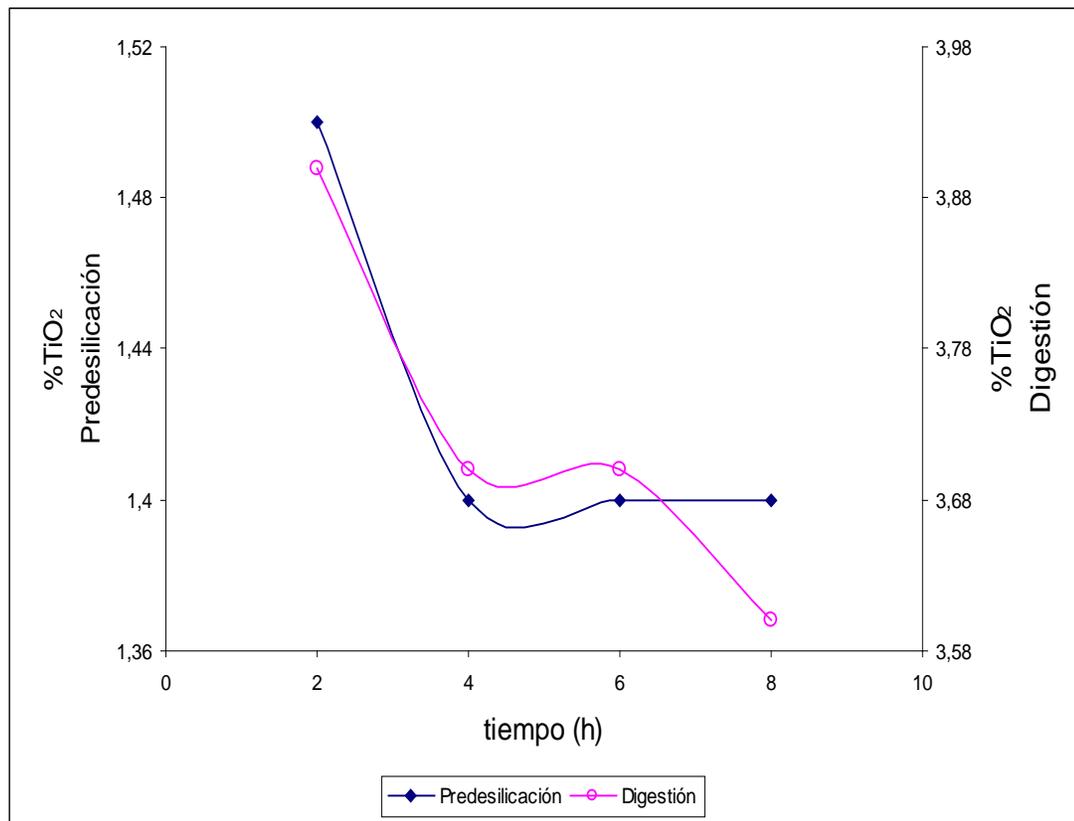


Figura 13. Correlación del porcentaje de titanio después de la predesilicación y digestión.

El rutilo (TiO_2) presente en la bauxita reacciona prácticamente a una magnitud muy pequeña en la solución Bayer cuando no se utilizan aditivos. Solo si se le adicionan ciertos aditivos, como cal, los minerales de titanio en la bauxita reaccionan rápidamente.

Alúmina

Uno de los objetivos claves de la producción de alúmina es que se debe enriquecer la solución de NaOH en la digestión con un máximo de alúmina y posteriormente expulsar un máximo de alúmina de la solución en la precipitación, en otras palabras, se debe maximizar la producción de alúmina por litro de solución empleado. La figura 14 muestra que la cantidad de Al_2O_3 aumenta considerablemente con respecto al tiempo de residencia durante la predesilicación, debido a que la alúmina reacciona con la solución de NaOH y la sílice, precipitando en forma de aluminosilicato de sodio o DSP a la temperatura de 100°C .

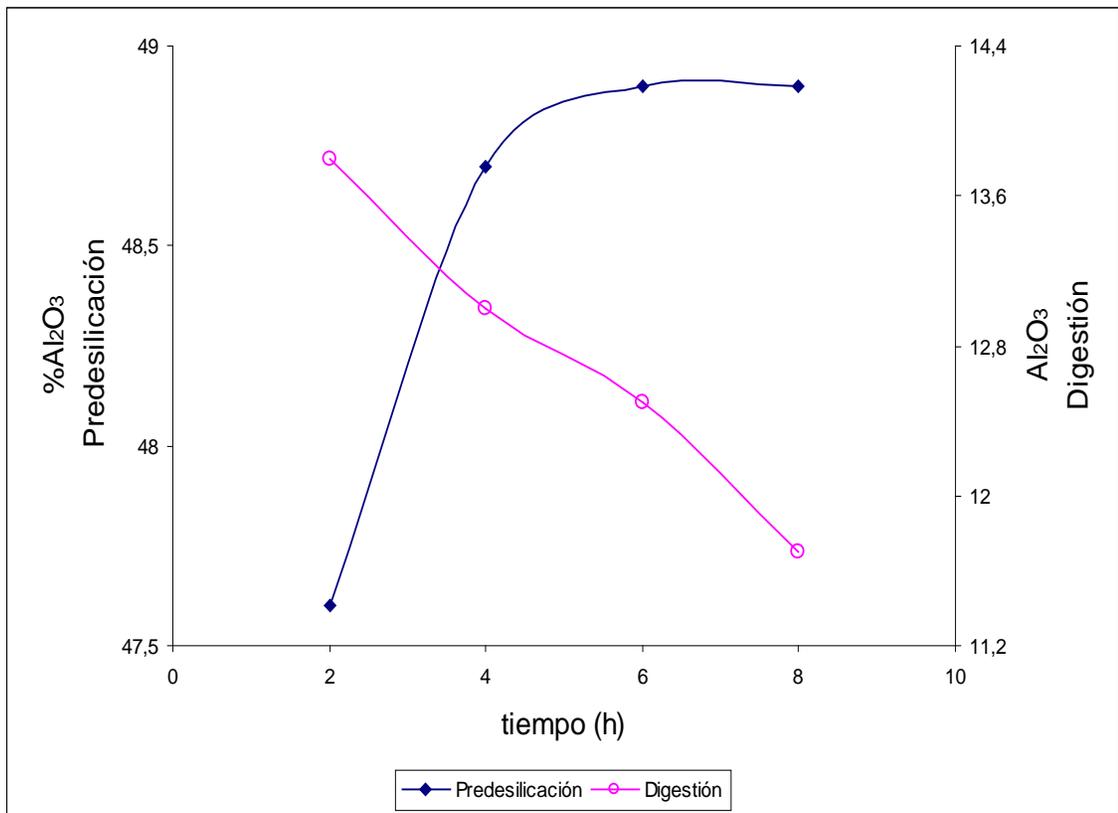


Figura 14. Correlación de la concentración de alúmina después de la predesilicación y digestión.

En el caso de la digestión, la solución concentrada en NaOH y la temperatura del proceso, ocasionan la disolución del Al_2O_3 presente en la bauxita, por

consiguiente el porcentaje de alúmina disminuye en el sólido llegando a un mínimo de 11,7%, formando aluminato de sodio enriqueciendo de esta manera la solución.

DETERMINAR EL EFECTO DE ADICIÓN DE SEMILLA DE CAOLÍN Y METACAOLÍN SOBRE LA SOLUBILIDAD DE LA SÍLICE EN EL LICOR DURANTE LA PREDESILICACIÓN Y DIGESTIÓN

El caolín es un silicato de aluminio hidratado formado por la descomposición de feldespato y otros silicatos de aluminio, cuya fórmula es $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. El caolín empleado en estos experimentos fue tomado a 15 km después del río Caura en la zona de Maripa, Estado Bolívar, Venezuela.

El prefijo “meta” en el término de metacaolín ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), es usado para denotar el cambio con respecto al caolín e indica el término menos hidratado de una serie de términos. En el caso de metacaolín, el cambio que ocurre es deshidroxilación, por la calcinación de la caolinita en un rango de temperatura determinado durante un periodo de tiempo definido. El metacaolín empleado se obtuvo calcinando el caolín a una temperatura de 700°C por un tiempo de 4 h.

En la figura 15 se realiza una comparación entre los tres experimentos realizados, en donde se muestra que la concentración de sílice reactiva en la solución disminuye con el tiempo de reacción. Sin embargo, la transformación de sílice reactiva a DSP es más acelerada utilizando metacaolín que en los experimentos de predesilicación sin aditivos (SBM) y con caolín. Durante las 2 primeras horas el rango de decrecimiento de la concentración de SiO_2 con metacaolín es de aproximadamente 99% en comparación con la concentración de SiO_2 en el SBM y de más del 100% con respecto al caolín. Además, para un tiempo de predesilicación de 8 h la concentración de sílice en el SBM es prácticamente igual que para un tiempo de 6 h con meta-caolín con concentraciones de SiO_2 iguales a 0,57 y 0,59 g/l respectivamente, esto se debe a que el metacaolín al obtenerse por calcinación (activación térmica) libera el agua de composición que se encuentra en el interior de

la molécula del caolín ya que la misma ocasiona efectos negativos, como se puede apreciar en la curva de caolín, obteniéndose un aluminosilicato de carácter amorfo y alta reactividad. Debido a su alta reactividad, produce una disminución en la concentración de sílice reactiva en mayor proporción; representando de esta manera un menor tiempo de permanencia en los tanques de predesilicación de la bauxita, ahorrándose así energía y acelerando la producción de alúmina en C.V.G.-Bauxilum.

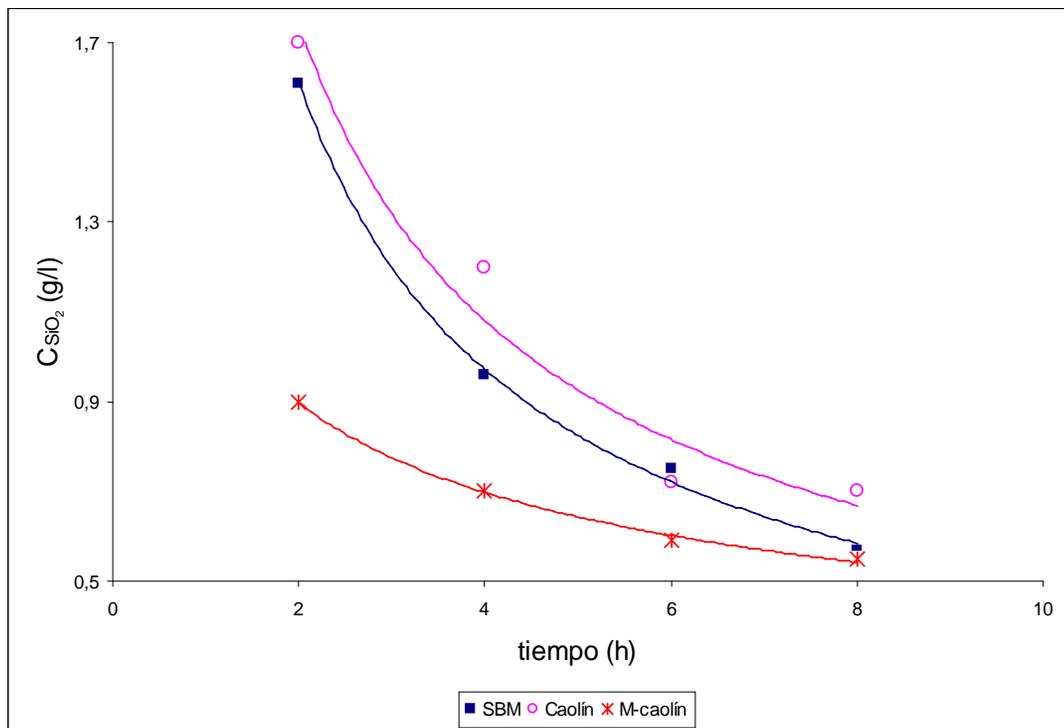


Figura 15. Solubilidad de la sílice durante la predesilicación para los experimentos con bauxita, caolín y metacaolín.

En la figura 16 el comportamiento observado es similar al de la figura anterior; la concentración de sílice reactiva disminuye progresivamente para los tres experimentos realizados. El metacaolín durante la digestión de la bauxita acelera la desilicación de la solución más eficazmente que en la solución que fue solo digerida (SDI) y en la solución donde se adicionó caolín, lo cual es atribuido a un rango de disolución más elevado para el metacaolín debido a su alta reactividad. Estos resultados evidencian que bajo las condiciones descritas, la utilización de metacaolín

favorece la solubilidad de la sílice, tanto en los experimentos de predesilicación como en los de digestión.

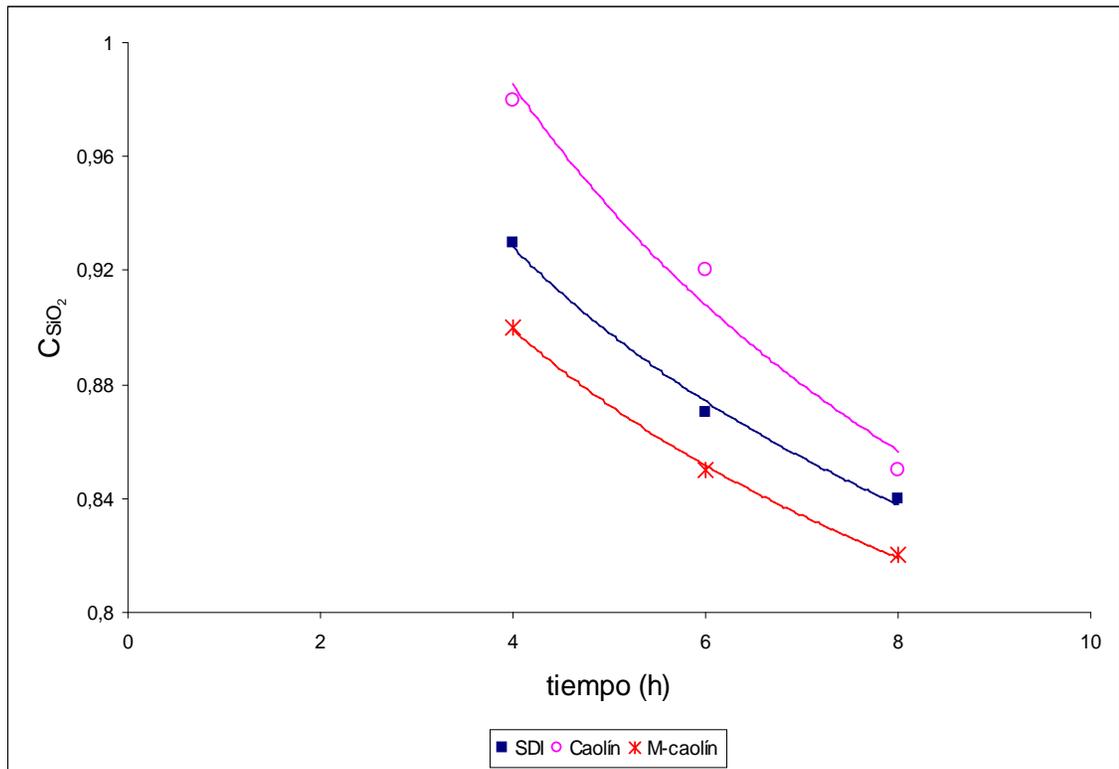
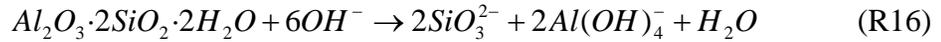


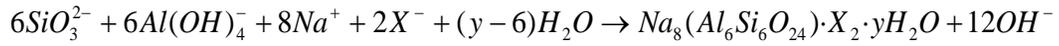
Figura 16. Solubilidad de la sílice durante la digestión para los experimentos con bauxita, caolín y metacaolín.

ESTUDIO DEL DSP POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La caolinita presente en la bauxita, reacciona con la solución de NaOH formando un aluminosilicato de sodio hidratado o DSP, el cual posee una estructura tipo sodalita (SOD) o tipo cancrinita (CAN), dependiendo de la temperatura de predesilicación y de digestión. Para procesos a baja temperatura ($< 150^{\circ}\text{C}$) la estructura predominante es SOD y para alta temperatura ($> 240^{\circ}\text{C}$) es la CAN. La reacción completa procede por la disolución de la caolinita y la subsiguiente precipitación del DSP como se muestra en las reacciones (16) y (17):



Caolinita



(R17)

DSP

Donde, $X^- = Cl^-, OH^-, 1/2CO_3^{2-}, 1/2SO_4^{2-}, Al(OH)_4^-$, removiendo cantidades significativas de estas impurezas en la solución Bayer. La formación de DSP en los intercambiadores de calor reduce la eficiencia del proceso por presentar la formación de escamas en estos, tapándolos, previo a la precipitación de la gibbsita, pero el efecto puede reducirse bajando la concentración de sílice vía formación de SOD.

Los estudios por difracción de Rayos X (DRX), realizados con radiación de cobre, mostraron que durante el proceso de predesilicación el sólido formado es predominantemente, gibbsita como podemos apreciar en la figura 17.

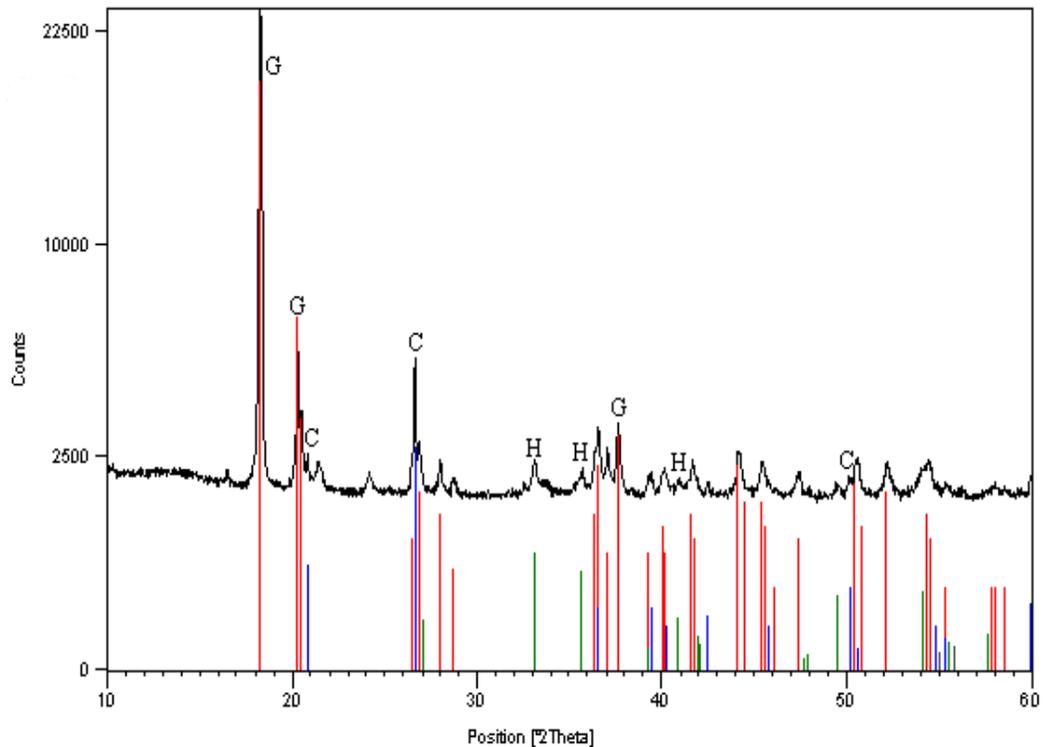


Figura 17. Difracción de Rayos X del sólido predesilicado a las 8 h de reacción.

Los picos formados a $2\theta \approx 18,3^\circ$; $20,3^\circ$ y $37,7^\circ$, los cuales indican la presencia de gibbsita (G) como estructura principal según carta cristalográfica JCPDS-ICDD 33-0018, con reflexiones (002), (110) y (311) respectivamente, la cual posee un parámetro de celda $a = 9,7 \text{ \AA}$; también se observan rastros de cuarzo (C) (carta cristalográfica JCPDS-ICDD 5-490) indicativo para los picos a $2\theta \approx 26,6^\circ$; $20,9^\circ$ y $50,1^\circ$, de las reflexiones (101), (100) y (112) y de hematina (H) carta cristalográfica JCPDS-ICDD 33-664 a $2\theta \approx 33,2^\circ$; $35,6^\circ$ y $40,9^\circ$, para las reflexiones de (104), (110) y (113).

Al comparar el espectro del sólido de predesilicación SBM, con el de los sólidos de predesilicación con caolín y metacaolín (figura 18) respectivamente, se puede apreciar que en estos últimos aparece un pico muy leve a $2\theta \approx 14,0$; correspondiente a la formación de una sodalita (S), esto se corrobora con los picos en $2\theta \approx 21,6$ y $24,2$; certificando así que una mayor concentración inicial de sílice reactiva, acelera la formación del aluminosilicato de sodio (DSP) durante la predesilicación.

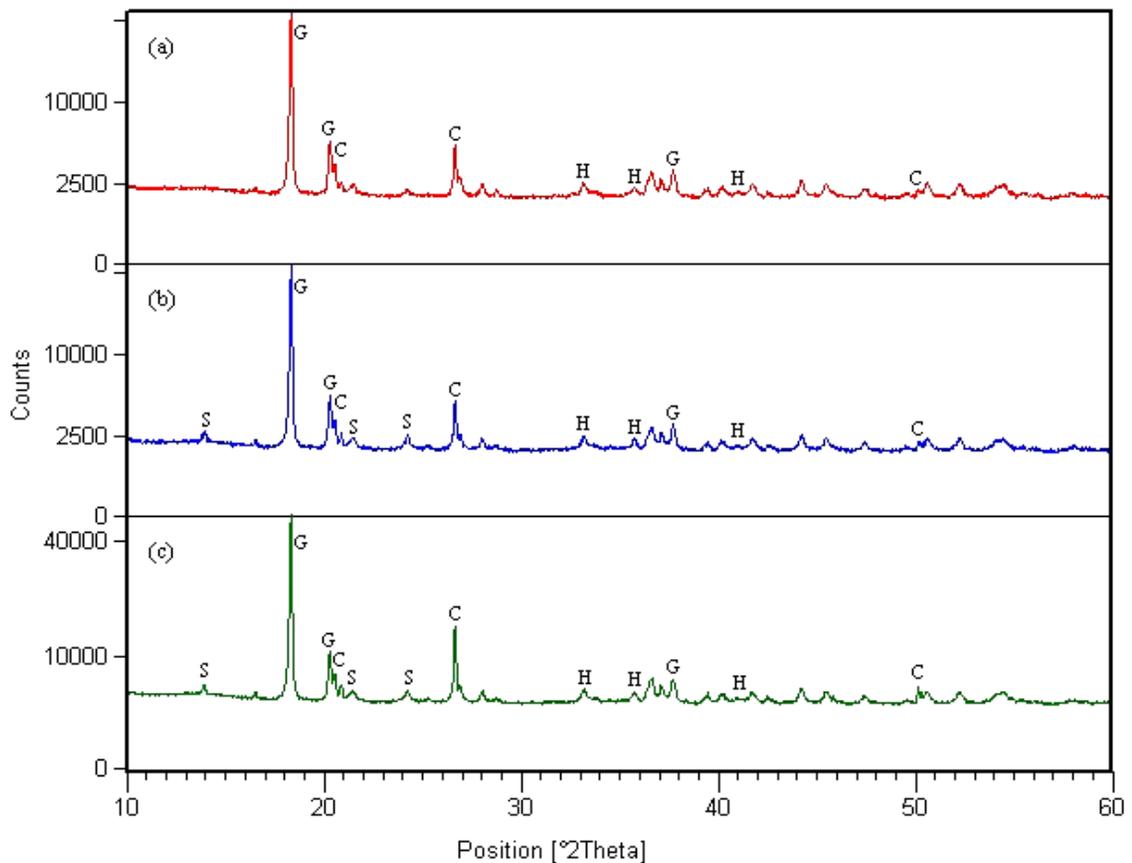


Figura 18. Difracción de Rayos X del sólido predesilicado a las 8 h de reacción: a) SBM, b) utilizando caolín y c) utilizando metacaolín.

El DRX de los sólidos formados durante la digestión (figura 19), presenta estructura tipo sodalita cúbica, con un parámetro de celda de $a = 9,0 \text{ \AA}$ el cual es indicativo de hidroxisodalita (HS), $\text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)(\text{OH})_2$, según carta cristalográfica JCPDS 42-0216 con picos a $2\theta \approx 24,2^\circ$; $21,6^\circ$ y $14,0^\circ$ para las reflexiones (211), (210) y (110), respectivamente. La hidroxisodalita (HS) es la fase principal presente en todos los otros productos de reacción de digestión. Aún se pueden observar rastros de cuarzo (C) por la presencia de los picos a $2\theta \approx 26,6^\circ$, $20,9^\circ$, $36,5^\circ$, los cuales están presentes debido a que el cuarzo no reacciona a estas temperaturas de digestión, al igual que los rastros de hematita (H) que todavía se encuentran en el sólido.

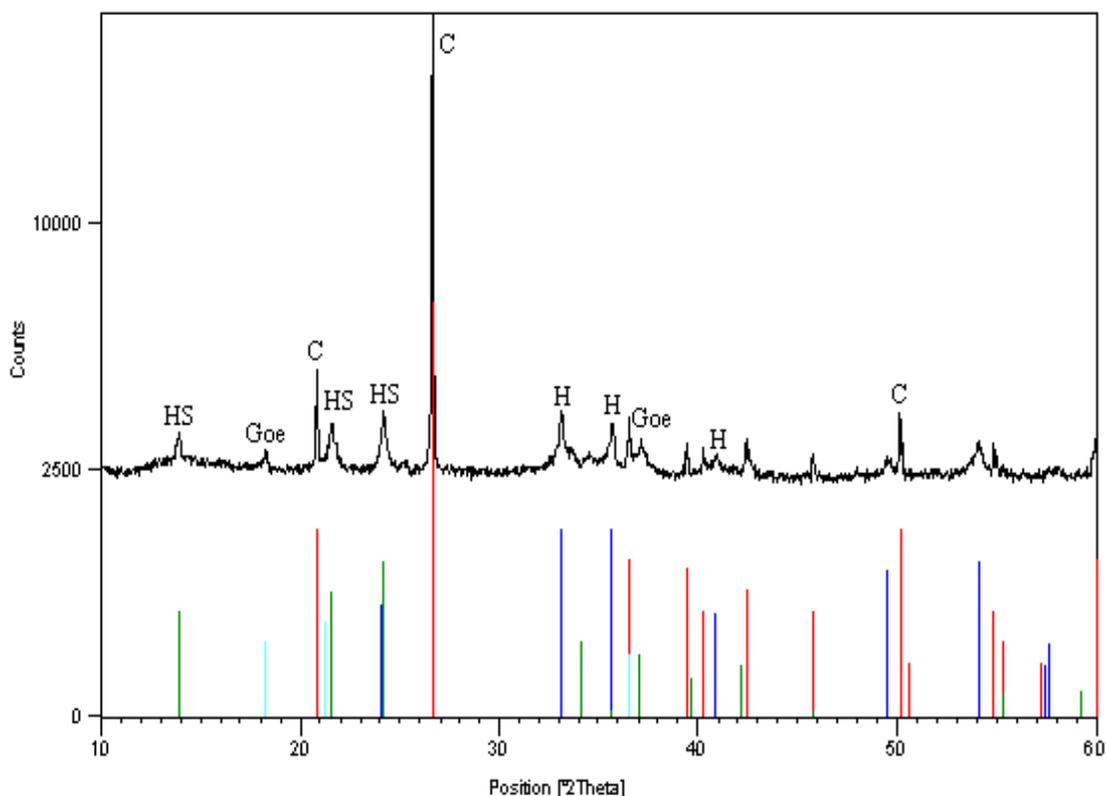


Figura 19. Difracción de Rayos X del sólido de digestión a las 8 h de reacción.

Adicionalmente se observa la aparición de un pico a $2\theta \approx 18,2^\circ$, este pico coincide con la presencia de gibbsita, sin embargo, la ausencia de los picos en $2\theta \approx 20,3^\circ$ y $20,5^\circ$ en los rastros de DRX de las muestras estudiadas de DSP indica que este compuesto no puede ser responsables de este pico, ya que ocurrió la disolución de la gibbsita y su respectiva transformación a la solución de aluminato de sodio, por lo que este pico corresponde al mineral goethita (Goe) carta cristalográfica JCPDS-ICDD 29-713, comprobándose por los picos a $2\theta \approx 21,1^\circ$ y $36,6^\circ$.

La zeolita tipo sodalita puede ser descrita por la fórmula general $M_8[ABO_4]_6X_2$, donde M es un catión monovalente, como Na^+ , Li^+ y Ag^+ . A y B son especies capaces de formar tetraedros (Al y Si) y X puede ser una variedad de aniones mono y divalentes. La estructura está basada en una caja octaédrica truncada formada por la unión de átomos de Si y Al enlazada tridimensionalmente. El acceso y la salida

a estas cajas es controlado por anillos de seis miembros formado por tetraedros de Al y Si, de manera que, aunque átomos y moléculas pequeñas, como el agua, pueden atravesarlos por una lenta difusión activada, los aniones son atrapados fuertemente en la estructura una vez que ingresan a ella. Estos anillos de seis miembros están unidos siguiendo la secuencia ABCABC...ABC, como lo muestra la Fig. 20 (35).

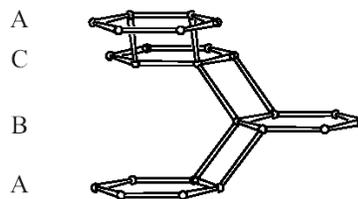


Figura 20. Secuencia ABC-ABC de la sodalita (35).

Estudios realizados anteriormente (36), muestran que la estructura de la sodalita consiste en unidades alternas de Si-O-T (T= Si o Al) como podemos observar en la figura 21.

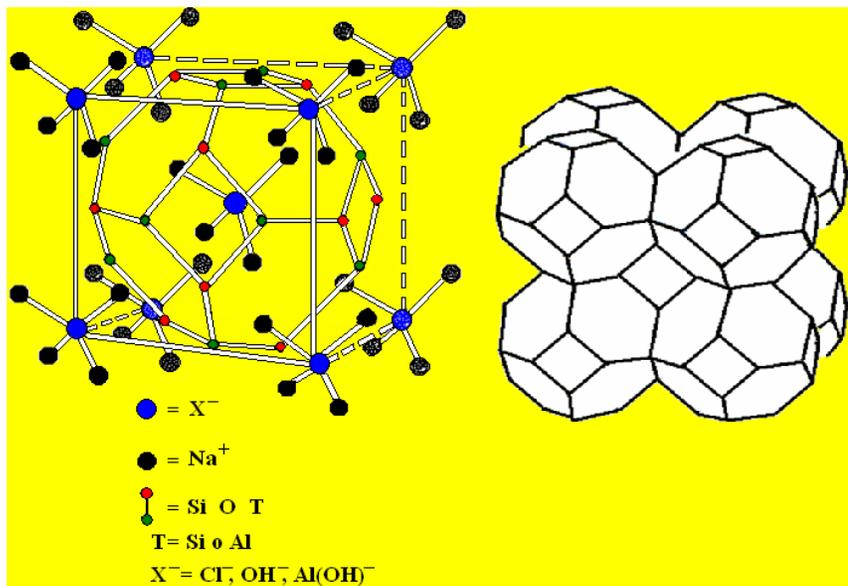


Figura 21. Estructura de la sodalita (36).

En la figura 22 se comparan los DRX para los sólidos obtenidos de los experimentos sin aditivos (SDI), con caolín y con metacaolín, en donde se aprecia que para los tres experimentos se formó la estructura de hidroxisodalita, aunque en el espectro (a) el pico formado a $2\theta \approx 14,0^\circ$, es de menor magnitud con respecto a los espectro (b) y (c), lo cual podría atribuirse a la cantidad de sílice inicial en la bauxita.

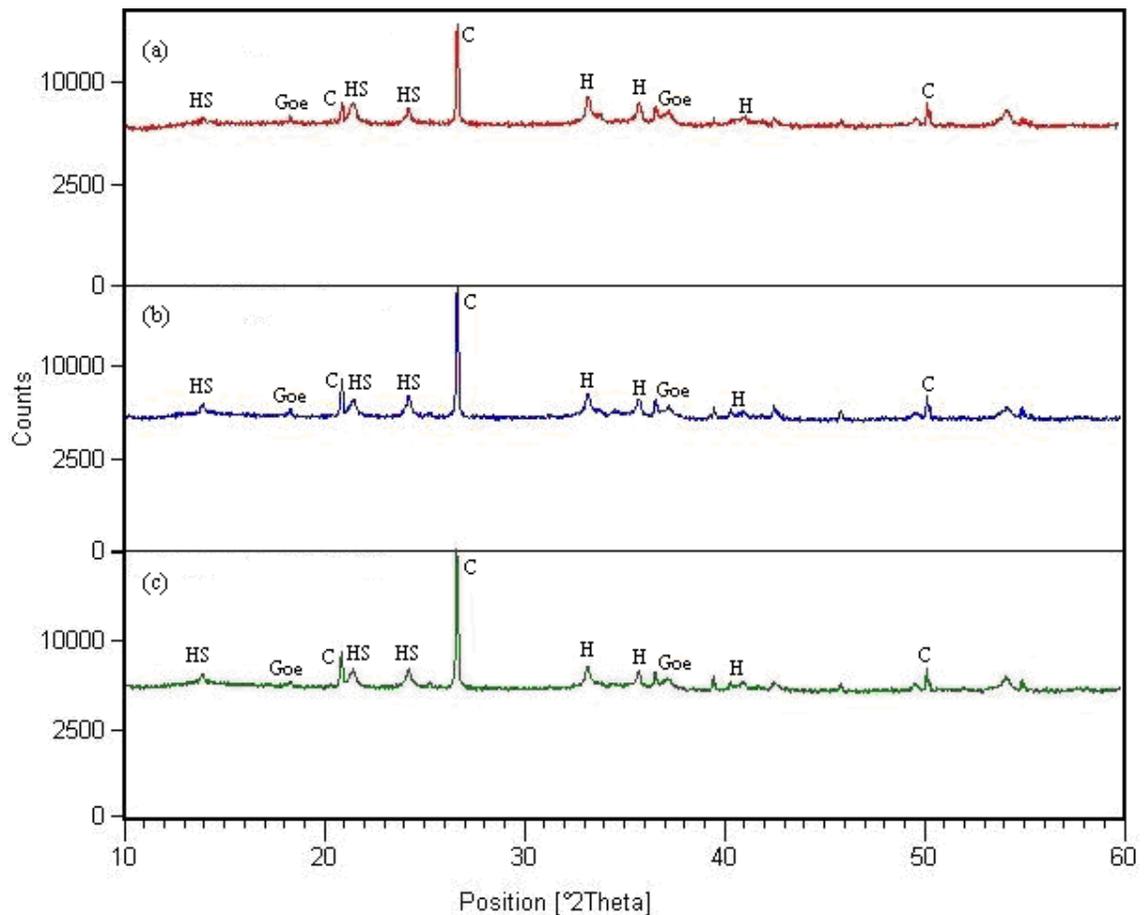


Figura 22. Difracción de Rayos X del sólido de digestión a las 8 h de reacción: a) SDI, b) utilizando caolín y c) utilizando metacaolín.

La formación del producto de desilicación (DSP) en las plantas Bayer significa la eliminación de las impurezas inorgánicas, las cuales aumentarían en la solución. Este DSP es específicamente importante para las plantas que procesan bauxita con alto contenido de sílice. El conocimiento de la estructura y composición del DSP como una función de las condiciones del proceso y muy específicamente de la

composición de la solución es fundamental y necesario, de esta manera se sostiene el balance de las impurezas. Potencialmente tal conocimiento podría ser usado en la determinación del problema inverso, por ej.: predice la composición del estado estable de la solución dado la entrada de impurezas y las condiciones de predesilicación.

CONCLUSIONES

Se logró evaluar la bauxita de Los Pijiguaos, encontrándose los valores de alúmina y sílice dentro de los parámetros establecidos.

El tiempo de predesilicación de la bauxita influye en gran medida en la solubilidad de la sílice durante la digestión.

El rango de precipitación del DSP durante la predesilicación y la digestión se incrementa moderadamente con el tiempo de residencia.

A las condiciones de predesilicación y digestión empleadas, la solubilidad de la sílice durante la digestión se debe a la disolución de la caolinita y al DSP formado por la alta concentración de hidróxido y alúmina.

Durante la digestión, la concentración de sodio en la solución decrece debido a la formación del aluminosilicato de sodio y del carbonato de sodio.

El carbonato de sodio es una impureza que se elimina de la solución precipitando en el sólido, causando de ésta manera el consumo de alúmina y de NaOH.

La concentración de hierro en el sólido aumenta durante el proceso de digestión por transformación de goethita a hematita.

El rutilo presente en la bauxita reaccionó muy lentamente debido a que no se emplearon aditivos químicos.

La concentración de óxido de aluminio en el sólido de digestión disminuyó por reacción con NaOH formando soluciones de aluminato de sodio.

En los experimentos realizados con metacaolín se observó que la transformación de sílice a DSP es más eficaz, esto se debe a que la proporción de disolución del metacaolín es mucho más alta que la del caolín, por la pérdida de las dos moléculas de agua, lo cual lo hace más reactivo.

Utilizando metacaolín el tiempo de reacción de predesilicación se puede disminuir, lo que representa un ahorro de energía y acelerando la producción de alúmina para C.V.G.-Bauxilum.

Los sólidos obtenidos después de la predesilicación fueron caracterizados por difracción de Rayos X, los cuales mostraron picos característicos de gibbsita, cuarzo y hematita.

Al caracterizar por DRX los sólidos obtenidos después de la digestión, se encontraron principalmente picos característicos de hidroxisodalita, con escasa presencia de cuarzo y hematita.

RECOMENDACIONES

Realizar experimentos al principio de la pre-desilicación, es decir, antes de las dos primeras horas de reacción, para observar la disolución de la caolinita en este tiempo y su influencia en la desilicación de la solución durante la digestión.

Aumentar la cantidad de metacaolín empleado a modo de observar la interacción con la solubilidad de la sílice durante la digestión.

Proponer un mecanismo para estudiar la eliminación de las impurezas en la solución Bayer debido a la incorporación de los diferentes aniones dentro del DSP.

Desarrollar experimentos para obtener información sobre la cinética de desilicación de la solución Bayer en C.V.G.-Bauxilum y examinar la posibilidad de optimizar el proceso de desilicación.

BIBLIOGRAFÍA

1. Nordberg, G. 2001. *Enciclopedia de salud y seguridad en el trabajo*. Segunda edición. Ministerio del trabajo y asuntos sociales. Madrid.
2. Martínez, S.; Gorostidi, J. y Grjotheim, K. 1993. *La metalurgia del aluminio*. Aluminium-Verlag. Madrid.
3. Smith, W. 2004. *Ciencia e ingeniería de materiales*. Tercera edición. McGraw-Hill. España.
4. Authier-Martin, M.; Forté, G.; Ostap S. y See, J. 2001. The mineralogy of bauxite for producing smelter-grade alumina. *Journal of the minerals, metals and materials society*, 53: 36.
5. Jamialahmadi, M. y Müller-steinlager, H. 1998. Determining silica solubility in Bayer process liquor. *Journal of the minerals, metals and materials society*, 11: 44-49.
6. Freij, S. y Parkinson, G. 2005. Surface morphology and crystal growth mechanism of gibbsite in industrial Bayer liquors. *Hydrometallurgy*, 78: 246-255.
7. Rousseaux, J.; Verschuur, H.; Flores, P.; Buntentbach, S. y Donhauser, F. 2006. Beneficiation of high quartz content bauxite from Los Pijigüaos. *Light Metals*, 8: 47-52.
8. Songqing, G. y Zhonglin, Y. 2004. Preheaters and digesters in the Bayer digestion process. *Light Metals*, 7: 35-40.
9. Murakami, M. 1992. Aspect of desilication kinetics with recycled seed. *Light Metals*, 30: 113-116.
10. Loan, M.; Loughlin, B.; Haines, J.; Broker, D.; Fennell, M. y Hodnett, B. 2005. In situ time-resolved synchrotron diffraction studies of high temperature Bayer digestion. *7th International alumina quality workshop*, 10: 117-122.
11. Addai-Mensah, J.; Li, J.; Zbik, M. y Rosencrance, S. 2003. Sodium aluminosilicate solid phase specific fouling behavior. *Heat exchanger fouling and cleaning: Fundamentals and applications*, 11: 75-76.
12. Fortín, S. y Breault, R. 2003. Bayer process heat exchangers cleaning efficiency: optimizing the acid dissolution of sodalite scale. *Heat exchanger fouling and cleaning: Fundamentals and applications*, 10: 68-74.
13. Woloshyn, J.; Oshinowo, L. y Rosten, J. 2006. Digester desing using CFD. *Light Metals*, 11: 939-944.
14. "Aluminum compounds". *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. 1991 ed., Vol II, Págs. 254-261.
15. Armstrong, J. y Dann, S. 2000. Investigation of zeolite scales formed in the Bayer process. *Microporous and mesoporous materials*, 41: 89-97.

16. Bennett, F.; Crew, P. y Muller, J. 2004. A GMDH approach to modeling gibbsite solubility in Bayer process liquor. *International journal of molecular sciences*, 5: 101-109.
17. Barnes, M.; Addain-Mensah, J. y Gerson, A. 1999. The kinetics of desilication of synthetic spent Bayer liquor and sodalite crystal growth. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects*, 147: 283-295.
18. Adu-Wusu, K. y Wilcox, W. 1991. Kinetics of silicate reaction with gibbsite. *Journal of colloid and interface science*, 1: 127-138.
19. "Bayer process". *The Columbia Encyclopedia*. 2008 ed., Vol I, Págs: 326-330.
20. Gómez, J. 2004. Estudio de la cinética de aglomeración y crecimiento de cristales de gibbsita $[Al(OH)_3]$ modificando la etapa de cristalización del proceso Bayer de C.V.G.-Bauxilum. Trabajo de pregrado. Departamento de Química, Universidad de Oriente, Cumaná.
21. Tizon, E.; Clerin, P. y Cristol, B. 2004. Effect of predesilication and digestion conditions on silica level in Bayer liquor. *Light Metals*, 2: 9-14.
22. Louet, N.; Gonon, M. y Fantozzi, G. 2005. Influence of the amount of Na_2O and SiO_2 on the sintering behavior and on the microstructural evolution of a Bayer alumina powder. *Ceramics international*, 31: 981-987.
23. Smith, P.; Penniford, R.; Lwin, T. y Kane, A. 2001. The composition of DSP formed under predesilication and high temperature Bayer digestion conditions. *Light Metals*, 1: 5-11.
24. Spitzer, D.; Rothenberg, A.; Heitner, H.; Kula, F.; Lewellyn, M.; Chamberlain, O.; Dai, Q. y Franz, C. 2005. A real solution to sodalite scaling problems. *7th International alumina quality workshop*, 16: 153-157.
25. Lowe, J.; Hart, R.; Smith, P.; Rohl, A. y Parkinson, G. 2005. Morphology and crystallinity: insights into the mechanism of growth of DSP. *7th International alumina quality workshop*, 16: 153-157.
26. Barnes, M.; Addai-Mensah, J. y Gerson, A. 1999. The mechanism of the sodalite-to-cancrinite phase transformation in synthetic spent Bayer liquor. *Microporous and Mesoporous Materials*, 18: 168-173.
27. Roach, G. y White, A. 1988. Dissolution kinetics of kaolin in caustic liquors. *Light Metals*, 8: 41-47.
28. Gavrilov, K.; Bennison, S.; Mikeska, J. y Chabala, R. 1999. Silica and magnesia dopant distributions in alumina by high resolution scanning secondary ion mass spectrometry. *Journal of the American ceramic society*, 4:1001-1008.
29. Kim, Y.; Hong S. y Kim, D. 2000. Anisotropic abnormal grain growth in TiO_2/SiO_2 -doped alumina. *Journal of the American ceramic society*, 11: 2809-2812.

30. Park, C. y Yoon, D. 2000. Effects of SiO₂, CaO and MgO additions on the grain growth of alumina. *Journal of the American ceramic society*, 10: 2605-2609.
31. Kyoama, T; Nishiyama, A. y Nihara, K. 1993. Effect of small amount of a liquid-forming additives on the microstructure of Al₂O₃ ceramics. *Journal of materials science*, 28: 5953-5956.
32. Song, H. y Coble, R. 1990. Origin and growth kinetics of platelike abnormal grains in liquid-phase-sintered alumina. *Journal of the American ceramic society*, 7: 2077-2085.
33. Bae, S. y Baik, S. 1993. Determination of critical concentrations of silica and/or calcia for abnormal grain growth in alumina. *Journal of the American ceramic society*, 4: 1065-1067g.
34. Lin, C. y Liu, Y. 2006. Characterization of red mud derived from a combined Bayer process and calcining method for alumina refining. *Chinese journal of geochemistry*, 1: 40.
35. Ocanto, F.; Linares, C.; Urbina, C. y Álvarez, R. 2005. Síntesis y caracterización de zeolita tipo sodalita con cloruro como anión de compensación. *Acta microscópica*, 2:15-21.
36. Whittington, B.; Fletcher, B. y Talbot, C. 1998. The effect of reaction conditions on the composition of desilication product (DSP) formed under simulated Bayer conditions. *Hydrometallurgy*, 1: 1-22.

APÉNDICE A

Cálculo de la masa de bauxita y del volumen de solución que se utilizaron en los experimentos de predesilicación y digestión.

Se emplearon 2 litros de solución de NaOH, para obtener una FMC de 1,28:

$$m_{bauxita} = \frac{2 \times 156,8 \times 1,645 \times 100 \times \left(\frac{1}{1,28} - \frac{1}{2,55} \right)}{45,5 + \left(1,54 \times 0,69 \times \frac{1,645}{1,28} \right)} = 428,29 \text{ g}$$

$$V_T = 2 \text{ l}$$

$$V_{bauxita} = \frac{m_{bauxita}}{d_{bauxita} \times 1000} = \frac{428,29 \text{ g}}{2,72 \text{ g/ml}} = 157,5 \text{ ml}$$

$$V_S = \frac{m_{bauxita}}{d_{solidos}} = \frac{428,29 \text{ g}}{0,95 \text{ g/ml}} = 450,83 \text{ ml}$$

Con estos volúmenes se calculó el volumen de solución de NaOH que se empleó en la predesilicación:

$$V_{LAD \text{ predesilicación}} = (450,83 - 157,5) \text{ ml} = 293,3 \text{ ml}$$

Y el volumen que se utilizó en la digestión fue:

$$V_{LAD} = (2000 - 293,3) \text{ ml} = 1706,6 \text{ ml}$$

Hoja de Metadatos

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 1/5

Título	EFECTO DE LAS CONDICIONES DE PREDESILICACIÓN Y DIGESTIÓN SOBRE EL NIVEL DE SÍLICE USANDO BAUXITA LOS PIJIGUAOS DURANTE EL PROCESO BAYER EN C.V.G.-BAUXILUM.
Subtítulo	

Autor(es)

Apellidos y Nombres	Código CVLAC / e-mail	
	Alejandra José Velásquez Rincones	CVLAC
e-mail		alejavelas@hotmail.com
e-mail		alejaveri@gmail.com
	CVLAC	
	e-mail	
	e-mail	
	CVLAC	
	e-mail	
	e-mail	
	CVLAC	
	e-mail	
	e-mail	

Palabras o frases claves:

Bauxita
Alúmina
Proceso Bayer
Sílice

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 2/5

Líneas y sublíneas de investigación:

Área	Subárea
QUÍMICA	CIENCIA DE LOS MATERIALES

Resumen (abstract):

Los experimentos de predesilicación y digestión se realizaron en un autoclave, en donde se colocó la masa de la bauxita a la relación molar requerida (FMC) y la solución a digerir (LAD), se ajustaron la temperatura y las revoluciones del autoclave y se dejó reaccionar esta solución a distintos tiempos de residencia, 2, 4, 6 y 8 horas. Una vez finalizada la predesilicación y la digestión, se filtraron las soluciones, los sólidos fueron analizados por difracción y fluorescencia de Rayos-X, el filtrado fue analizado por espectrometría de emisión inductivamente acoplado a un plasma (ICP), detector infrarrojo no dispersivo y titulación termométrica. En las soluciones obtenidas se pudo observar una disolución ligera de la concentración de sílice durante la digestión al aumentar el tiempo de predesilicación de la bauxita. Este decrecimiento al ser correlacionado con la concentración de sílice presente en el sólido, confirma que la transformación de caolinita al producto de desilicación (DSP) influye en la solubilidad de la sílice durante la digestión, sin embargo está claro que la predesilicación prevendría la solubilidad de la sílice durante la digestión. Al eliminarse el carbonato de la solución conlleva a un consumo de alúmina y NaOH. En los experimentos realizados con metacaolín se observó una disolución más acelerada de sílice debido a que el metacaolín presenta una proporción de disolución mayor que la del caolín, por la deshidratación de la molécula lo cual lo hace mas reactivo. Al caracterizar por difracción de Rayos X los sólidos obtenidos después de la predesilicación, estos mostraron como estructura principal gibbsita. Los espectros de difracción de Rayos X de los sólidos obtenidos después de la digestión presentaron picos característicos de estructura tipo hidroxisodalita.

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 3/5

Contribuidores:

Apellidos y Nombres	ROL / Código CVLAC / e-mail	
Dr. Benjamín Hidalgo-Prada	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input checked="" type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/>
	CVLAC	
	e-mail	
	e-mail	
Ing. Luisa García	ROL	CA <input checked="" type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/>
	CVLAC	
	e-mail	
	e-mail	
Lic. Erik Farias	ROL	CA <input checked="" type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/>
	CVLAC	
	e-mail	
	e-mail	
	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/>
	CVLAC	
	e-mail	
	e-mail	

Fecha de discusión y aprobación:

Año Mes Día

2008	10	22
------	----	----

Lenguaje: Esp

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 4/5

Archivo(s):

Nombre de archivo	Tipo MIME
tesisalejavelasrin	Tesis_alumina

Alcance:

Espacial : _____ (Opcional)

Temporal: _____ (Opcional)

Título o Grado asociado con el trabajo: Licenciada en Química

Nivel Asociado con el Trabajo: Licenciatura

Área de Estudio: Química

Institución(es) que garantiza(n) el Título o grado:

UNIVERSIDAD DE ORIENTE NÚCLEO DE SUCRE

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso –
5/5

Derechos:

Yo, Alejandra J. Velásquez R., portadora de la C.I. N° 15 576 471,
autorizo a la biblioteca central de la UDO-Sucre la utilización de mi
trabajo de grado, para ser publicada en su totalidad.



AUTOR 1

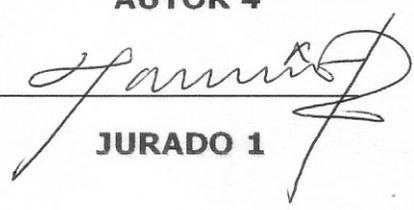
AUTOR 2

AUTOR 3

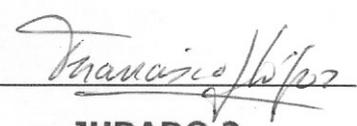


TUTOR

AUTOR 4



JURADO 1



JURADO 2

POR LA SUBCOMISIÓN DE TESIS

