

Ingeniería

Revista de la Universidad de Costa Rica

ENERO / JUNIO 1991 VOLUMEN 1 Nº 1



INGENIERIA

Revista Semestral de la Universidad de Costa Rica

Volumen I Enero-Junio 1991 Número 1

DIRECTOR

Rodolfo Herrera J.

CONSEJO EDITORIAL

Armando Castro A. (editor)
Víctor Hugo Chacón P.
Gerardo Chacón V.
Miguel Dobles U.
Ronald Jiménez Ch.
Ismael Mazón G.
Domingo Riggioni C.

CORRESPONDENCIA Y SUSCRIPCIONES

Editorial de la Universidad de Costa Rica
Apartado Postal 75
2060 Ciudad Universitaria Rodrigo Facio
San José, Costa Rica.

CANJES

Universidad de Costa Rica
Sistema de Bibliotecas, Documentación e Información
Unidad de Selección y Adquisiciones-CANJE
Ciudad Universitaria Rodrigo Facio
San José, Costa Rica

Suscripción anual:

Costa Rica: ₡500,00
Otros países: US \$20.00

Número suelto:

Costa Rica: ₡250,00
Otros países: US \$10.00





Impreso en la
Oficina de Publicaciones
de la Universidad de Costa Rica

Edición aprobada por la Comisión Editorial de la Universidad de Costa Rica
1991 EDITORIAL DE LA UNIVERSIDAD DE COSTA RICA

Todos los derechos reservados conforme a la ley

Ciudad Universitaria Rodrigo Facio

San José, Costa Rica

Edición Técnica: *Guillermo Loría M.*
Fernando Durán A.

Revisión Filológica: *María Teresa Bolaños*

Montaje Gráfico: *Adalberto Ramírez*

620.005

1-46i

Ingeniería / Universidad de Costa Rica. --

Vol. 1, no. 1 (ene./jun. 1991) -- San José, C. R. : Editorial de la Universidad de Costa Rica, 1991 -- (Oficina de Publicaciones de la Universidad de Costa Rica)

v. : il.

Semestral.

1. Ingeniería -- Publicaciones periódicas.

CCC/BUCR-250



MODELO CINÉTICO PARA LA DESILIZACION

Ing. Gerardo Ant. Rojas M.*

Resumen

Se propone un modelo cinético para la desilización de las soluciones de aluminato de sodio en el proceso alcalino húmedo, el cual es verificado por experiencias realizadas a las temperaturas de: 85-105°C, utilizando el Método Integral de Análisis de Datos.

Summary

A kinetic model for desilication of solutions of sodium aluminate during the wet alkaline process is proposed. Such a model has been proved by means of experiments carried out in the range of 85-105°C. The experimental results have been dealt with the Integral Method of Data Analysis.

INTRODUCCION

En condiciones de un ritmo intenso de la demanda mundial de alúmina y de las limitaciones de las reservas de bauxita de calidad superior, se impone la necesidad de explotar las bauxitas de calidad inferior. Debido a la reducida razón de sílice de estas bauxitas ($N = \% \text{Al}_2\text{O}_3 / \% \text{SiO}_2$), en su procesamiento por la tecnología alcalina húmeda, aparecen grandes dificultades ligadas especialmente con la imposibilidad de efectuar una adecuada eliminación del sílice. El contenido del sílice de las soluciones de aluminato debe controlarse 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 .

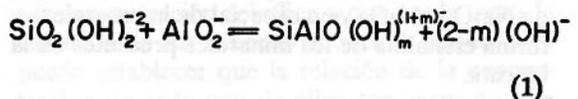
Se ha establecido que en el proceso de solubilización de las bauxitas, los compuestos de silicio interaccionan con las soluciones alcalinas, transformándose en aluminosilicatos de sodio hidratados. El proceso de formación de los aluminosilicatos es lento, y por esta causa se extiende a todas las fases de la tecnología alcalina húmeda. Lo anterior conduce a una serie de inconvenientes como: impurificación del hidróxido de aluminio por la separación de los aluminosilicatos insolubles en la fase de descomposición y disminución del coeficiente de transmisión de calor.

Por tal razón, se pretende con este estudio obtener un modelo de desilización, que permita evaluar el contenido del sílice de las soluciones de aluminato, haciendo uso de la bauxita nacional.

Desilización

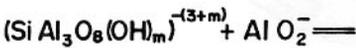
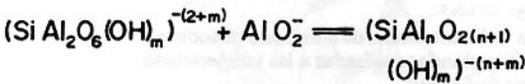
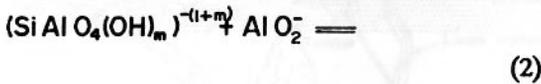
En la tecnología del tratamiento de las bauxitas por el proceso Bayer la presencia del sílice en concentraciones pequeñas en la materia prima, sujeta a las primeras fases tecnológicas, no constituye un impedimento. Cuando el contenido de sílice sobrepasa el 6% en peso se hace necesaria la operación de 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 temperaturas relativamente altas, y por esta razón este proceso se lleva a cabo en la fase de solubilización en autoclave. Se ha establecido que en el proceso de solubilización de las bauxitas, los compuestos de silicio, tanto las formas amorfas como las cristalinas, interaccionan con las soluciones alcalinas o de aluminatos siendo transformadas en aluminio-silicatos de sodio hidratados poco solubles^[4]. De acuerdo con la literatura^[1], el proceso de formación del complejo aluminosilícico sucede según la reacción:

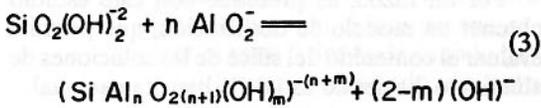


* Escuela de Ingeniería Química
Facultad de Ingeniería
Universidad de Costa Rica

Con el aumento de la concentración de los iones de aluminio ocurre la formación de nuevos complejos aluminosilícicos:

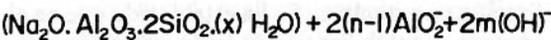
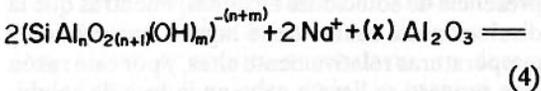


Siendo la reacción total:



donde $n = 1, 2, 3, 4$.

La formación del hidroaluminato de sodio de estos complejos ocurre de acuerdo con la reacción:



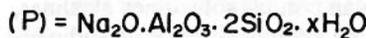
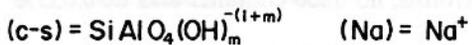
La interacción de los compuestos de silicio con las soluciones alcalinas de aluminatos se desarrolla a temperaturas bajas, entre 95° y 100°C, y en un intervalo grande de concentraciones. La velocidad de disolución depende de una serie de factores, tales como: temperatura, concentración de Na_2O y Al_2O_3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

Para evitar las incrustaciones de aluminosilicatos en los tubos de los intercambiadores de calor, en el caso de un contenido elevado de sílice en la bauxita, se efectúa una desilización de la pulpa antes de la fase de solubilización manteniéndola, bajo agitación, en un lapso de varias horas a temperaturas cercanas a 100°C.

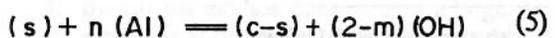
En el período inicial de contacto del sílice con la solución de aluminato, la velocidad de solución del sílice sobrepasa a la velocidad de formación del aluminio-silicato poco soluble, así mismo, en el curso de las primeras 2 63 horas de interacción, se establece en la solución la concentración máxima metaestable de sílice [3]. A continuación tiene lugar el proceso de desilización con la formación del hidroaluminio-silicato poco soluble. El contenido de sílice en la solución de aluminato en el equilibrio está en función de la solubilidad del hidroaluminio-silicato. El proceso de transformación del sílice de la bauxita en hidroaluminio-silicato transcurre en dos etapas: la disolución del sílice en la solución de aluminato y la cristalización del hidroaluminosilicato de la solución.

Modelo cinético

Con base en las ecuaciones No. 3 y 4, y tomando la siguiente simbología para las concentraciones de las sustancias que intervienen:



se tiene:



$$2(c-s) + 2(Na) + x(OAL) = (P) + 2(n-1)(Al) + 2m(OH) \quad (6)$$

Definiendo la concentración total de sílice en solución como (X):

$$(x) = (s) + (c-s) \quad (7)$$

y despejando para el término (c-s) de la ecuación anterior:

$$(c-s) = (x) - (s) \quad (8)$$

Sustituyendo la ecuación No.8 en las ecuaciones No.5 y 6 se tiene:

$$2(s) + n(Al) \frac{k}{k'} (x) + (2-m)(OH) \quad (9)$$

$$2(x) + 2(Na) + x(OAL) \frac{j}{j'} \quad (10)$$

$$(P) + 2(n-1)(Al) + 2m(OH) + 2(s)$$

Así, las respectivas expresiones para la variación de la concentración total del sílice y del sodio en solución con el tiempo quedan:

$$\frac{d(x)}{d\theta} = k(s)^2(Al)^n - k'(x)(OH)^{2-m} + j'(Al)^{2(n-1)}(OH)^{2m}(s)^2 - j(x)^2(Na)^2 \quad (11)$$

$$-\frac{d(Na)}{d\theta} = j(x)^2(Na)^2 - j'(Al)^{2(n-1)}(OH)^{2m}(s)^2 \quad (12)$$

Con base en la consideración de que la concentración del sodio en solución es muy grande y que prácticamente no varía, la ecuación número 12 se iguala a cero y despejando para el término (s)² se tiene:

$$(s) = j(x)^2(Na)^2 / j'(Al)^{2(n-1)}(OH)^{2m} \quad (13)$$

Sustituyendo la ecuación anterior en la ecuación No.11 se obtiene:

$$\frac{d(x)}{d\theta} = K'W(x)^2 - k'(x)(OH)^{2-m} \quad (14)$$

en donde: $K' = k j / j'$
 $W = (Al)^n (Na)^2 / (Al)^{2(n-1)}(OH)$

Para las condiciones de equilibrio de la ecuación No.14 e indicando con el subíndice "o" las concentraciones del equilibrio se tiene:

$$\frac{d(x)}{d\theta} = 0 \quad y \quad (15)$$

$$K'/k = (OH)_o^{2-m} / (x)_o W_o$$

Sustituyendo la ecuación anterior en la ecuación No.14 resulta:

$$\frac{d(x)}{d\theta} = K'W_o((W/W_o)(x)^2 - (x)(x)_o((OH)/(OH)_o)^{2-m}) \quad (16)$$

Considerando que las concentraciones del (Al), (Na) y (OH) son muy grandes con respecto a la concentración del sílice, y que por lo tanto, la variación de sus concentraciones es pequeña, se puede establecer que la relación de la concentración de cada uno de ellos con respecto a la

concentración del equilibrio propio, es prácticamente igual a la unidad, y por lo tanto:

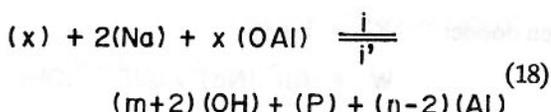
$$W / W_0 = 1 \quad \text{y} \quad (\text{OH}) / (\text{OH})_0 = 1$$

Sustituyendo los términos anteriores en la ecuación No.16, se obtiene una expresión cinética para la formación del sílice en solución:

$$\frac{d(x)}{d\theta} = k_1 ((x)^2 - (x)(x)_0) \quad (17)$$

en donde $k_1 = K' W_0$

Por otro lado, de las reacciones correspondientes a las ecuaciones No.9 y 10 se tiene la resultante:



la cual se puede identificar como un balance de (X) en solución, y la expresión para el consumo de sílice total en solución en función del tiempo es:

$$\frac{-d(x)}{d\theta} = i(x)(\text{Na})^2 - i'(\text{OH})^{m+2}(\text{Al})^{n-2} \quad (19)$$

Para las condiciones de equilibrio de la ecuación No.19 e indicando con el subíndice "o" las concentraciones del equilibrio se tiene:

$$\frac{-d(x)}{d\theta} = 0 \quad \text{y} \quad i/i' = (\text{OH})_0^{m+2}(\text{Al})_0^{n-2} / (x)_0(\text{Na})_0^2 \quad (20)$$

Sustituyendo la ecuación anterior en la ecuación No.19 y colocando como factor común el término $(\text{Na})^2$ se obtiene:

$$\frac{-d(x)}{d\theta} = i(\text{Na})_0^2 ((x)(\text{Na})^2 / (\text{Na})_0^2 - (x)_0(Z)^2 / (Z)_0^2) \quad (21)$$

en donde $(Z) = (\text{OH})^{m+2}(\text{Al})^{n-2}$

Aplicando los criterios que se establecieron previamente para (Al), (Na) y (OH), y definiendo la constante $k_2 = i(\text{Na})_0^2$, se tiene:

$$\frac{-d(x)}{d\theta} = k_2 ((x) - (x)_0) \quad (22)$$

Dado el origen de las ecuaciones No.17 y 22 antes obtenidas, es de esperarse que la unión de ambas establezcan una aproximación del comportamiento del sílice total en la solución; por lo que se analizará el modelo cinético:

$$\frac{d(x)}{d\theta} = k_1((x)^2 - (x)(x)_0) - k_2((x) - (x)_0) \quad (23)$$

Aplicando la condición de equilibrio al modelo anterior y haciendo uso de la Regla de L'Hopital, se tiene que:

$$K = k_1 / k_2 = 1 / (x)_0 \quad (24)$$

Sustituyendo el cálculo anterior a la ecuación No.23, el modelo cinético propuesto se reduce a:

$$\frac{d(x)}{d\theta} = k_1((x) - (x)_0)^2 \quad (25)$$

Método experimental

La composición química de la bauxita que se utilizó, en base seca, se muestra en la Tabla No.1. Las experiencias de laboratorio fueron realizadas con un equipo experimental que comprende: un termostato con aceite, un agitador mecánico, un vaso tipo erlenmeyer, tubos de ensayo, pipetas y una centrífuga. La velocidad del agitador fue de 300 revoluciones por minuto, y las temperaturas tanto del baño de aceite como de la muestra, se mantuvieron constantes. A partir de un volumen de reacción total de 0.44 litros, se extraen muestras de aproximadamente 5 mililitros, utilizando una pipeta y se colocan en tubos de ensayo, los cuales son cerrados herméticamente con tapones de hule. Al inicio de la reacción se toman dos muestras, una al tiempo cero y otra a los 7.5 minutos. Posteriormente, las muestras son extraídas cada 15 minutos durante los primeros 60 minutos y luego cada 30 minutos, hasta un total de 3 ó 5 horas. Las muestras anteriormente indicadas son centrifugadas y se extrae la solución clara con una pipeta y son traspasadas a otro tubo de ensayo para su respectivo análisis. Dichas soluciones son analizadas en una unidad de absorción atómica, para la determinación de la composición del sílice en solución. En la Tabla No.2 se muestran los datos para una corrida experimental y su ilustración en la Figura No.1.

Componente	% (peso)
Si O ₂	7.92
Al ₂ O ₃	48.21
Fe ₂ O ₃	16.56
Cu O	0.92
Pérdida por ignición	<u>26.39</u>
	100.00

TABLA 1. Composición química de la bauxita.

MUESTRA No.	TIEMPO DE AGITACION (min)	CONCENTRACION Si O ₂ (g/l)
1	0	2.53
2	7.5	5.60
3	15	4.06
4	30	2.86
5	45	2.59
6	60	3.30
7	90	2.36
8	120	1.98
9	150	1.69
10	180	1.51
11	210	1.48
12	240	1.39

TABLA 2. Datos experimentales del SiO₂ en solución.

K (L/G)	T (°C)
0.75	85
0.79	90
1.04	95
1.19	100
1.23	105

TABLA 3. Variación de la constante de equilibrio con la temperatura.

Resultados y discusión

El modelo cinético propuesto fue aplicado a varias pruebas experimentales, haciendo uso del método integral de análisis de datos, lo cual se muestra en las Figuras No.2, 3, 4, 5 y 6; y en las cuales se observa una distribución lineal de los datos. Lo anterior se cumple para un tiempo

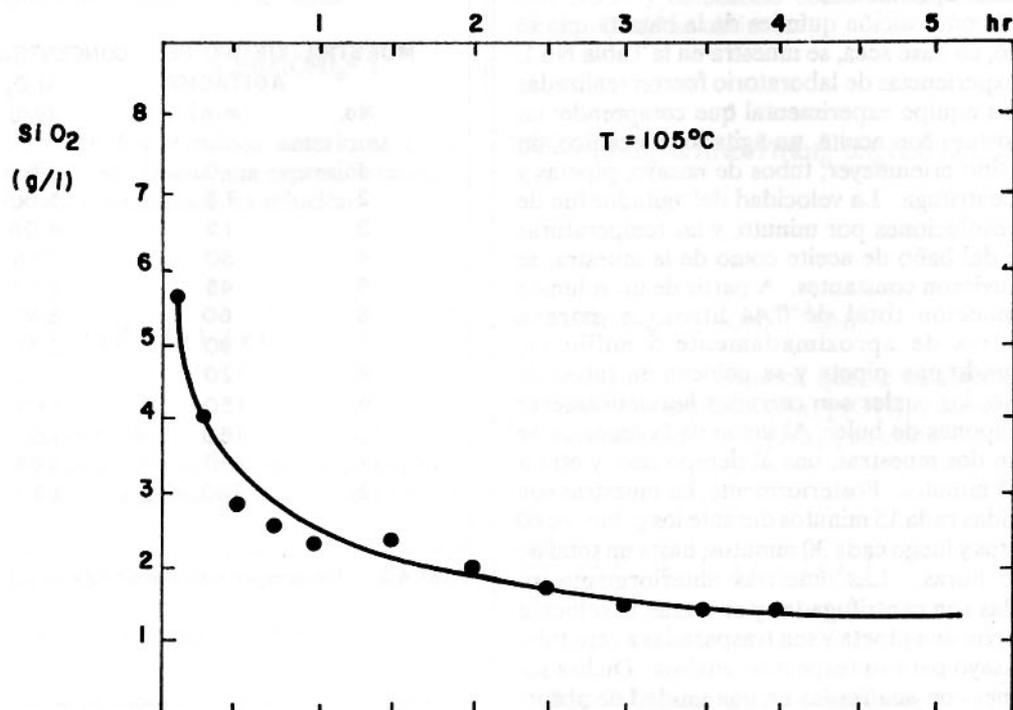


FIGURA 1. Composición del sílice en solución.

promedio de agitación de hasta tres horas y media, notándose en algunos casos, después del tiempo indicado, una gran dispersión de los datos como consecuencia de la aproximación a la concentración del equilibrio, en donde el modelo cinético tiende a indefinirse. La curva de trazo continuo se muestra en la Figura No.1, y corresponde a la aplicación directa del modelo. Para el ámbito de temperaturas estudiado se lograron obtener los valores numéricos correspondientes a las constantes de equilibrio, los cuales se resumen en la Tabla No.3, y de acuerdo con la Figura No.7, se determinó que la constante de equilibrio sigue la teoría de Arrhenius, obteniéndose para ella la expresión:

$$\ln(K) = 10.28 - 3.79/T \quad (26)$$

la cual presenta un índice de correlación de 0.965.

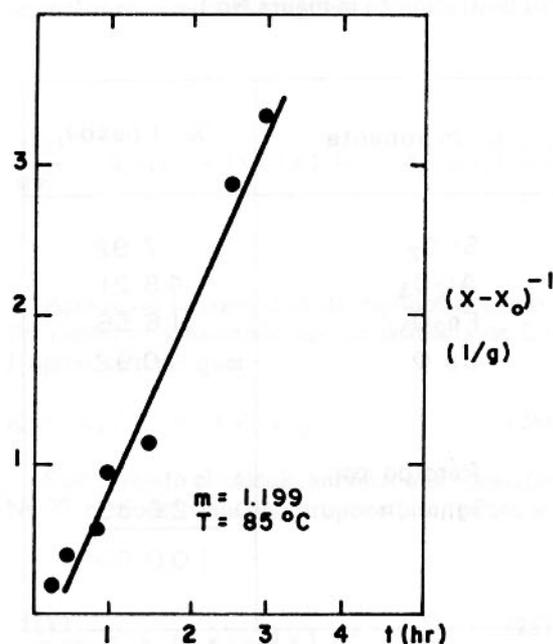


FIGURA 2.

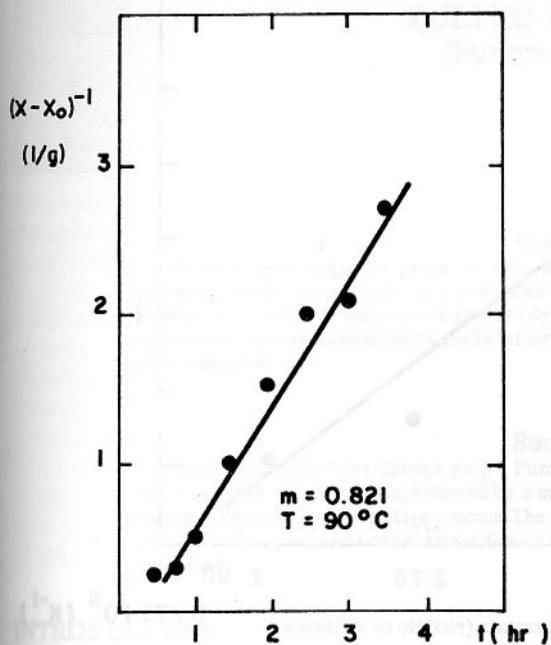


FIGURA 3.

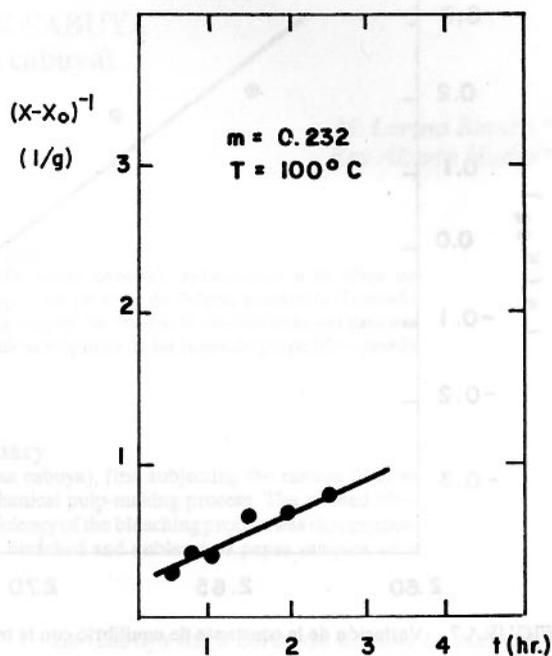


FIGURA 5.

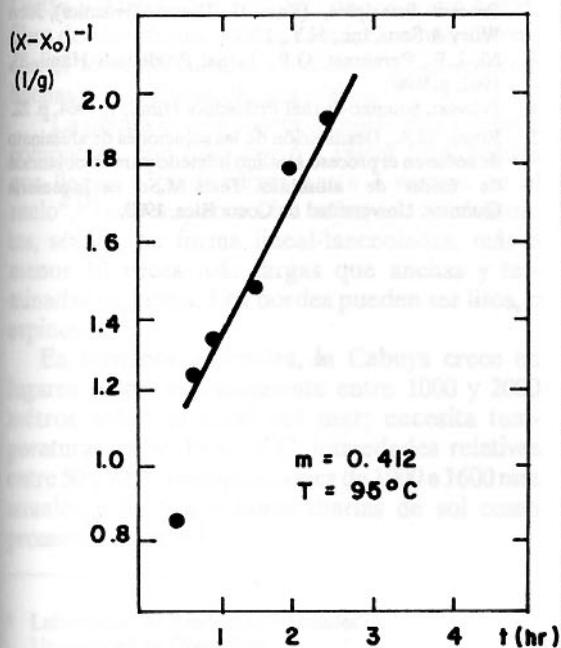


FIGURA 4.

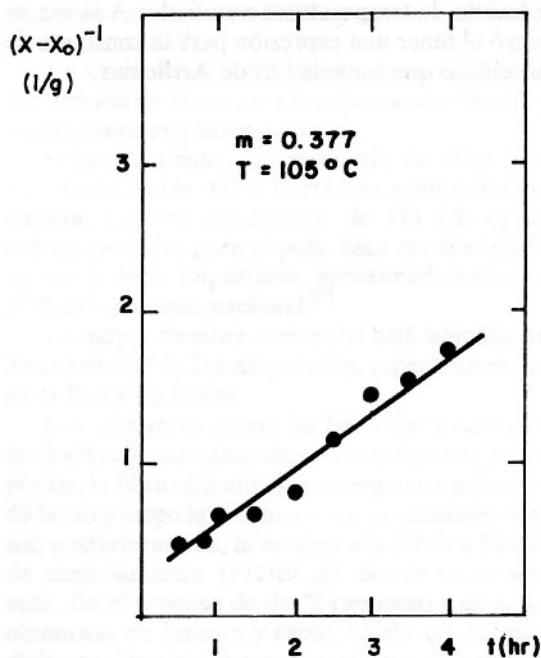


FIGURA 6.

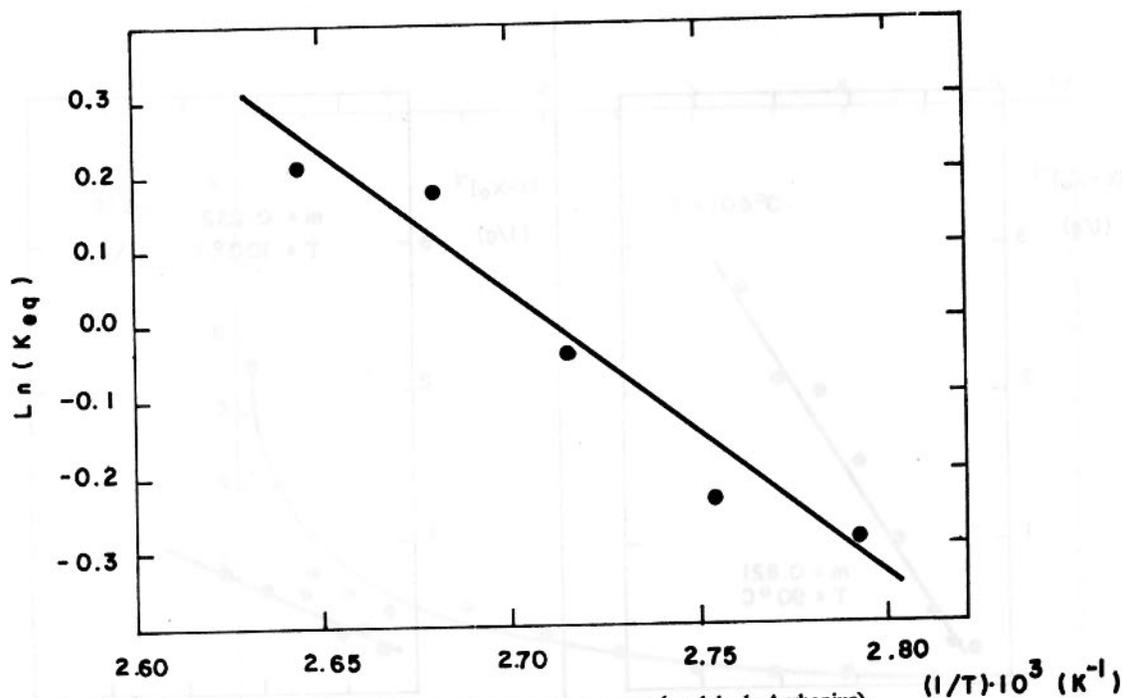


FIGURA 7. Variación de la constante de equilibrio con la temperatura (modelo de Arrhenius).

Conclusiones

El modelo cinético deducido en este trabajo representa adecuadamente el comportamiento del proceso de desilización, para las condiciones y ámbito de temperaturas estudiado. A la vez, se logró obtener una expresión para la constante de equilibrio que sigue la Ley de Arrhenius.

Referencias

1. Breuer, R.C., Barsotti, L.R., Kelly, A.C., Behaviour of Silice in sodium-aluminate solutions-Extractive Metallurgy of Aluminium, 1964, Vol. I, p. 133.
2. Hougen, O.A., Watson, K.M., Ragatz, R.A., Chemical Process Principles, (Part II Thermodynamics), John Wiley & Sons, Inc., N.Y., 1959.
3. Ni, L.P., Perehrest, G.P., Jurnal Prikladnoi Himii, 35, 1962, p. 944.
4. Pehvest, Solenko-Jurnal Prikladnoi Himii, 1, 1964, p. 22.
5. Rojas, G.A., Desilización de las soluciones de aluminato de sodio en el proceso alcalino húmedo para la obtención de óxido de aluminio. Tesis M.Sc. en Ingeniería Química, Universidad de Costa Rica, 1983.