

Obtención de $\alpha - Al_2O_3$ a partir de escoria de aluminio

Obtaining $\alpha - Al_2O_3$ from aluminium slag

L. Trejo-Trejo ^{a,*}, M. del C. Zurita-Álvarez ^a, F. Legorreta-García ^a, N. K. Pérez-González ^a, D. Díaz-Guzmán ^a

^a Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 42184, Pachuca, Hidalgo, México.

Resumen

El presente trabajo de investigación expone la obtención de alúmina alfa ($\alpha-Al_2O_3$) utilizando escoria de aluminio, un desecho tóxico industrial. El proceso consiste de una etapa de lixiviación de la escoria de aluminio con una solución 0.5M de NaOH, seguido de una etapa de precipitación con HCl para finalmente calcinar el sólido recuperado a una temperatura de 1200°C, durante un tiempo de 72 horas. El producto obtenido se analizó mediante las técnicas de caracterización de difracción de rayos X (DRX) para identificar las fases cristalinas existentes, microcopia electrónica de barrido (MEB) para realizar la exploración morfológica, espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS) para llevar a cabo un microanálisis semicuantitativo. Además, se analizó la solución resultante de la filtración con ayuda de la técnica de acoplamiento inductivo (ICP).

Palabras Clave:

Alúmina alfa, Escoria, Lixiviación, Precipitación, Calcificación.

Abstract

This research describes the production of alpha alumina ($\alpha-Al_2O_3$) using aluminum dross, an industrial toxic waste. The process consists of a stage of leaching the aluminum slag with a 0.5M NaOH solution, followed by a stage of precipitation with HCl to finally calcine the recovered solid at a temperature of 1200°C, for a time of 72 hours. The product obtained was analyzed using X-ray diffraction (XRD) characterization techniques to identify the existing crystalline phases, scanning electron microscopy (SEM) to perform morphological exploration, X-ray energy dispersion spectrometry (EDS) to carry out a semi-quantitative microanalysis. Furthermore, the solution resulting from the filtration was analyzed using the inductive coupling technique (ICP).

Keywords:

Alpha alumina, Slag, Leaching, Precipitation, Calcination.

1. Introducción

En México, la producción anual de aluminio representa el 1.6% de la fabricación mundial, que se calcula en 92 millones de toneladas métricas por año (Canalum, 2020). Dentro de esta producción, se genera la escoria de aluminio, un subproducto indeseable formado en la superficie del metal fundido debido a su reacción con la atmósfera, el cual llega a representar hasta el 60-70% de aluminio (Ghorab, Rizk, Matter, & Salama, 2004).

La escoria de aluminio es considerada como desecho tóxico debido a la gran cantidad de sales lixiviables que contienen y al entrar en contacto con el agua la contaminan, afectando al medio ambiente, así como la fauna y flora (Gil, 2007).

La obtención de alúmina a partir de la escoria de aluminio es una opción para darle una utilidad a este residuo. La alúmina u óxido de aluminio (Al_2O_3), puede existir en diferentes fases cristalinas, pero sólo dos de ellas son de amplio uso en la industria de los cerámicos y catalisis: la alúmina alfa ($\alpha-Al_2O_3$) y alúmina gamma ($\gamma-Al_2O_3$) (Baudín, 2021) (Xie, Kocaefe, Kocaefe, Cheng, & Liu, 2016).

La alúmina alfa ($\alpha-Al_2O_3$) cristaliza como una estructura hexagonal compacta de iones de oxígeno y es una fase con alta estabilidad termodinámica (Piconi, 2011). Además, presenta propiedades aislantes, tiene una dureza Mohs de 9.0 y una gran estabilidad a altas temperaturas, entre otras propiedades (Lumley, 2011). Este material es adecuado para aplicaciones eléctricas, refractarias, estructurales y de abrasión.

*Autor para la correspondencia: tr344271@uaeh.edu.mx

Correo electrónico: tr344271@uaeh.edu.mx (Luciashley Trejo-Trejo), zu335668@uaeh.edu.mx (María del Cielo Zurita-Álvarez), profe_974@uaeh.edu.mx (Felipe Legorreta-García), pe219945@uaeh.edu.mx (Nelly Karina Pérez-González), di264094@uaeh.edu.mx (Damián Díaz-Guzmán).

La alúmina (Al_2O_3) puede presentarse en muchas fases metaestables. Todas estas fases se transforman irreversiblemente en alúmina alfa ($\alpha-Al_2O_3$) si se calientan por encima de $1200^\circ C$ (Piconi, 2011).

La gibbsita ($Al(OH)_3$) y la bohemita ($AlOOH$) son los precursores más utilizados para su preparación. En la Figura 1 se aprecia que, durante el tratamiento térmico, estos hidróxidos de aluminio se transforman en formas metaestables de alúmina (χ -, κ -, γ' -, γ -, δ -, θ -, η - y ρ - Al_2O_3) antes de obtener la fase termodinámicamente estable $\alpha-Al_2O_3$ (Lamouri, y otros, 2017)

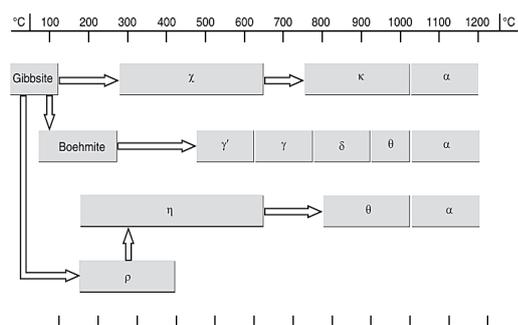


Figura 1. Transformación de fases de la alúmina a partir de la calcinación de la gibbsita y bohemita (Lumley, 2011) (Wefers, 1983)

Por lo tanto, la finalidad de este estudio es obtener alúmina alfa ($\alpha-Al_2O_3$) a partir de escoria de aluminio mediante un proceso de lixiviación con NaOH, seguido de una etapa de precipitación con HCl y finalmente la calcinación del precipitado a una temperatura de $1200^\circ C$. El producto obtenido fue analizado por difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX). Además, la solución resultante de la filtración se analizó con la técnica de espectrofotometría de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente (ICP - OES).

2. Metodología

La escoria de aluminio se obtuvo del laboratorio de pirometalurgia que pertenece a la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. El diagrama de flujo del proceso experimental se muestra en la Figura 2. Se redujo el tamaño de partícula mediante un proceso de conminución a través de una trituradora de quijadas, y posteriormente, una de rodillos. El tamizado se realizó con la ayuda de una malla marca Tyler #250, tomando 5 g de la muestra que pasaron a través de la malla. Esta muestra fue sometida a un proceso de lixiviación en un vaso precipitado de 1 L que contenía una solución de 0.5 M de NaOH a un pH de 13 y manteniendo agitación constante durante 72 horas. Posteriormente se agregó HCl hasta ajustar a un valor de pH 7 con el propósito de formar un precipitado de $Al(OH)_3$, determinado por medio del programa Hydra Medusa. Este fue recuperado mediante la separación a través de un filtrado al vacío. El sólido resultante en esta etapa de desarrollo se envió a analizar por espectrometría de dispersión de rayos x (EDS) y el líquido resultante por espectroscopía de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente (ICP - OES). Mientras que el sólido se expuso a una temperatura de $90^\circ C$ durante 24 horas, de donde se obtuvieron 1.9279 g. Finalmente, fue calcinada a $1200^\circ C$, en un horno mufla marca LabTech modelo LEF-205S-0 obteniendo 1.4416 g de producto resultante. Por el cual fue analizado

mediante las técnicas de caracterización de difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopía de energía dispersiva (EDS).

Para el análisis en DRX la muestra se pulverizó en un mortero de ágata, y se llevó a un difractómetro marca INEL modelo Equinox 2000. Se manejaron las condiciones de operación de 20 mA de corriente, un voltaje de 30KV, una distancia entre los canales de $0.03 2\theta$, se utilizó una fuente de radiación de $Co-K_{\alpha 1}$, una longitud de $\lambda = 1.78910 \text{ \AA}$ en un detector curvo. Esto fue llevado a cabo en un tiempo de exposición de 15 minutos. Se identificaron las fases con el software Match 3.0.

Se tomaron dos micrografías de la escoria, antes del tratamiento y después del proceso, con un equipo marca JEOL modelo IT300. Se utilizaron electrones secundarios con un voltaje de 20 kV, un diámetro de haz de P.C. 30. Para la micrografía antes del tratamiento se tomó con una distancia de trabajo de 12.6 mm y una amplificación de $\times 1400$, obteniendo una resolución teórica de $10 \mu m$. Para la micrografía después del tratamiento la distancia de trabajo fue de 12.9 mm, con una amplificación de $\times 1500$ y la misma resolución teórica. En conjunto, el análisis elemental se realizó con un detector X-MAX de la casa Oxford Instruments a un voltaje de 20 keV. La concentración de los elementos: Al, Ca, K, Mg, Na y Si, en la solución resultante con pH 7 se realizó con un equipo Perkin Elmer Optima.

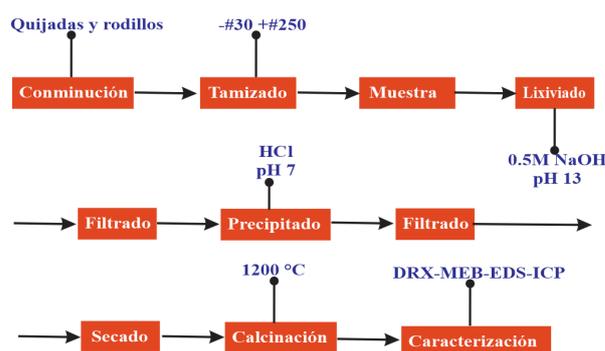


Figura 2. Diagrama de flujo del proceso experimental.

3. Análisis y resultados.

En las Figuras 3 y 4 se presentan los difractogramas del producto antes y después de la calcinación a $1200^\circ C$, respectivamente. En el primero se presentan las fases aluminio (Al) y cordierita ($K_{0.17}Mg_2Al_{4.17}Si_{4.83}O_{18}$), correspondientes a las fichas PDF 01-089-2769 y 01-077-0293, respectivamente. Mientras en el segundo difractograma se identificaron las fases de alúmina alfa ($Al_2O_3 - \alpha$), jadeíta ($AlNaO_6Si_2$) y mullita ($Al_{2.41}O_{4.793}Si_{0.59}$) identificados con las fichas PDF 96-900-9672, 96-900-5502 y 96-900-0346. Los picos de mayor intensidad se asocian a las fases alúmina y mullita, por lo que, la presencia de ambas es significativa. Juan Carlos García Mayorga (García Mayorga, 2018) y Barrientos et. alt. (Barrientos-Hernández, y otros, 2021) han conseguido obtener las fases mencionadas, respectivamente, con un mayor grado de pureza.

Se puede observar en la micrografía realizada a la escoria de aluminio, ver Figura 5, que las partículas que se encuentran aglomeradas son del orden entre $1.2 - 1.8 \mu m$, aproximadamente, éstas fueron medidas con ayuda del programa libre ImageJ, ver

Figura 5a. Además, en su minoría se hallan partículas que alcanzan hasta un tamaño de 8.81, 10.42, 10.73 y 11.10 μm , aproximadamente, ver Figura 5b. Sin embargo, en el producto obtenido, ver Figura 6, las partículas que se aglomeran son mayores que las pertenecientes a la escoria de aluminio, pues éstas llegan a medir desde 1.85 hasta 7.60 μm , ver Figura 6a. Mientras que las más grandes alcanzan un tamaño de 13.74 y 27.35 μm , ver Figura 6b.

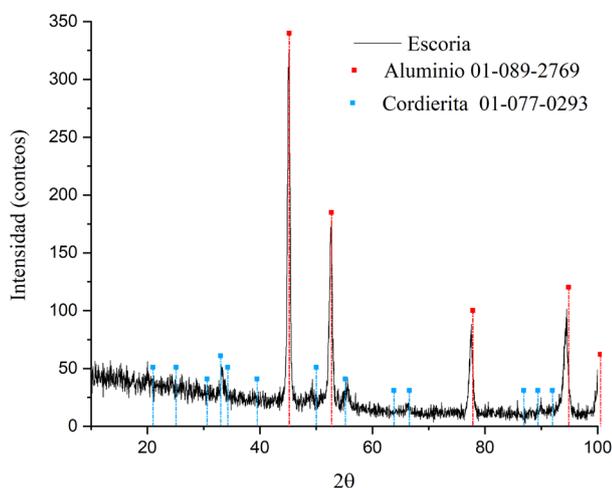


Figura 3. Difractograma de la escoria, se observa que existen las fases aluminio y cordierita.

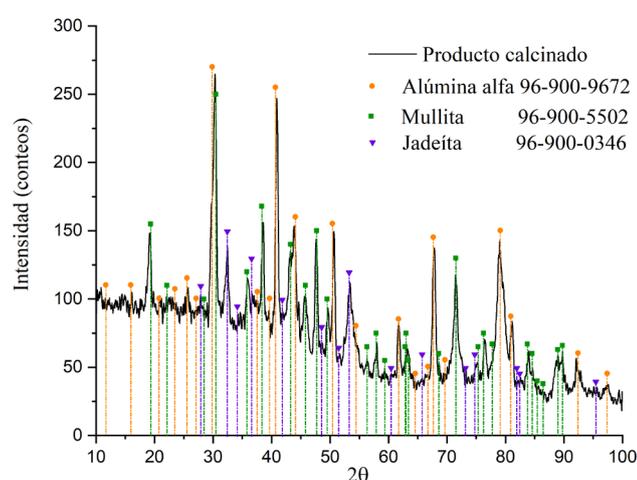


Figura 4. Difractograma del producto calcinado, se observa que existen las fases alúmina alfa, mullita y jadeíta.

La escoria es un conglomerado complejo, que incluye óxidos metálicos (p. ej., Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$, CaO , etc.), nitruros (p. ej., AlN), cloruros (p. ej., AlCl_3 , NaCl , KCl), fluoruros (p. ej., CaF_2 , NaF , AlF_3 , Na_3AlF_6 , etc.), carburos (p. ej., Al_4C_3), sulfuros (p. ej., Al_2S_3), fosfuros (p. ej., AlP), suciedad e impurezas, además del aluminio metálico (entre 80% y 20%). La lixiviación alcalina con NaOH , es un método para eliminar componentes solubles de una matriz sólida y tiene como propósito del proceso de lixiviación obtener los iones Al solubles, sin embargo, la solubilidad del Si también está presente bajo las mismas condiciones (E. & J., 2013). Diversos trabajos ponen en evidencia la disolución de Al_2O_3 y SiO_2 por acción de una lixiviación alcalina de NaOH (Meshram & Kumar Singh, 2018), (Ma, W. Brown, & Komarneni, 1998) (Novembre,

Gimeno, & Del Vecchio, 2021). Por lo que, en los análisis obtenidos por espectroscopia de energía dispersiva, tabla 1, se aprecia que la cantidad en masa en el producto calcinado con respecto a la escoria de Al se encuentra en un factor casi 3 veces mayor y la del Si dos veces mayor. Mientras, el Mg presente en la escoria se eliminó por completo, quedando el Si y Ca en el producto calcinado. La solución recuperada en la filtración, muestra una alta concentración de Na que proviene de la lixiviación con NaOH , de acuerdo al análisis por ICP, tabla 2. Los elementos Mg , K , Ca y Si se encuentran en una concentración entre 24 a 30 ppm, mientras que el Al se encuentra en menor cantidad.

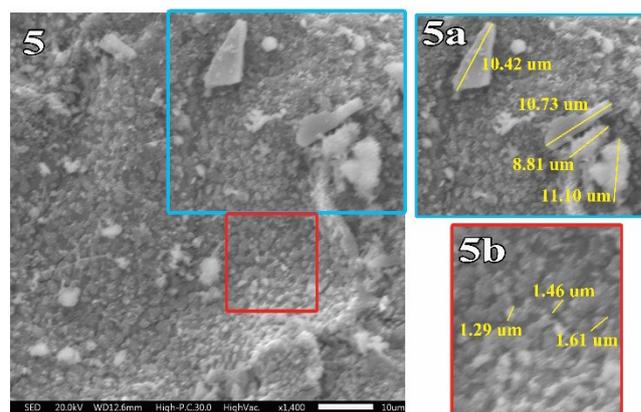


Figura 5. Micrografía a la muestra antes del proceso, escoria.

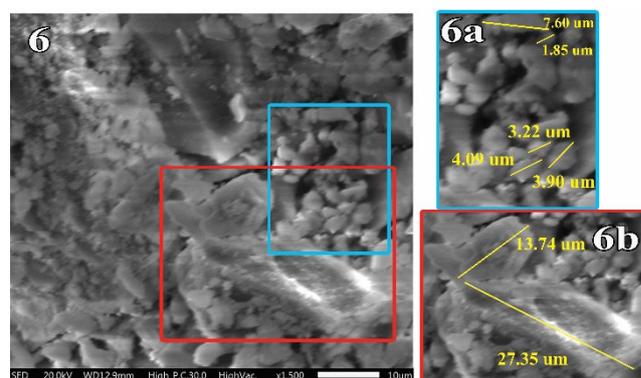


Figura 6. Micrografía a la muestra después del proceso.

Tabla 1. Análisis químico semicuantitativo obtenido por espectroscopia de energía dispersiva (EDS)

| Elementos | Escoria (% peso) | Producto (%peso) |
|-----------|------------------|------------------|
| O | 57.07 | 47.62 |
| Mg | 25.34 | ----- |
| Al | 14.56 | 43.16 |
| Si | 3.01 | 7.50 |
| Ca | ----- | 1.72 |
| Total | 100 | 100 |

Tabla 2. Análisis químico obtenido por ICP

| Elementos | ppm |
|-----------|-------|
| Al | 1.29 |
| Ca | 29.80 |
| K | 24.47 |
| Mg | 41.93 |
| Na | 140 |
| Si | 24.05 |

4. Conclusiones

Se ha determinado a nivel laboratorio que es posible a partir de escoria de aluminio obtener un producto que contenga las fases de alúmina alfa, mullita y jadeíta, por medio de un proceso de lixiviación con 0.5 M *NaOH* para ajustar el pH seguido de un proceso de calcinación a 1200°C. El uso de la lixiviación alcalina con *NaOH* ocasionó la contaminación de *Si* en el producto precipitado, así como, la ausencia del *Mg*. Sin embargo, por su consumo energético para la calcinación, consumo de reactivos, el agua requerida y las fases adicionales en el producto calcinado, se considera que no es un método conveniente para aplicarse a mayor escala.

Referencias

- Barrientos-Hernández, F., Pérez-Labra, M., Lobo-Guerrero, A., Reyes-Pérez, M., Juárez-Tapia, J., Hernández-Ávila, J., . . . Hernández-Lara, J. (2021). Effect of Particle Size and Sintering Temperature on the Formation of Mullite from Kyanite and Aluminum Mixtures. *Advances in Materials Science and Engineering*.
- Baudín, C. (2021). Alumina, Structure and Properties. En *Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses*. Elsevier.
- Canalum. (2020, Febrero 12). Cámara Nacional de la Industria del Aluminio México. México.
- E., D., & J., K. (2013). Aluminum recovery as a product with high added value using aluminum hazardous waste. *Journal of Hazardous Materials*, 316-324.
- García Mayorga , J. (2018, Enero). Síntesis de alfa alúmina por medio de técnicas electroquímicas a partir de chatarra de aluminio .
- Ghorab, H., Rizk, M., Matter, A., & Salama, A. (2004). Characterization and Recycling of Aluminum Slag. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 1663-1675. doi:<https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.11.026>
- Gil, A. (2007). Management of salt cake generated at secondary aluminum melting plants by dysposnal in a controlled landfill: Characteristics of the controlled landfill and a study of environmental impacts. *Environmental Engineering Science*, 1234-1244. doi:10.1089/ees.2006.0123
- Lamouri, S., Hamidouche, M., Bouaouadja, N., Belhouchet, H., Garnier, V., Fantozzi, G., & Trelkat, J. (2017). Control of the γ -alumina to α -alumina phase transformation for an optimized alumina densification. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 47-54.
- Lumley, R. (2011). *Fundamentals of aluminium metallurgy*. Cambridge: Woodhead Publishing.
- Ma, W., W. Brown, P., & Komarneni, S. (1998). Characterization and cation exchange properties of zeolite synthesized from fly ashes. *Journal of Materials Research*, 13(1).
- Meshram, A., & Kumar Singh, K. (2018). Recovery of valuable products from hazardous aluminum dross: A review. *Resources, Conservation & Recycling*, 95-108.
- Novembre, D., Gimeno, D., & Del Vecchio, A. (2021). Synthesis and characterization of Na-P1 (GIS) zeolite using a kaolinitic rock. *Scientific reports*.
- Piconi, C. (2011). Alumina. En *Comprehensive Biomaterials*. Elsevier., 73–94.
- Wefers, K. (1983). Properties and characterization of surface oxides on aluminum alloys. *En Advances in Materials Characterization*.
- Xie, Y., Kocaefe, D., Kocaefe, Y., Cheng, J., & Liu , W. (2016). The effect of novel synthetic methods and parameters control on morphology of nano-alumina particles. . *Nanoscale Research Letters*.