

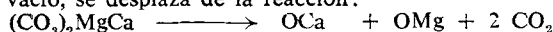
Influencia del tratamiento mecánico en el mecanismo de descomposición térmica de la dolomita*

J. M. CRIADO
F. GONZALEZ GARCIA
J. MORALES

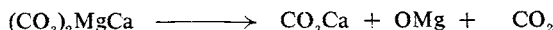
Departamento de Química Inorgánica y Departamento de Investigaciones Físicas y Químicas, Centro Coordinado del C. S. I. C., Facultad de Ciencias de la Universidad de Sevilla.

En el presente trabajo se estudia la influencia ejercida por la molienda en la textura, estructura y en el mecanismo de descomposición térmica de la dolomita, empleándose las técnicas de A. T. G., A. T. D., difracción de rayos X y medidas de superficie específica. No se ha observado que la molienda cause la descomposición de la dolomita a temperatura ambiente.

Los resultados obtenidos muestran que el mecanismo de la descomposición térmica de la dolomita, en vacío, se desplaza de la reacción:



a:



a medida que progresa la molienda de la sal.

Estos resultados se han interpretado en función de la deformación plástica sufrida por el sólido como consecuencia del tratamiento mecánico.

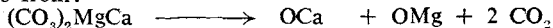
76/2/0055A

RESUMEN

Effects of mechanical grinding on the texture, structure and thermal decomposition mechanism of dolomite have been studied. T. G. A., D. T. A., X-ray diffraction and B. E. T. specific surface area techniques have been used.

Decomposition of dolomite was not observed during its grinding at room temperature.

The results obtained show that the thermal decomposition mechanism of dolomite in vacuum, changes from:



to:



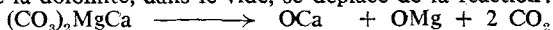
when grinding progresses.

These results could be explained on the basis of the plastic deformation of the solid caused by mechanical grinding.

SUMMARY

Dans ce travail-ci, on réalise l'étude de l'influence exercée par le moulage dans la texture, et dans la structure, de même que dans le mécanisme de décomposition thermique de la dolomite, en employant les techniques de A. T. G., A. T. D., diffraction des rayons X et des mesures de surface spécifique.

On n'a pas observé que le moulage produise la décomposition de la dolomite à la température ambiante. Les résultats obtenus démontrent que le mécanisme de la décomposition thermique de la dolomite, dans le vide, se déplace de la réaction:



à



à mesure que le moulage du sel progresse.

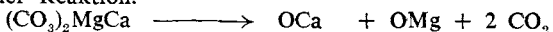
Ces résultats ont été interprétés en fonction de la déformation plastique soufferte par le solide à conséquence du traitement mécanique.

RÉSUMÉ

Dieser Beitrag befasst sich mit dem Einfluss der Vermahlung auf das Gefüge, auf die Struktur und auf Mechanismus der thermischen Zersetzung des Dolomits. Es wurden folgende Verfahren angewendet: T. D. A., T. G. A., Röntgenstrahlenbeugung und Messung der spezifischen Oberfläche.

Es wurde keine durch die Vermahlung hervorgerufene Zersetzung des Dolomits bei Raumtemperatur festgestellt.

Die Ergebnisse zeigen, dass der Mechanismus der thermischen Zersetzung des Dolomits im Vakuum von der Reaktion:



auf die Reaktion:



sowie die Salzvermahlung fortschreitet, übergeht.

Diese Ergebnisse wurden auf Grund der vom Festkörper durch die mechanische Behandlung erlittenen plastischen Verformung gedeutet.

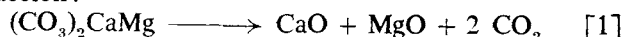
ZUSAMMENFASSUNG

1. INTRODUCCION

El estudio de la descomposición térmica de los carbonatos de metales alcalinotérreos ha merecido la atención de numerosos autores (1-5). Ello se debe, probablemente, tanto a la aparente simplicidad del

mecanismo de estas reacciones como al interés técnico de estos materiales, ya que se utilizan en la industria cerámica como fundente básico en la industria siderúrgica, etc.

En lo que respecta a la dolomita, Haul (1) y otros autores (2), estudiando su descomposición térmica en vacío, han concluido que ésta tiene lugar según la reacción:



(*) Comunicación presentada en la Sección de Ciencia Básica durante la XV Reunión Anual de la S. E. C. V., celebrada en La Toja (Potevedra), 22-25 septiembre 1975.

Por otra parte, el hecho de que aparezcan dos picos endotérmicos a 800 y 950 °C en el diagrama de A. T. D. de dicha sal ha llevado a numerosos autores (3) a concluir que la descomposición térmica transcurre a través del proceso:



responsable del primer pico del diagrama de A. T. D. de la dolomita. El segundo pico de dicho diagrama se ha atribuido en la literatura a la descomposición térmica del CO_3Ca formado en la reacción anterior.

Según Webb y Kruger (3), la temperatura a que aparece el primer pico en el diagrama de A. T. D. de la dolomita es superior a aquella a la que se observa la descomposición térmica del CO_3Mg en el diagrama de A. T. D. de esta última sustancia, debido a que en el primer caso se requiere la energía de descomposición de la sal doble en sus sales simples, además de la necesaria para la descomposición del CO_3Mg .

Teniendo en cuenta las consideraciones anteriores, Barta y Bruthans (4) han atribuido la disminución de la intensidad del primer pico del diagrama de A. T. D. de la dolomita y su desplazamiento a temperaturas inferiores, observado al someter dicha muestra a prolongada molienda, a su descomposición en CO_3Ca y CO_3Mg como consecuencia del citado tratamiento.

Bradley y colaboradores (5) han observado, en cambio, que a la vez que disminuye la temperatura del primer pico al moler la dolomita decrece la intensidad de las líneas de difracción de rayos X que poseen un factor de forma $\text{Ca}^{++} - \text{Mg}^{++}$, con pequeña contribución de átomos de carbono y oxígeno. Dichos resultados se han interpretado (5) considerando que durante la deformación mecánica de la dolomita tiene lugar una emigración de iones Ca^{++} y Mg^{++} en ciertas direcciones de la red, que conduce a la creación de núcleos localmente enriquecidos en alguno de estos iones.

Es necesario señalar, sin embargo, que en publicaciones recientes (6) se ha puesto claramente de manifiesto que las conclusiones alcanzadas sobre la estabilidad térmica de sólidos, basándose en diagramas de A. T. D., pueden estar afectadas de serios errores, dado que, si se trata de reacciones reversibles, la temperatura del pico de A. T. D. pueden ser notablemente influenciada por la atmósfera creada alrededor de la muestra por los gases resultantes de la descomposición.

En el caso de la dolomita se ha observado que si se registra el diagrama de A. T. D. haciendo pasar a través de la muestra un flujo moderado de gases de bajo peso molecular, tal como el helio, se observa un solo pico endotérmico. Ello ha llevado a concluir que la descomposición de la dolomita transcurre a la presión atmosférica a través del mismo mecanismo propuesto por Hault (1) para la descomposición en vacío. La aparición de un segundo pico en los diagramas de A. T. D. convencionales de la dolomita se ha justificado (6), admitiendo que si no se elimina el CO_2 resultante de la descomposición, éste reacciona con el CaO , dando lugar a la formación de CO_3Ca , que se descompondría a temperatura superior.

Lo anteriormente expuesto podría dar lugar a que los resultados aportados en la literatura para las muestras de dolomita molida no se deben exclusivamente a la influencia primaria ejercida en la estabilidad térmica de la sal por las características texturales y estructurales inducidas en la misma por el trata-

miento mecánico, sino también al efecto secundario de estos factores en la permeabilidad del sólido y, por tanto, a su influencia en la velocidad de difusión de los gases resultantes de la reacción.

Teniendo en cuenta lo expuesto, se ha considerado de interés llevar a cabo un estudio de la influencia ejercida por la molienda en la textura, estructura y estabilidad térmica de la dolomita, en condiciones que excluyan la posibilidad de reacciones secundarias entre el CO_2 y los productos sólidos resultantes de la descomposición, al objeto de compararlos con los datos obtenidos en los diagramas de A. T. D. de las mismas muestras realizadas en atmósfera de aire como es convencional. De este modo se pretende contribuir a clarificar los resultados contradictorios que aparecen en la bibliografía.

2. MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES

2.1. MATERIALES

La muestra de dolomita ha sido suministrada por S. A. E. de Productos Dolomíticos, procedente de las canteras "La Concha" y "Bezana", Revilla de Camargo (Santander). El análisis químico ha dado el siguiente resultado: pérdida por calcinación, 46,44 por 100; residuo insoluble en ClH , 0,60 por 100; óxidos de Fe y Al, 0,63 por 100; OCa y OMg , 21,05 por 100.

2.2. ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL

Se ha utilizado un aparato AMINCO, Mod. 4-4442 A. La temperatura se ha medido con pares termoeléctricos de cromel-alumel, utilizándose como muestra de referencia alúmina calcinada previamente a 1.000 °C. Todos los diagramas se han obtenido con una velocidad de calentamiento de 16 °C/min.

2.3. ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO

Se ha empleado una electrobalanza CAHN, modelo RG. Las descomposiciones se han realizado siempre en vacío a una presión de 10^{-4} Torr. La velocidad de calentamiento empleado ha sido de 12 °C/min.

2.4. MEDIDAS DE SUPERFICIE ESPECIFICA

La superficie específica de las muestras se ha determinado por el método de B. E. T., siendo el adsorbato gas nitrógeno espectroscópicamente puro.

2.5. DIAGRAMAS DE DIFRACCION DE RAYOS X

Los diagramas de polvo de las muestras se han obtenido con un aparato PHILLIPS P. W. 1060, provisto de contador Geiger, empleándose radiación de $\text{CuK}\alpha$ y filtro de Ni.

2.6. MOLINO DE BOLAS

La molienda de las muestras de dolomita se ha llevado a cabo en un molino planetario de bolas "COLORECORD 20 A", dotado de una velocidad de rotación de 400 r. p. m. El aparato va provisto de un jarro de esteatita de 300 c. c. y carga de 20 bolas del mismo

material de 15 mm de diámetro. El peso de muestra empleado en cada caso era alrededor de 5 g.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

En la figura 1 se incluyen los diagramas de A. T. D. de la muestra de dolomita descrita en 2.1 antes y después de molerla durante media, una y media, dos y cuatro horas, respectivamente, del modo indicado en 2.6. Puede observarse que al poco tiempo de iniciarse el tratamiento mecánico disminuye notablemente la temperatura del primer pico a la vez que aparece un nuevo efecto térmico entre 500 y 600 °C, cuya magnitud aumenta a expensas de aquél a medida que se eleva el tiempo de molienda.

Aunque los resultados de la figura 1 concuerdan con los de Barta y Bruthans (4), los diagramas de difracción de rayos X obtenidos en este trabajo indican que la dolomita no se ha descompuesto en CO_3Ca y CO_3Mg , a temperatura ambiente, como consecuencia del tratamiento mecánico, según puede observarse en la figura 2, en la que, a título de ejemplo, se comparan los difractogramas de las muestras original y molida durante cuatro horas. En el difractograma de esta última sólo se observa un ensanchamiento de las líneas de difracción que podría atribuirse a la disminución del tamaño de los dominios coherentes de difracción o al aumento del contenido de dislocaciones durante el tratamiento mecánico.

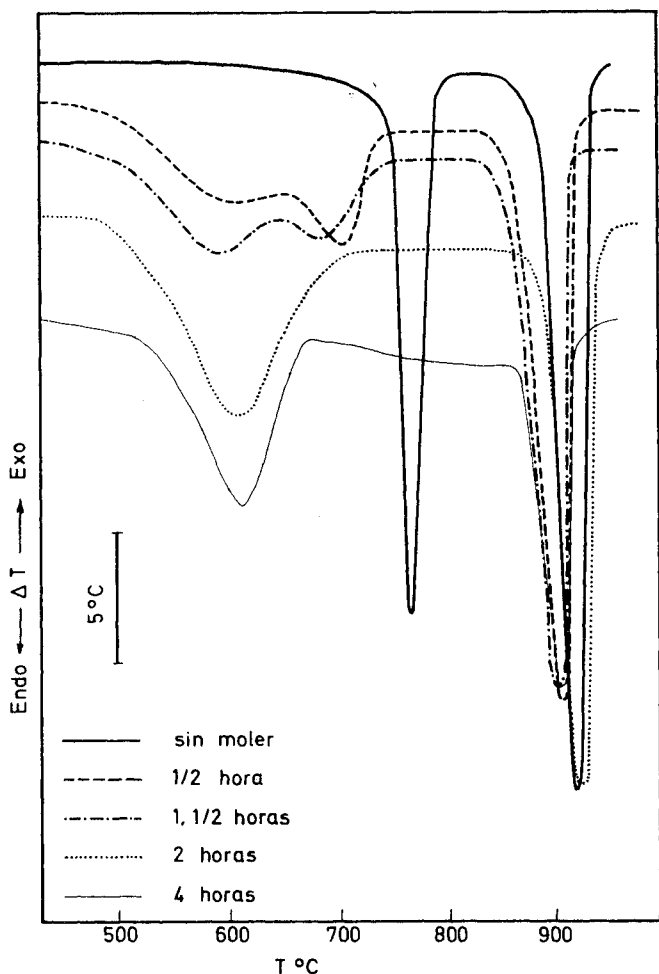


FIG. 1.—Curvas de Análisis Térmico Diferencial de la dolomita sometida a diferentes tratamientos mecánicos.

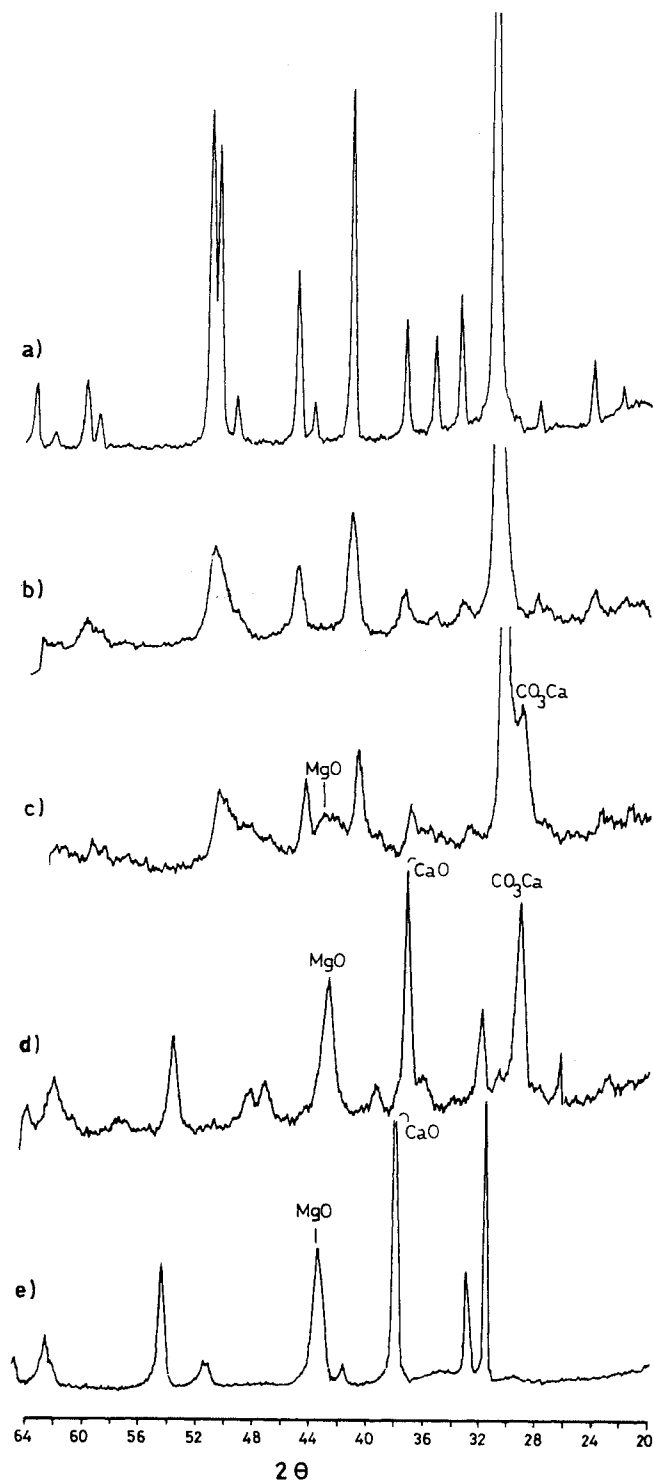


FIG. 2.—Diagramas de difracción de rayos X de la dolomita sometida a diferentes tratamientos: a) sin moler; b) molida cuatro horas; c) molida cuatro horas y calentada en vacío a 550 °C; d) molida cuatro horas y calentada en vacío a 650 °C; e) sin moler y calentada en vacío a 680 °C. Las líneas de difracción de intensidad máxima del CO_3Ca , CaO y MgO se indican en la figura.

Puesto que, según se ha indicado anteriormente, no es evidente que la técnica de A. T. D., al menos en las condiciones experimentales que permiten emplear la mayoría de los aparatos existentes en el mercado, sea adecuada para comparar la influencia ejercida por la trituration mecánica en la estabilidad térmica de los sólidos, se han obtenido los diagramas en la figura 3,

con objeto de asegurar que el CO_2 resultante de la descomposición no influya en el curso de la misma. Puede observarse en dichos diagramas que mientras que la dolomita original se descompone en una sola etapa, las muestras molidas lo hacen en dos que se van diferenciando más claramente a medida que se intensifica el tratamiento mecánico. Al cabo de cuatro horas de molienda, figura 3, los dos tramos de la curva termogravimétrica corresponden, respectivamente, a la pérdida de peso del CO_3Mg y CO_3Ca asociado a la dolomita.

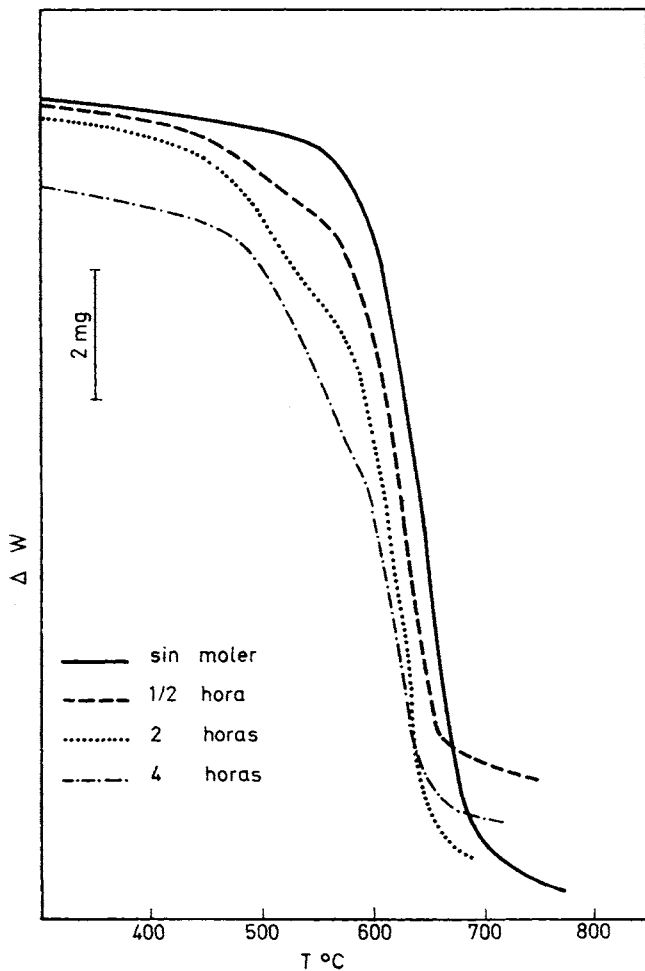


FIG. 3.—Curvas termogravimétricas de la dolomita sometida a diferentes tratamientos mecánicos.

Los resultados anteriores podrían interpretarse admitiendo que la descomposición térmica de la dolomita, que en la muestra sin tratar tiene lugar según la reacción [1], se va desplazando hacia la reacción [2] a medida que progresa la molienda. Otra explicación posible consistiría en admitir que la dolomita sufre una descomposición térmica en CO_3Mg y CO_3Ca , cuya descomposición posterior originaría el primero y segundo tramo de la curva termogravimétrica, respectivamente.

Con objeto de determinar cuál de las dos interpretaciones es la correcta, se han registrado los diagramas de difracción de rayos X de una serie de muestras obtenidas interrumpiendo los diagramas termogravimétricos de las muestras de dolomita a temperaturas

comprendidas en los diferentes tramos observados en los mismos.

En el diagrama de difracción de rayos X de la dolomita original parcialmente descompuesta en vacío sólo se observa CaO y MgO entre los productos de descomposición, de acuerdo con el esquema de reacción postulado por la ecuación [1].

En el caso de la dolomita molida durante cuatro horas, el difractograma de rayos X registrado después de interrumpir el termograma de la misma a 550°C , primer tramo de la figura 3, se observa que el espécimen está constituido por dolomita y por calcita y MgO resultantes de la descomposición de aquella. En cambio, el diagrama de difracción de rayos X de la misma muestra de dolomita después de interrumpir su calentamiento a 650°C , comprendido en el segundo tramo de la curva termogravimétrica, indica que dicha muestra está constituida por CaO , MgO y CO_3Ca .

Los resultados obtenidos muestran, por consiguiente, que al triturar mecánicamente la dolomita, su descomposición térmica se desplaza del esquema representado por la ecuación [1] al señalado por la ecuación [2]. El hecho de que no se haya detectado CO_3Mg en la muestra de dolomita molida parcialmente descompuesta, parece excluir la posibilidad de que se produzca una descomposición previa de la dolomita en calcita y magnesita.

Es interesante señalar que en los diagramas de difracción de rayos X incluidos en la figura 2, las líneas de difracción pertenecientes al MgO aparecen notablemente ensanchadas, si se comparan con las de la calcita o las del CaO . Ello está de acuerdo con el hecho, señalado por Haul y colab. (7), de que al descomponerse la dolomita en calcita y MgO , los cristales de calcita crecen con sus ejes ópticos alineados paralelamente a los de la dolomita y, por consiguiente, en estrecho contacto con el retículo de ésta, mientras que la periclasa aparece formando pequeños cristales orientados al azar.

El cambio de sentido de descomposición térmica de la dolomita como consecuencia de la molienda podría atribuirse, en principio, a la energía superficial acumulada por la sal a lo largo del tratamiento mecánico. Dicha interpretación estaría de acuerdo con los resultados de Barta y Bruthans (4), quienes observan que al disminuir la intensidad del primer pico del diagrama de A. T. D. de la dolomita, como consecuencia del tratamiento mecánico, aumenta la superficie específica de la muestra.

Los valores de la superficie específica de las muestras de dolomita original y molidas, calculadas en el presente trabajo por el método de adsorción descrito en 2.4, no crecen monótonamente hasta alcanzar un valor asintótico, como han sugerido Barta y Bruthans (4), sino que, por el contrario, al representar dicha magnitud en función del tiempo de molienda se observan los aumentos y disminuciones bruscas que se muestran en la figura 4. Este comportamiento indica que durante el citado tratamiento están teniendo lugar simultáneamente procesos de rotura y reagregación de partículas de modo similar al señalado en la literatura (8) para otros materiales.

La discrepancia existente entre nuestros valores de superficie específica y los de Barta y Bruthans (4) podría deberse a que estos autores han estimado dicha magnitud a partir del tamaño de partículas calculado

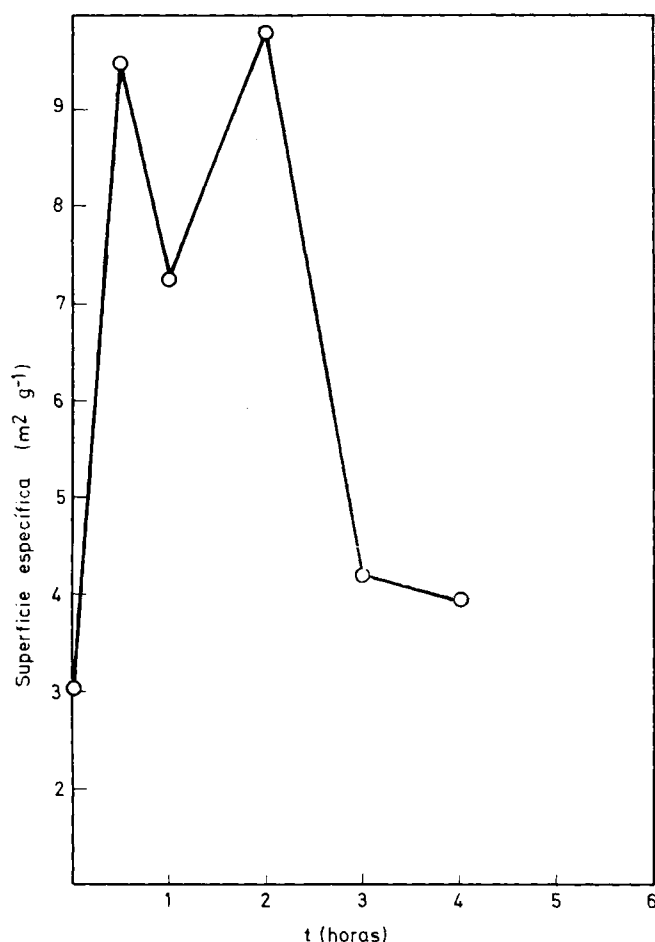


FIG. 4.—Superficie específica de la dolomita en función del tiempo de molienda.

por la técnica de sedimentación que, como es bien conocido, puede dar lugar a serios errores, especialmente si la estructura de poros contribuye de modo importante al valor de la superficie específica.

En cualquier caso, el estudio realizado en el presente trabajo sobre la influencia ejercida por la molienda de la dolomita en su descomposición térmica y en el valor de su superficie específica, empleando la misma serie de muestras en ambos casos, ha puesto de manifiesto que no se observa ninguna correlación entre la secuencia seguida por esta última magnitud y el desplazamiento de la citada reacción del esquema representado por la ecuación [1] al señalado por la ecuación [2]. Este hecho parece indicar que el cambio del mecanismo de reacción debe estar relacionado con la energía "extra" almacenada en el retículo en virtud de la deformación plástica de la muestra que con la variación de su energía superficial. Por otra parte, el hecho de que, según puede estimarse por cálculo teórico, la energía almacenada en el retículo como consecuencia de la creación de

dislocaciones puede llegar a alcanzar en estos materiales valores superiores a las 20 Kcal/mol (9), mientras que la energía superficial no puede superar las 0,3 ó 0,4 Kcal/mol (10), apoya la interpretación anterior. Dicha interpretación es análoga a la propuesta en una publicación anterior (11), para explicar las sucesivas transformaciones calcita → aragonito y aragonito → calcita observadas al moler el CO_3Ca .

La deformación plástica de la dolomita podría conducir a la formación de núcleos enriquecidos en iones Ca^{++} y Mg^{++} , del modo sugerido por Bradley y cols. (5), sin necesidad de destruir la macroestructura de la misma. En tal caso, la mayor reactividad de tales núcleos en virtud de su mayor contenido energético favorecería su crecimiento, dando lugar a la formación de CO_3Ca y MgO (dada la menor estabilidad térmica del CO_3Mg), lo que explicaría el cambio observado en el curso de la reacción de descomposición térmica de la dolomita como consecuencia del tratamiento mecánico.

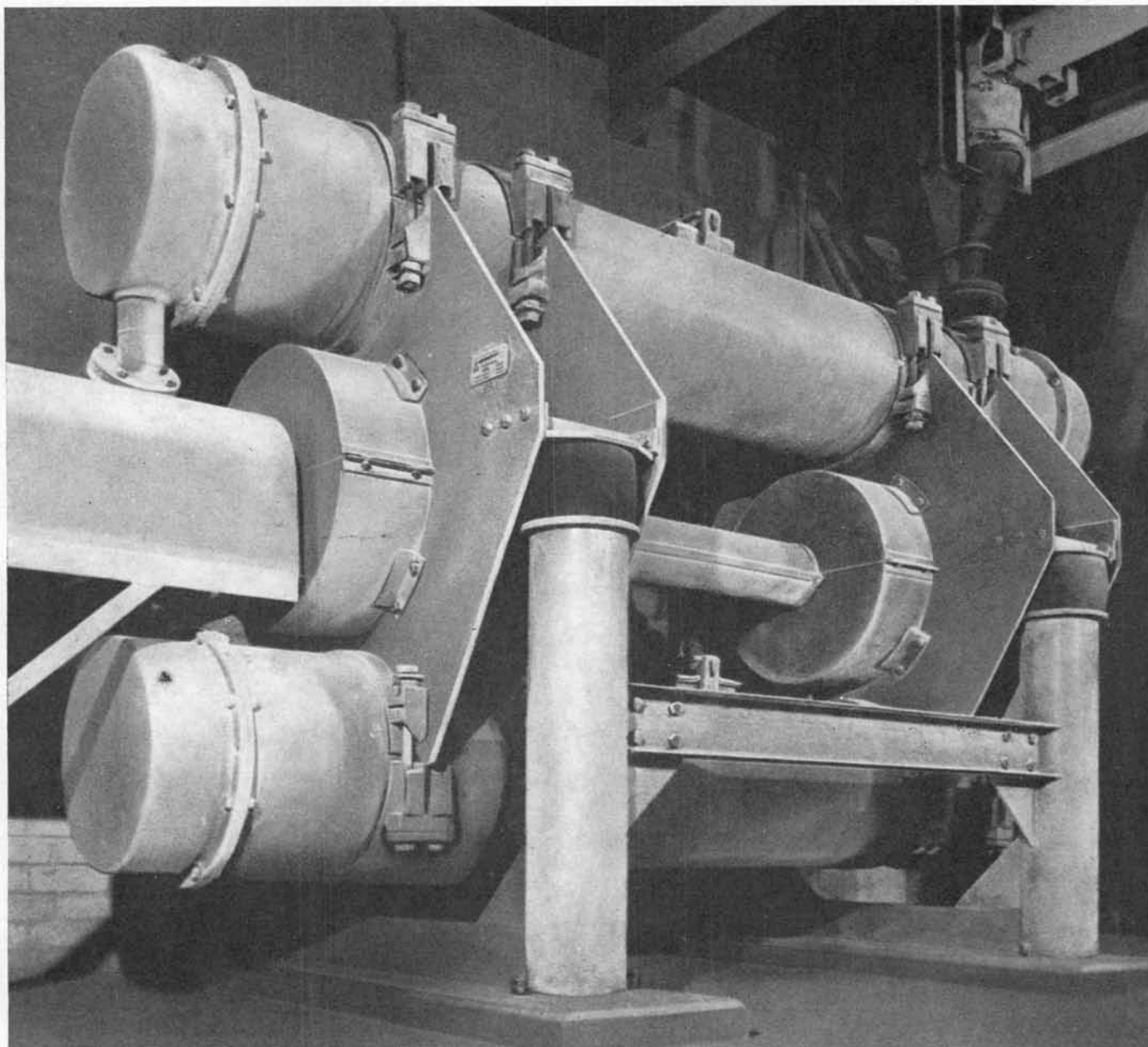
BIBLIOGRAFIA

1. R. A. W. HAUL y L. H. STEIN: Exchange of carbon-13 dioxide between solid carbonates and gaseous carbon dioxide. *Nature* 167 (1951), 241-242.
2. H. T. S. BRITTON, S. J. GREGG y K. W. WILSON: The calcination of dolomite. Part II. The thermal decomposition of dolomite. *Trans. Faraday Soc.*, 48 (1952), 70-75.
3. T. L. WEBB y J. E. KRUGER: Carbonates en Differential Thermal Analysis. *Edit. R. C. Mackenzie Academic Press*, Londres, 1970, vol. 1, pág. 303.
4. R. BÀRTA y Z. BRUTHANS: Effect of grinding on the structure of crystalline substances investigated by Differential Thermal Analysis. *Proc. Conf. Silicate Ind. 6th Budapest* (1953), 17-28.
5. W. F. BRADLEY, J. F. BURST y D. L. GRAF: Crystal chemistry and differential thermal effect of dolomite. *Amer. Min.* 38 (1953), 207-217.
6. J. M. CRIADO y J. M. TRILLO: Influencia de la dilución de la muestra en los diagramas de Análisis Térmico Diferencial de reacciones reversibles e irreversibles de descomposición de sólidos. *Bol. Soc. Cerám. Vid.* 14 (1975), 6, 513-516.
7. R. A. W. HAUL y H. W. WILSDORF: Röntgnographische untersuchung der thermischen zersetzung von dolomitkristallen. *Acta Cryst.* 5 (1952), 250-255.
8. S. J. GREGG: Surface chemical study of comminuted and compacted solids. *Chem. Ind.* 11 (1968), 611-617.
9. J. MORALES: Influencia del tratamiento mecánico en la textura, estructura y estabilidades cinética y termodinámica de los carbonatos de metales alcalinotérreos. *Tesis Doctoral. Universidad de Sevilla*, Septiembre (1974).
10. K. G. STRID: On the concept of mecano-chemical equilibrium. *Acta Chem. Scand.* 25 (1971), 1157-1158.
11. J. M. CRIADO y J. M. TRILLO: Effect of mechanical grinding on the texture and structure of calcium carbonate. *J. Chem. Soc., Faraday Transactions I*, 71 (1975), 961-966.



HUMBOLDT WEDAG ESPAÑOLA, S. A.

Avda. de Pio XII, 100 - Teléf. 202 31 40 - Telex 22730 hwee - MADRID-16



MOLINO VIBRATORIO «PALLA»

PERFECTA SOLUCION PARA LA MOLIENDA FINA Y ULTRAFINA

Sectores: Piedras y tierras - Cemento - Química - Cerámica (refractarios) - Minería - Metalurgia.

- Granulometría final del producto entre 30 mm y 10 micras.
- Rendimientos tope entre 15 y 20 Tm hora.
- Bajo precio inicial comparado con su gran capacidad.
- Poco espacio para su instalación.
- No precisa fundaciones, basta un simple anclaje.
- Reducidos costos de desgaste.
- Bajo consumo de energía.

CONSULTENOS SU PROBLEMA: ESTAMOS A SU DISPOSICION