

DETERMINACIÓN DEL CALOR NECESARIO PARA LA CALCINACIÓN INDUSTRIAL DE ULEXITA

Silvana K. Valdez, Horacio R. Flores

Instituto de Beneficio de Minerales (INBEMI) – Facultad de Ingeniería

Universidad Nacional de Salta - INIQUI – CONICET,

Buenos Aires 177 (4400) Salta, Argentina-Tel./Fax: (+387) 4255451

E-Mails: svaldez@unsa.edu.ar hrflores@unsa.edu.ar

RESUMEN

La ulexita es el borato de mayor importancia comercial para los países borateros de Sudamérica: Chile, Perú, Bolivia y Argentina. Su principal destino es como materia prima para la fabricación de ácido bórico, a diferencia de los principales productores mundiales (EEUU, Turquía e Italia) quienes lo obtienen a partir de otras fuentes, como la colemanita.

Parte de la producción sudamericana se comercializa como concentrado o bien como calcinado o fundido (frita).

En este trabajo se presentan resultados de estudios pirometalúrgicos orientados a determinar las propiedades termoquímicas de un concentrado de ulexita de 90% de pureza. Se determinaron el calor de deshidratación parcial a 263,8°C y total a 522,5°C, el calor de fusión y se justifica el empleo de un calor específico medio de $0,183 \pm 0,005$ cal/ °C g mena alim. para el calentamiento en el rango de temperaturas entre 25 y 1000°C.

Palabras claves: ulexita, calcinación, fusión, propiedades termoquímicas.

ABSTRACT

The ulexite is the most important commercial borate for South-American countries like Peru, Chile, Bolivia and Argentina. Its main destination is as raw material for the factory of boric acid, fact which points the difference with the principal world producers, who obtain boric acid from other sources, such as colemanite.

Part of the South-American production is sold as concentrated and other part as calcined or frits of ulexite.

This paper shows the results of pyrometallurgical tests, carried out to determine the thermochemical properties of a concentrated of ulexite of 90% of purity. It were determined the partial dehydration heat at 263,8 °C as well as total dehydration heat at 522,5 °C. Fusion heat was also determined and a mean specific heat of $0,183 \pm 0,005$ cal/ °C g mineral fed is justified for a range of temperature of 25 and 1000 °C.

Key words: ulexite, calcination, fusion, thermochemical properties.

INTRODUCCIÓN

Respecto de la acumulación de boratos en la corteza terrestre, Sudamérica es la tercera región de importancia, después de la península de Anatolia en Turquía y de la costa oeste de EEUU (sur de California hasta el suroeste de Nevada). La zona boratífera sudamericana abarca el sur de Perú, norte de Chile, suroeste de Bolivia y el noroeste argentino, Garret (1998).

Los minerales de boro de mayor importancia comercial son los boratos de sodio (tincal), de sodio y calcio (ulexita), de calcio (colemanita) y de calcio y magnesio (hidroboracita). El borato más extendido en la región sudamericana es la ulexita, $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, que tiene la siguiente composición química: 42,97 % B_2O_3 , 7,65% Na_2O , 13,84% CaO y 35,56 % H_2O .

El elevado contenido de agua de hidratación de la ulexita (y en general de todos los boratos) hace que la calcinación sea una interesante alternativa de concentración, ya que permite elevar la ley desde 42,97 a 66,69 % B_2O_3 , en la ulexita pura, según la reacción:



Por otra parte, los yacimientos de ulexita se encuentran generalmente muy lejos de los mercados, por lo que el tratamiento pirometalúrgico presenta una indudable ventaja económica adicional a la del incremento de ley: una disminución en el costo del flete por unidad de B_2O_3 transportado. Estas ventajas son actualmente aprovechadas por numerosas empresas borateras, que utilizan la calcinación y la fusión como métodos de beneficio para obtener, respectivamente, calcinados y fritas de ulexita. Es común el empleo de hornos rotativos no revestidos para la calcinación y de hornos de solera de pared fría para la fusión, Flores (2004).

Localmente la provincia de Salta, principal productora de boratos de Argentina, exporta ulexita concentrada y ulexita anhidra principalmente a Brasil y Venezuela. En particular, la ulexita de baja ley (<25% B_2O_3) es destinada a la fabricación de ácido bórico, por disolución con un ácido mineral (sulfúrico ó clorhídrico). En el año 2005 se exportaron más de 30000 toneladas de ácido bórico a más de 20 países, siendo los más importantes China, Brasil, Canadá, India y Estados Unidos.

Poca es la bibliografía que aporte datos acerca de los requerimientos térmicos de la pirometalurgia de los boratos. En particular, Ersahan et al. (1995) investigaron la deshidratación flash de ulexita y obtuvieron datos de energía de activación y constantes de velocidad para el proceso de deshidratación. Erdogan et al. (1999) estudiaron la cinética de deshidratación de howlita, ulexita y tunelita. Sener et al. (2000) presentaron un estudio de los cambios ocurridos en la estructura de la ulexita durante su calentamiento. Ruoyu et al. (1997) obtuvieron datos experimentales de entalpías de soluciones de ulexita.

En este trabajo se determinaron, además de las tradicionales curvas de pérdida de peso en función de la temperatura (TG), los requerimientos térmicos para la calcinación de ulexita a distintos grados de deshidratación, para la anhidración (deshidratación total) y para la fusión del calcinado. La experimentación se realizó a escala banco, con muestras comerciales de ulexita del 90% de pureza. Para cada temperatura ensayada se determinaron la pérdida de peso, el calor sensible y el calor de deshidratación. Finalmente se midió el calor requerido para la fusión de la muestra anhidra.

EXPERIMENTACIÓN Y RESULTADOS

Materiales, equipos y técnicas empleados

En la experimentación se empleó una muestra seleccionada procedente del yacimiento de Salar Centenario (Salta, Argentina). La preparación previa consistió en una molienda (manual, en mortero), lavado con agua para eliminar ganga soluble y secado en estufa a baja temperatura (50 °C). La muestra así preparada contiene 39,04 % de B_2O_3 expresado en base seca, correspondiente

a una pureza del 90,85 %. Luego de un cuarteo, las muestras de cabeza se guardaron en bolsas de polietileno selladas, hasta la ejecución de los ensayos experimentales.

La muestra fue calentada hasta la temperatura del ensayo en un horno eléctrico marca Indef Ír, provisto de un controlador de temperatura DHACEL DH 15. Los datos de temperatura se registraron en un Data Logger Delta Ohm DO9416, provisto con entradas para dos termocuplas, una destinada a la muestra a ensayar y otra para medir la temperatura de un inerte (ulexita previamente calcinada). En el techo del horno se ubicó una balanza METTLER PB 3002-S conectada a un sistema de adquisición de datos TerminalLab 2000. De la balanza cuelga un soporte especialmente construido que permite ubicar los dos portamuestras dentro del horno y determinar así su peso a cada instante (a la temperatura del ensayo).

La medición del calor sensible se realizó en un calorímetro del tipo isoperibol, en el cual la temperatura del ambiente exterior es constante. Consta de un recipiente plástico con tapa del mismo material, de 2000 cc de capacidad, recubierto externamente por una pared aislante de poliestireno expandido de alta densidad de 3,5 cm de espesor. Suspendido de los bordes y parcialmente sumergido en el agua, se encuentra un vaso soporte de acero inoxidable con tapa de amianto. La temperatura del agua en el interior del calorímetro fue medida antes, durante y al finalizar el ensayo, mediante termocuplas tipo K.

Pérdida de peso

El calentamiento de W_0 gramos de una muestra de ulexita que no contiene otros compuestos volátiles, desde la temperatura ambiente y hasta la deshidratación total, puede representarse con la ecuación:

$$W_0 \text{ (g mena con ley } L_0) = W \text{ (g calcinado con ley } L) + r W_0 L_0 / 100 \text{ (g H}_2\text{O)} \quad (2)$$

donde: $r = \text{g H}_2\text{O} / \text{g B}_2\text{O}_3 = 0,83$ para la ulexita pura.

Conocido el peso del calcinado a una temperatura dada, su ley puede determinarse a partir del balance de B_2O_3 : $W_0 L_0 = W L$

En un vaso portamuestras de acero inoxidable se pesó aproximadamente 100 g de muestra (W_m^0). Luego se llevó la misma al horno y se calentó hasta la temperatura deseada, T_m , a una velocidad de entre 2 y 12 °C/min. Dicha temperatura se mantuvo constante hasta alcanzar la constancia de peso de la muestra (W_m). Se realizaron ensayos a 81,8, 91,2, 94,1, 253, 263,8, 522,5 y 711,4 °C.

La Figura 1 muestra la curva del peso de la muestra de un ensayo de calcinación a $T_m=711,4$ °C, donde la deshidratación es total. La misma fue obtenida a partir de las curvas del peso y de la temperatura de la muestra en función del tiempo. Para la muestra empleada de pureza 90,85% la pérdida de peso alcanzada corresponde a un 32,5%. De igual manera se determinaron las pérdidas de peso a las otras temperaturas ensayadas; sus resultados se muestran en la Figura 2.

Se observa en la Figura 2 que a 263,8 °C se alcanza una importante pérdida de peso, del 28,8%, correspondiente a la eliminación del 87,5% del agua de hidratación. La máxima pérdida de 32,5%, correspondiente a la anhidratación total, ocurre a los 522,5 °C, aproximadamente. A temperaturas inferiores a 100 °C la pérdida de peso no llega al 2%.

Cambio entálpico

Luego de su calcinación a la temperatura T_m , cada muestra caliente fue rápidamente trasladada al calorímetro y enfriada sumergiendo el vaso portamuestras en un volumen de

aproximadamente 1,4 litros de agua, correspondientes a un peso medido W_{H_2O} . Durante el enfriamiento se mantuvo una buena agitación del líquido, para homogeneizar la temperatura del baño y se registró la misma a cada instante hasta alcanzar un mínimo constante. Además de las temperaturas ensayadas en las determinaciones de pérdida de peso, se realizaron ensayos de calcinación a 750, 830, 850, 900 y 1000 °C, lo que permitió determinar también el calor de fusión del calcinado.

Con el dato de la diferencia de temperatura del agua (ΔT_{H_2O}) y con la suposición de que todo el calor contenido en la muestra y su vaso portamuestras (vp) fue absorbido por el calorímetro, el calor específico medio de la ulexita se calculó empleando la ecuación:

$$cp = \frac{(K + W_{H_2O}cp_{H_2O})\Delta T_{H_2O}}{W_m\Delta T_m} - \frac{W_{vp}cp_{vp}}{W_m} \quad (3)$$

en donde W_m es el peso de la muestra calcinada determinado en la etapa anterior, $\Delta T_m = T_m - 25$, y K es el equivalente en agua del calorímetro, de $172,1 \pm 7$ cal/°C (promedio de cinco determinaciones).

Para determinar el calor involucrado en el proceso de deshidratación se calcinó la muestra hasta la temperatura del ensayo juntamente con un inerte, registrando ambas a cada instante. Como material inerte se empleó ulexita deshidratada. Suponiendo que la ulexita es la única especie reaccionante, la superficie encerrada por las curvas de temperatura del inerte y de la muestra se relaciona con el calor requerido para la reacción de deshidratación por medio de la ecuación:

$$Q_r = \frac{100C \sum_1^j \Delta S_j}{PW_M} \quad (\text{cal / g ulexita pura}) \quad (4)$$

donde:

C : constante de calibración,

ΔS_j : superficie encerrada entre ambas curvas de temperatura, hasta el intervalo j ,

P : pureza de la muestra,

W_M : peso de muestra.

La constante de calibración se obtuvo calcinando dos muestras de ulexita deshidratadas, una de ellas actuó como material inerte y la otra fue humedecida con una cantidad conocida de agua, por lo tanto la energía necesaria para la deshidratación (secado) era conocida. El resultado de 5 calibraciones fue $C = 2,63 \pm 0,12$ cal / °Cmin.

El calor de deshidratación de 7 de las 8 moléculas de agua de la fórmula (87,5% en peso) que ocurre a los 263,8 °C es de 221 cal/g ulexita alim. Liberar la última molécula de agua de hidratación, a los 522 °C, requiere 54,75 cal/g ulexita alim. adicionales.

Los resultados se resumen en la Figura 3 donde se indican la variación entálpica, el calor de deshidratación y el calor sensible entre la temperatura ambiente y 1000 °C. El salto de la curva de calor sensible por arriba de los 800 °C es debido al cambio de estado de agregación. El paso de sólido a líquido no ocurre a una temperatura definida. A los 600 °C las partículas se aglomeran muy débilmente, manteniendo su forma e individualidad. A temperaturas crecientes se fortalece la unión entre partículas disminuyendo su volumen y tomando las características de un sinterizado a los 700 °C, aproximadamente. La fusión ocurre después de los 800 °C, aunque el

líquido obtenido es de tal viscosidad que continúa ocupando el mismo volumen del sólido original, característica que se pierde recién a los 900 °C, cuando posee la fluidez de una miel espesa. Este comportamiento justifica el bajo valor de calor de fusión obtenido, de apenas 35,4 cal/g alim.

Si bien los valores del calor específico son dependientes de los cambios estructurales y del estado de agregación, no son tan manifiestos en estos ensayos, lo que permitió definir un Cp medio de $0,183 \pm 0,005$ cal/ °C g mena alim., para el rango de temperatura entre 250 y 1000°C, zona donde el contenido de agua de cristalización residual es inferior a 1 mol.

El cambio entálpico del concentrado de ulexita se puede calcular con:

$$\Delta H \text{ (Kcal/Kg mena alim.)} = C_{p_m} (T_m - 25) + 2,21 P \quad 264 \leq T_m \leq 522 \quad (5)$$

$$\Delta H \text{ (Kcal/Kg mena alim.)} = C_{p_m} (T_m - 25) + 2,76 P \quad 522 \leq T_m \leq 840 \quad (6)$$

$$\Delta H \text{ (Kcal/Kg mena alim.)} = C_{p_m} (T_m - 25) + 2,76 P + 35,4 \quad T_m \geq 840 \text{ °C} \quad (7)$$

Ejemplo de aplicación

Para un tratamiento como el indicado en la Figura 4, consistente en una calcinación a temperatura Tc seguido de una fusión (a Tf= 1000°C) de toda o parte de la carga calcinada, se ha determinado el requerimiento térmico para dos temperaturas de calcinación (265 y 525°C) y dos temperaturas de gases efluentes Tgs (150 y 250°C). Como se vió, a la temperatura Tc=265° le corresponde una deshidratación del 87,5%, mientras que a Tc=525° la deshidratación es total. Para la fusión se eligió una temperatura Tf=1000°C, suficiente para obtener un líquido de apropiada fluidez.

A efectos comparativos y para independizarse del tamaño, tipo y condiciones de operación de los hornos se supuso una masa unitaria $W_m^0=1$ de una mena del 90% de pureza (38,7 %B₂O₃) y que no hay pérdidas de calor al ambiente. El calor específico medio de la mena es, como se vió, $C_{p_m} = 0,1843$ kcal/kg °C. Como combustible se emplea gas natural, de 8364 kcal/m³ GN, quemado con un 10% de exceso de aire para producir $W_g=14,69$ kg gases de combustión/m³ GN ($C_{p_g}= 0,26$ y $0,267$ kcal/kg °C a 150 y 250°C, respectivamente).

La condición X=0 corresponde a una fusión de toda la carga alimentada, mientras que X=1 indica que toda la alimentación se envía únicamente a calcinación. Aplicando las ecuaciones (4), (5) y (6), según corresponda, se obtuvieron los siguientes balances térmicos:

$$\text{Calcinación a 265°C: } Q_c (265 \text{ °C}) = W_m C_{p_m} (T_c - 25) + 2,21 P \quad (8)$$

$$Q_c' = (1 - X) (2,76 - 2,21) P \quad (9)$$

$$\text{Calcinación a 525°C: } Q_c (525 \text{ °C}) = W_m C_{p_m} (T_c - 25) + 2,76 P \quad Q_c' = 0 \quad (10)$$

$$\text{Gases de escape: } Q_{gs} (T_{gs}) = (W_g C_{p_g} + 0,3556 P C_{p_{H_2O_v}}) (T_{gs} - 25) \quad (11)$$

$$\text{Fusión: } Q_{1000} = (1 - X) [W_m C_{p_m} (T_f - T_c) + Q_c' + 35,4] \quad (12)$$

Donde Q_c' = calor requerido para eliminar el último mol de agua ($Q_c' = 0$ cuando $T_c = 525 \text{ °C}$).

Suposiciones:

$$\text{Consumo de calor, total: } Q_T = Q_c + Q_{1000} + Q_{gs} \quad (13)$$

$$\text{Gases efluentes horno de fusión: } Q_{gf} (T_{gf}) = Q_T - Q_{1000} \quad (14)$$

$$\text{Calor calcinación: } Q_c = Q_{gf} - Q_{gs} \quad (15)$$

La Figura 5 muestra el requerimiento térmico necesario para la calcinación y fusión parcial o total de un concentrado de ulexita. En el extremo donde todo el mineral se vende como calcinado X = 1, la diferencia en las curvas se debe a la energía necesaria para elevar la

temperatura del calcinado desde 265 °C a 525°C y eliminar el último mol de agua para lograr la deshidratación total. En $X = 0$, todo el mineral se vende fundido. Se deduce de la figura que, para $X = 1$, una anhidración ($T_c = 525$ °C) requiere un 34,8% más de calor que para una deshidratación del 87,5%, realizada a sólo 265°C. Esta diferencia se verá incrementada aún más al considerar las pérdidas de calor del sistema, cuyo valor, por otra parte, aumenta con la temperatura de operación de los hornos.

CONCLUSIONES

La muestra de ulexita ensayada, del 90.85% de pureza, posee un C_p medio entre 250 y 1000 °C de 0.183 ± 0.005 cal/°C g mena alim. El calor necesario para la deshidratación total es de 275,75 cal/g ulexita alimentada. Una deshidratación del 87.5% requiere solo 221 cal/g ulexita, lo cual se alcanza con una temperatura de sólo 263 °C.

Existe una importante deferencia en el consumo energético del proceso según que el mismo sea deshidratación parcial o total. Para una temperatura de gases efluentes de 250 °C la diferencia entre obtener ulexita deshidratada al 87,5% y obtener ulexita totalmente anhidra representa un 34,8% más de gasto energético, sin considerar la eficiencia del sistema ni las pérdidas de calor que puedan existir al entorno.

REFERENCIAS

- CURREL B. R. Application of thermal analysis to the quantitative measurement of enthalpy changes in *Thermal Analysis*, Vol. 2, Academic Press, 1969.
- ERDOGAN, Y., ZEYBEK A., SAHIN, A., AYHAN, D. *Dehydration kinetics of howlite, ulexite, and tunellite using thermogravimetric data*. *Thermochimica Acta*, 326, 99-103, 1999.
- ERSAHAN H., TUNC M., EKMEKYAPAR A., YAPICI S. *Flash dehydration of ulexite and investigation of dehydration kinetics from thermogravimetric data*. *Thermochim. Acta* 250 (1995) 125-135.
- FLORES H. R., *El Beneficio de los Boratos*, Cap. 11, 263-266, Crisol Ed., 2004.
- GARRET D., *Handbook of Deposits, Processing, Properties, and Use*, Cap. 2, 51, Academic Press, 1998.
- KUBASCHEWSKI, O., ALCOCK, C.B. *Metallurgical thermochemistry*, 5th Ed., 70, 88, Pergamon Press, 1979.
- PERRY, R. H., GREEN, D. W., MALONEY, J. O. *Manual del Ingeniero Químico*, 6ta ed., Vol. 1, 3-176, McGraw Hill, 2000.
- RUOYU, C., JUN, L., SHUPING, X., SHIYANG, G. *Thermochemistry of ulexite*. *Thermochim. Acta*, 306, 1-5, 1997.
- SENER, S., ÖZBAYOGLU, G., DEMIRCI, S. *Changes in the structure of ulexite on heating*. *Thermochim. Acta*, 362, 107-112, 2000.

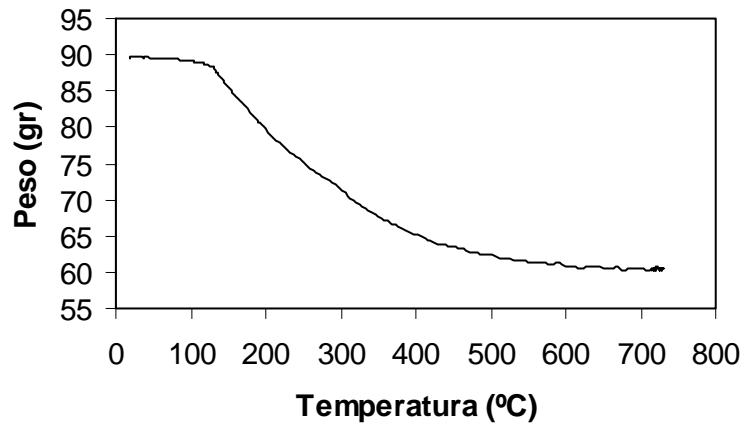


Figura 1: Curva de peso versus temperatura, con $T_m = 711.4\text{ }^\circ\text{C}$

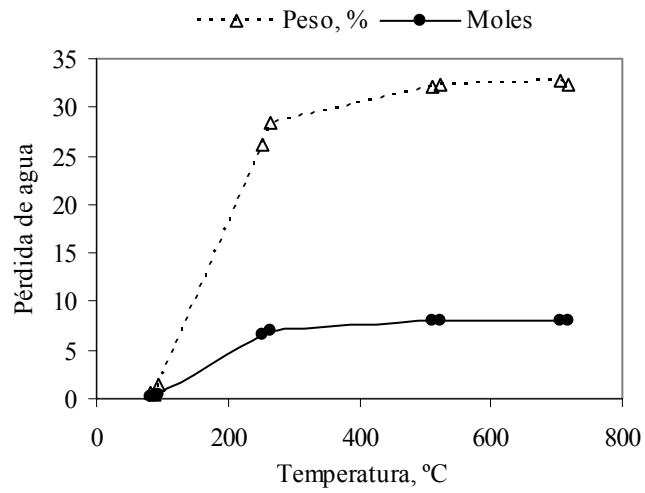


Figura 2: Pérdida de peso a distintas temperaturas.

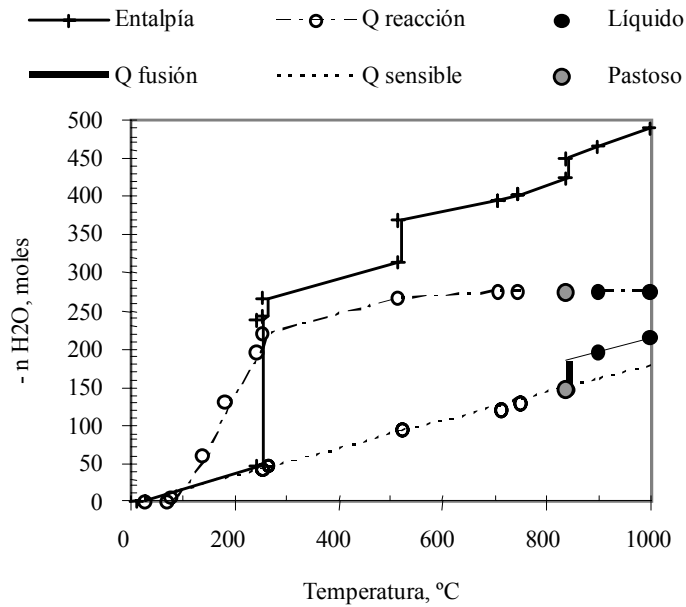


Figura 3: Calor sensible, calor de deshidratación y entalpía.

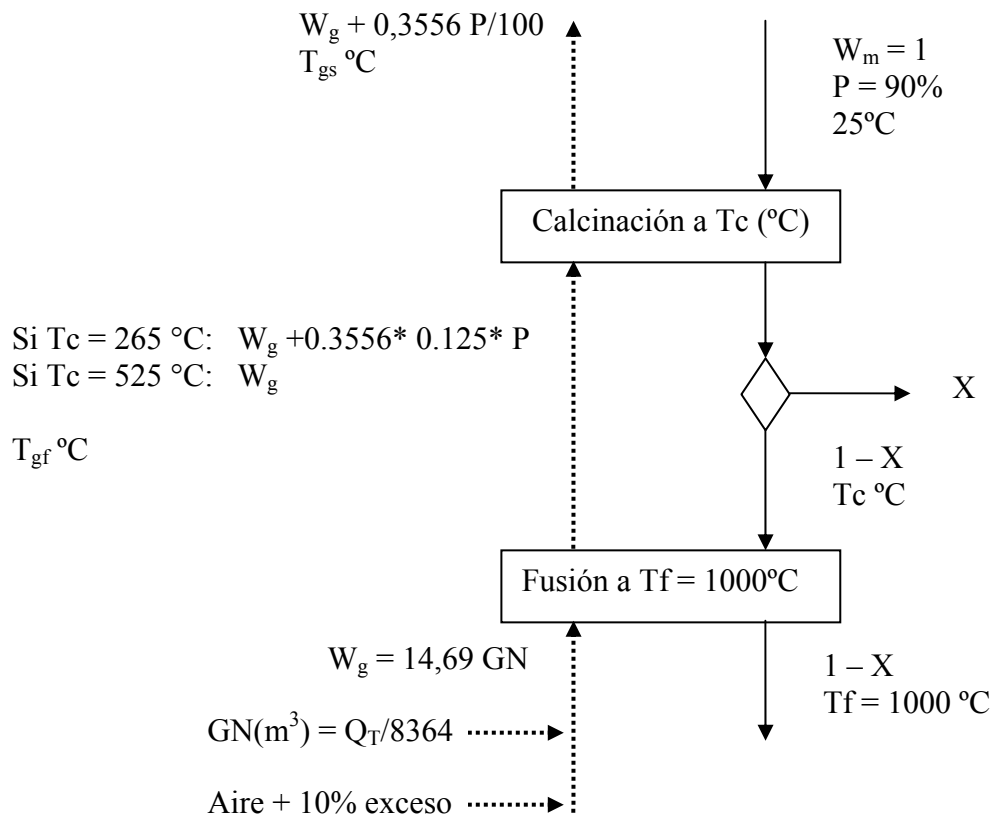


Figura 4: Requerimiento térmico para calcinar y fundir ulexita

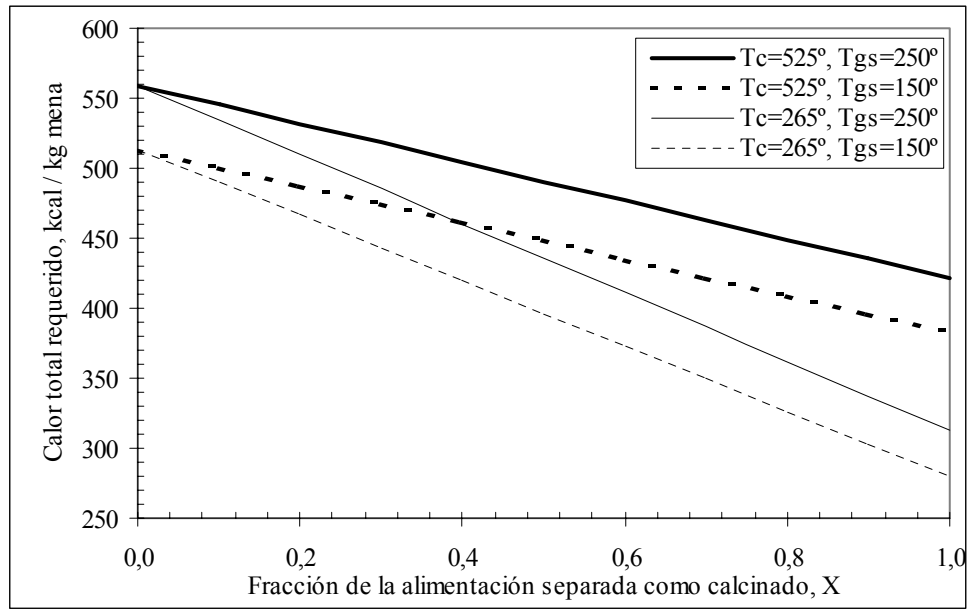


Figura 5: Energía necesaria para calcinar y fundir