Determinaciones termogravimétricas y de calor específico de un concentrado comercial de ulexita, entre temperatura ambiente y 1.000 °C*

H.R. Flores** y S. K. Valdez**

Resumen

El elevado contenido de agua de hidratación de la ulexita ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) permite utilizar la calcinación como método de concentración. En este trabajo se analiza la reacción de descomposición térmica de un preconcentrado de ulexita a través de determinaciones de la pérdida de peso ocurrida durante el calentamiento de la muestra hasta 1000 °C. Por otra parte, se ha determinado el valor del calor sensible a cada temperatura ensayada mediante un calorímetro tipo isoperibol y se ha calculado el calor específico medio de la muestra calcinada, así como su variación con la temperatura. Se obtuvieron pérdidas de peso de 32,5 % y valores del calor específico de 1,13 kJ/kg°C para muestras sólidas y 1,38 kJ/kg°C para las fluidas. Los resultados son de utilidad para el diseño del proceso industrial, para la determinación del requerimiento térmico para el calentamiento de ulexita calcinada y para la obtención de una frita.

Palabras clave

Ulexita. Deshidratación. Calorimetría. Calor específico. Fusión.

Thermogravimetric and specific heat determinations of a commercial preconcentrated sample of ulexite, between room temperature and 1,000 °C

Abstract

The important amount of hydration water in the ulexite ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), allows using calcination methods to increase its B_2O_3 content. This paper analyses the thermal decomposition reaction of a preconcentrated ulexite through weight loss measurements, which occur during the heating of samples until 1000 °C. Determinations of heat content at each temperature were made using an isoperibol calorimeter. The mean specific heat was calculated from these values, and its dependence on temperature was determined. The maximum weight loss was about 32.5 % and the specific heat obtained was 1,13 kJ/kg°C for solid samples and 1,38 kJ/kg°C for fluid samples. The results are useful for the design of the industrial process, in order to determine the thermal requirements for heating calcined ulexite, and to obtain smelted ulexite.

Key words

Ulexite. Dehydration. Calorimetry. Specific heat. Smelting.

* Trabajo recibido el día 12 de julio de 2005 y aceptado en su forma final el día 23 de junio de 2006.

** Instituto de Beneficio de Minerales (INBEMI) – Facultad de Ingeniería – U. N. Salta, INIQUI (UNSA – CONICET), Buenos Aires 177 (4400) Salta, Argentina-Tel./Fax: (+55 387) 4255412/451, e-Mails: hrflores@unsa.edu.ar svaldez@unsa.edu.ar.

1. INTRODUCCIÓN

Los boratos se caracterizan por su alto contenido de agua de hidratación. La pérdida de este agua provoca un importante incremento en el contenido en B_2O_3 . Por ello, los métodos pirometalúrgicos adquieren suma importancia para el beneficio de boratos ya que permiten la obtención de calcinados y fritas de alta ley así como una disminución del costo de transporte. En el caso de la ulexita, cuya relación de contenidos H_2O/B_2O_3 es de 0,827, permitiría incrementar la ley del borato puro, desde 42,97 hasta 66,69 % de B_2O_3 , por la pérdida de un 35,54 % de su peso. Otra ventaja del método es la generación de finos ligeros de ulexita calcinada, cuyo arrastre por los gases del horno permite su separación de la ganga, consiguiéndose así un incremento de ley aún mayor^[1]. Por lo mencionado y dado que los concentrados de ulexita calcinada y sus fritas se emplean, prioritariamente en estado líquido, en la fabricación de fibras de vidrio así como en las operaciones de esmaltado o enlozado (cerámicos, azulejos, utensilios de cocina, sanitarios)^[2], el conocimiento del valor del calor específico es de fundamental importancia, tanto para la determinación del requerimiento de energía del proceso fabril, como se aprecia en el trabajo sobre fundentes de MnO de A. Cruz *et al.*^[3], como para el diseño de hornos industriales.

Aunque, por lo general, existe abundante información sobre las propiedades físico químicas de los boratos de sodio (bórax y derivados) y del ácido bórico, son escasos los datos referentes a las especies minerales puras (hidroboracita, colemanita, ulexita) e inexistentes los relativos a concentrados y sus fritas. Respecto de la ulexita pura, Ruoyu *et al.*^[4] obtuvieron datos experimentales de entalpías de soluciones de ulexita, Erdogan *et al.*^[5] estudiaron la cinética de deshidratación de howlita, ulexita y tunelita, determinando la energía de activación en 65,0, 39,5 y 50,4 kJ mol⁻¹; el factor pre-exponencial, 50,8x10⁵, 6,60x10⁵, 32,4x10⁵ s⁻¹ y la constante de velocidad en 70,1, 113,1 y 82,3 s⁻¹, respectivamente, para una reacción de primer orden. Sener *et al.*^[6] presentaron un estudio de los cambios ocurridos en la estructura de la ulexita durante su calentamiento. Respecto de la calcinación de concentrados, Sener y Ozbayoglu^[7] estudiaron las modificaciones estructurales que ocurren durante el calentamiento de menas de colemanita-ulexita con el fin de aprovecharlas para su separación por métodos físicos.

El objetivo de este trabajo ha consistido en la cuantificación de la pérdida de peso de preconcentrados de ulexita asociada a la calcinación a distintas temperaturas entre la ambiente y los 1.000 °C y la determinación del calor específico medio del calcinado a cada temperatura ensayada. Además, complementariamente,

se ha determinado el calor requerido para la fusión y obtención de una frita a la temperatura necesaria para la obtención de un material fluido industrialmente manejable (de fácil vertido).

2. MATERIALES Y MÉTODOS

La muestra seleccionada que se ha utilizado en este trabajo procede del salar Centenario (Salta, Argentina). La preparación previa consistió en una molienda a -70 mallas (0,21 mm), lavado con agua para eliminar ganga soluble (cloruro y sulfato de sodio) 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 %. Se empleó un concentrado de ulexita para que los resultados tuvieran directa aplicación industrial, ya que la presencia de impurezas, además de provocar un mayor consumo de energía, puede dar lugar a la formación de insolubles en el vidrio fundido^[8], que deben detectarse, en cada caso. En la tabla I se observan los resultados de los análisis químicos. El porcentaje de B_2O_3 se determinó por volumetría, empleando NaOH y fenolfaleína; el porcentaje de CaO por complexometría, con calcon carboxílico como indicador; por último, el porcentaje de Na₂O se determinó mediante absorción atómica. A continuación, las muestras se cuartearon y se guardaron en bolsas de polietileno selladas hasta la ejecución de los ensayos experimentales. A fin de que las muestras ensayadas fuesen representativas de los preconcentrados comerciales, la masa a emplear en cada ensayo debía ser de aproximadamente 100 g. Por no disponer de instrumental científico que permita el tratamiento de esas cantidades de muestra, se procedió a construir una termobalanza y un calorímetro adecuados a la magnitud de las muestras a estudiar.

El calentamiento de las muestras hasta temperatura constante, correspondiente al ensayo, se realizó en un horno eléctrico marca Indef I²r, provisto de un programador-controlador de temperatura DHACEL DH 15 ubicándose en el techo del horno una balanza de pesada inferior METTLER PB 3002-S conectada a un sistema de adquisición de datos TerminalLab 2000. Por otra parte, un soporte especialmente construido cuelga de la balanza, permitiendo ubicar el portamuestras de acero inoxidable y determinar así el peso de la muestra en cada instante, hasta alcanzar la temperatura final programada. La figura 1 muestra un esquema del horno así como la disposición del portamuestras y de la balanza.

La medición del calor sensible se realizó en un calorímetro del tipo isoperibol, en el cual la temperatura del ambiente exterior es constante^[9]. Consta de un recipiente plástico con tapa del mismo material, de

Figura 1. Esquema de la termobalanza empleada.

Figure 1. Draw of the equipment used.

2.000 cm³ 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 termopares tipo K, conectados a un sistema de adquisición de datos Data Logger Delta Ohm DO9416.

El equivalente en agua del calorímetro (K, kJ/°C) se determinó experimentalmente^[9]. Para ello, se realizaron 5 determinaciones a distintos ΔT (entre 40 y 50 °C), obteniéndose un valor promedio de $K = 720,1 \pm 29$ kJ/°C. Como comprobación, se midió el calor específico del vaso portamuestras calentando el mismo en un horno eléctrico hasta una temperatura de 620 °C y midiendo el calor cedido al agua del calorímetro. Se obtuvo un valor del calor específico de 0,42 kJ/kg °C, concordante con los datos bibliográficos existentes para el acero inoxidable^[10].

3. EXPERIMENTACION Y RESULTADOS

Los ensayos constaron de dos etapas. La primera fue una calcinación, a la temperatura requerida, registrando la pérdida de peso asociada a la misma. En la segunda etapa se liberó el calor almacenado en la muestra durante la calcinación, registrándose el incremento en la temperatura del agua del calorímetro. Finalmente, se calcularon el calor sensible y el calor específico de las muestras calcinadas, para cada temperatura ensayada.

3.1. Variación de la pérdida de peso en función de la temperatura

En un vaso portamuestras se pesaron, aproximadamente, 100 g de la muestra de ulexita (W_m). A continuación, se llevó al horno y se calentó hasta la temperatura deseada, siendo T_{amb} la temperatura inicial y ΔT_{amb} la diferencia entre la temperatura final programada y la inicial, a una velocidad que depende del rango de temperatura de calentamiento, entre 2 y 12 °C/min. Dicha temperatura se mantuvo constante hasta alcanzar la constancia de peso de la muestra (W_m , peso final). En la tabla I se presentan los resultados de los análisis químicos de las muestras iniciales y de los calcinados a cada temperatura ensayada. La figura 2 muestra la curva de pérdida de peso (ΔW , %) respecto a la muestra seca inicial, así como la pérdida de moles de agua de hidratación ($-n_{H_2O}$, moles) calculada a partir de la ecuación:

$$n_{H_2O} = 8 \Delta W (\%) / L_{H_2O} (\%) \quad (1)$$

donde, L_{H_2O} (%) es el agua teórica a eliminar (para una pureza de la muestra inicial del 90,85 %). En los ensayos a alta temperatura (superiores a 750 °C) se emplearon muestras previamente calcinadas. Consiguientemente, no ocurrieron ni variaciones del peso ni del contenido de B_2O_3 respecto de los valores iniciales.

Tabla I. Composición química de ulexita calcinada a distintas temperaturas

Table I. Chemical composition of ulexite calcined at different temperatures

Ensayo	Temperatura T_m , °C	B_2O_3 %	CaO %	Na_2O %
Inicial	—	39,04	11,80	6,22
1	81,8	39,50		
2	91,2	39,47		
3	94,1	43,64	12,57	8,66
4	253,0	52,07		
5	263,8	52,67	16,55	8,15
6	522,5	56,73		
7	711,4	56,74

Figura 2. Pérdida de agua de hidratación a distintas temperaturas.

Figure 2. Hydration water loss at different temperatures.

Nótese que, a 250 °C ya se han perdido 7 de los 8 moles de agua de hidratación. La deshidratación es total a partir de los 524 °C, cuando la pérdida de peso alcanza al 32,5 % del peso inicial de la muestra.

3.2. Variación del calor específico en función de la temperatura

Una vez realizada la 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 l de agua, correspondiente 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.

Teniendo en cuenta el dato de la diferencia de temperatura del agua (ΔT_{H_2O}) y suponiendo que todo el calor contenido en la muestra y su vaso portamuestras (vp) fue absorbido por el agua del calorímetro, el calor específico medio del calcinado se calculó utilizando la ecuación:

$$cp = \frac{(K + W_{H_2O} cp_{H_2O}) \Delta T_{H_2O}}{W_m \Delta T_m} - \frac{W_{vp} cp_{vp}}{W_m} \quad (2)$$

siendo K, el equivalente en agua del calorímetro, cuyo valor se calculó anteriormente (720,1 kJ/°C), W_i , el peso, cp_i , el calor específico y ΔT_i , la diferencia de

temperatura del material i ($i=m$ para la muestra, $i=H_2O$ para el agua del calorímetro, $i=vp$ para el vaso portamuestras).

Los resultados obtenidos se reflejan en la figura 3, donde se muestran los valores del calor sensible a cada temperatura y los del calor específico medio entre la temperatura ambiente y la ensayada. Por encima de 800 °C, el calor medido en el calorímetro experimenta un cambio de pendiente debido al cambio del estado de agregación. En esta zona, el calor medido involucra a ambos: el calor sensible y el calor latente de fusión. El paso de sólido a líquido no ocurre a una temperatura definida. A 600 °C las partículas se aglomeran muy débilmente, manteniendo su forma e individualidad. A temperaturas crecientes se fortalece la unión entre partículas, la porosidad disminuye, hasta que a 700 °C, aproximadamente, la muestra calcinada queda con las características de un sinterizado. La fusión ocurre a una temperatura superior a 800 °C, aunque el líquido obtenido es de tal viscosidad que continúa ocupando el mismo volumen del sólido original, característica que se pierde a 900 °C, pero con una fluidez todavía muy baja.

La brusca disminución inicial de los valores del calor específico (a los 250 °C) es debida a la pérdida de 7 de las 8 moléculas de agua de hidratación. Para el rango de temperatura entre 250 y 850 °C, zona donde el contenido de agua de cristalización residual es inferior a 1 mol, el calor específico del sólido es $1,13 \pm 0,04$ kJ/kg calc. °C. Los valores del calor específico también son dependientes de los cambios estructurales y del estado de agregación. Así, a elevada tempe-

Figura 3. Calor sensible y calor específico medio a distintas temperaturas.

Figure 3. Heat content and mean specific heat at different temperatures.

ratura, es evidente el cambio motivado por la fusión del material, alcanzando un valor de 1,38 kJ/kg calc. °C para 900 y 1.000 °C. El calor sensible del líquido a 1.000 °C es, aproximadamente 1.305,4 kJ/kg de calcinado, incluido el calor de fusión.

4. CONCLUSIONES

La muestra de ulexita pierde fácilmente la mayor parte de su agua de cristalización a temperatura relativamente baja: hasta los 250 °C pierde 7 de sus 8 moléculas de agua, aproximadamente el 31% del peso inicial. La deshidratación total de la ulexita requiere una temperatura mínima de 524 °C, lo que permite incrementar el contenido en B₂O₃ desde el 39 % inicial a 56,7 % en la muestra anhidra.

La cantidad de calor necesaria para calentar 1 kg de muestra de calcinado de ulexita (pureza del 91 %) hasta una temperatura T, inferior a 850 °C, puede determinarse con la ecuación:

$$Q \text{ (kJ/kg calc.)} = 0,99 T \text{ (°C)} + 38,85 \text{ } R^2=0,99 \text{ (3)}$$

válida en el rango $25 \leq T \leq 850$ °C.

No ha sido posible determinar el punto de fusión de la ulexita. En su lugar se han detectado las siguientes etapas:

Sólido $\Rightarrow$ Aglomerado débil (600 °C) $\Rightarrow$
Sólido pastoso (800 °C) $\Rightarrow$ Líquido viscoso
(900 °C)

Finalmente, el calor específico medio de la ulexita calcinada (de 91% de pureza) disminuye desde 2,5

kJ/kg °C a temperaturas inferiores a 100 °C, hasta $1,13 \pm 0,04$ kJ/kg °C para el rango entre 250 y 850 °C, siendo. En el estado líquido su calor específico es de aproximadamente 1,38 kJ/kg °C.

REFERENCIAS

- [1] H. R. FLORES, *El Beneficio de los boratos*, Crisol, Ed., 2004, pp. 32.
- [2] D. GARRET, *Handbook of deposits, processing, properties, and use*, Academic Press, (1998), pp. 422.
- [3] A. CRUZ, R. QUINTANA, L. PERDOMO, L.L. GARCÍA, A. FORMOSO Y A. CORES *Rev. Metal. Madrid*, 39 (2003) 114-122.
- [4] C. RUOYU, L. JUN, X. SHUPING Y G. SHIYANG, *Thermochim. Acta* 306 (1997) 1-5.
- [5] Y. ERDOGAN, A. ZEYBEK, A. SAHIN Y D. AYHAN, *Thermochim. Acta* 326 (1999) 99-103.
- [6] S. SENER, G. ÖZBAYOGLU Y S. DEMIRCI, *Thermochim. Acta* 362 (2000) 107-112.
- [7] S. SENER Y G. ÖZBAYOGLU, *Min. Eng.* 6 (1995) 697-704.
- [8] L. AGUDO, N. CORNEJO, N. AYALA Y F. GARCÍA-CARCEDO, *Rev. Metal. Madrid*, Vol. Extr. (2005) 309-313.
- [9] O. KUBASCHEWSKI Y C.B. ALCOCK, *Metallurgical thermochemistry*, 5th Ed., Pergamon Press (1979), pp. 70-74.
- [10] R. H. PERRY, D. W. GREEN Y J. O. MALONEY, *Manual del Ingeniero Químico*, 6^a ed., Vol. 1, McGraw Hill (2000), pp. 3-176.