

Evaluación de las propiedades del sistema $\text{CaCO}_3\text{-CaO}$ para uso siderúrgico^(*)

O. Tapia^(*), M. Grijalva^(*), A. Rodríguez^(**) y A. Formoso^(***)

Resumen En este trabajo se pretende obtener un diagnóstico preliminar y comparativo entre las mediciones experimentales y algunas de tipo industrial, acerca de la valoración de las propiedades físicoquímicas, estructurales y térmicas en la obtención de cal siderúrgica. Lo anterior conduce a definir que la caracterización del sistema $\text{CaCO}_3\text{-CaO}$, conlleva predecir el grado o capacidad de disolución de la cal, en la solución de escoria, durante el proceso de refinación de acero. Los yacimientos del mineral en estudio se localizan en la zona límite de influencia de Lázaro Cárdenas Michoacán y el estado de Guerrero (La Unión), México. El estudio evidenció, de acuerdo con los resultados obtenidos respecto a las características físicoquímicas y térmicas, la existencia de propiedades limitantes en la calidad de la cal producto. Por tanto se hace necesario atender a un estudio de detalle posterior, sobre el comportamiento cinético del proceso de descomposición, a fin de lograr en lo posible mayores contenidos de óxidos básicos y descenso en las pérdidas por calcinación, aspectos que son exigibles en cales de calidad competitiva.

Palabras clave: **Cal siderúrgica. Descomposición térmica. Pérdidas por calcinación. Reactividad.**

Evaluation of the properties of the CaCO_3CaO system for metallurgical use

Abstract The principal goal of this work, is to make a preliminary and comparative study on the physicalchemistry, structural and thermal properties of the metallurgical lime production using experimental, and in some cases industrial measurements. This is important, because the characterization of the CaCO_3CaO system, predicts the dissolution grade of the lime on the slag solution in the steelmaking. The mineral is located on the border of Michoacán (Lázaro Cárdenas) and the Guerrero states (La Unión) México. This study evidences limited properties of this lime, which is due to the thermal and physicalchemistry behavior of the obtained results of this material. However, it is necessary to make a study in the future about the kinetic behavior during decomposition. This is necessary because it is important to obtain an increase in the basic oxides concentration and a decrease in the loss of ignition, which is important for the competitive lime production.

Keywords: **Metallurgical lime. Thermal decomposition. Loss of ignition. Reactivity**

1. INTRODUCCION

La fundamentación del presente trabajo se asienta en la necesidad actual por parte de las empresas del

sector, de valorar realmente, tanto la calidad de sus materias primas como las condiciones de procesamiento térmico al que se sujeten éstas. Lo anterior conducirá al antecedente de los mecanismos del proceso de escorificación durante la refinación de acero. Ranisbell (1) investigó los cambios morfológicos de las rocas calizas, durante su depositación y compactación por influencia de las altas presiones ejercidas en el interior de la corteza terrestre. Por otra parte, el efecto térmico producido por altas temperaturas ocasiona cambios estructurales en las especies minerales, tal es el caso de las denominadas densas o masivas, cuyo origen es orgánico y resultan ser las mas empleadas para uso industrial. De manera similar, los autores (2-7 y 24) estudiaron

(*) Trabajo recibido el día 22 de enero de 1998 en su versión original. Nueva versión enviada por los autores el día 2 de julio de 1999 y aceptado en su forma final el 2 de septiembre de 1999.

(*) Instituto Tecnológico de Morelia. Av. Tecnológico 1500. Colonia Lomas de Santiaguito. Morelia, Mich. 58120 (Méjico)

(**) Instituto Politécnico Nacional-ESIQIE

(***) Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, CENIM (CSIC). Av. Gregorio del Amo, 8. 28040-Madrid (España)

las características químico mineralógicas y estructurales de estas rocas, encontrándose especies nocivas de cuarzo, feldespatos, arcillas, yeso, etc., que provocan decaimiento en la porosidad del producto calcinado. Así mismo los investigadores (6-8) coincidieron en la definición del sistema cristalino romboédrico de la caliza, para contenidos del 54 % CaO para uso siderúrgico. Schwarzkopf (9) investigó el efecto de cambio en la composición química del CaCO_3 puro y con contenidos de sílice y silicatos cálcicos, detectando variaciones térmicas con relación al componente principal. Por otra parte, Foster (10) observó el efecto de expansión de los carbonatos durante la calcinación, lo cual se asocia a un incremento en la porosidad del producto. Sin embargo, también destaca que los niveles de impurezas e intervalos de temperatura y tiempos de residencia son factores incidentes en el cambio volumétrico de la muestra. Bajo condiciones térmicas extremas, se provoca un sobrecalentamiento en el producto final. Conforme a lo anterior, los autores (11-15), estudiaron el efecto granulométrico de las partículas en la calcinación a diversas condiciones de temperatura y tiempos de tratamiento. Ellos encontraron que a mayores granulometrías, se reduce el efecto de contracción, asociado a una mayor superficie específica y porosidad de la muestra. Los trabajos de los autores (16-18) condujeron a la determinación de la pérdida en masa de muestras ensayadas, la cual fue del orden del 43 % a 1.000 °C (5 °C/min). Turlidogan *et al.* (19), estudiaron el efecto de la sinterización en calizas a temperaturas de 1.200 °C, con tiempos de residencia entre 30 min y 72 h, concluyendo que en la medida que se incrementa el tiempo de residencia, se promoverán las estructuras sinterizadas de baja reactividad. Lalter (20) observó el fenómeno de la recarbonatación superficial en la muestra, producto de la remoción parcial del gas CO_2 en la interfase, produciendo una regresión de la reacción localizada. Kudrin (21) encontró que las calizas, al descomponerse, experimentan una absorción de humedad del orden del 0,8-1,3 %, lo cual empeora la calidad de este insumo. Con relación a las pérdidas por calcinación Parma (22) refiere la importancia de considerar volúmenes pequeños de este parámetro (3-4 %), para contenidos de óxidos básicos superiores al 95 %, en la tipificación de cales de gran calidad siderúrgica. Finalmente, Plura (23) valora el efecto negativo producido en la cal, por la variación del tiempo de exposición de ésta, que ocasiona en el proceso un incremento en los valores de pérdidas por calcinación, que también reduce la calidad de la cal producto. En este estudio se caracterizó la constitución analíticoestructural de dos tipos de calizas, evaluando las siguientes propiedades: porosidad, densidad, superficie específica, reactividad y pérdidas por calcinación, comparativamente con mezclas

industriales de aquellas, de acuerdo a lo evaluado por la empresa.

2. EXPERIMENTACIÓN

El desarrollo experimental del presente estudio, contempló la metodología siguiente:

- Trabajo de campo: Se realizó un muestreo de 60 kg para los yacimientos El Limoncito (A) y Santa Maria (B), localizados entre los siguientes límites: al Norte con el Municipio de Cohayutla y Estado de Michoacán; al Sur el Océano Pacífico, al Este con el Municipio de Teniente José Azueta Zihuatanejo y al Oeste con el Estado de Michoacán. Se seleccionaron 15 muestras para cada caso con una granulometría de 90-120 mm.
- Preparación mecánica de muestras: Se empleó una quebradora de quijada Dodge 4"×6" y 3 HP, así como un molino de bolas Denver de 16 rpm y descarga de 200 mallas (75 μm) empleando un juego de mallas Tyler.
- Caracterización analíticominerológica: Se utilizó un analizador de absorción atómica y un difractor de rayos X, Shimadzu, Mod. XD3A. Se utilizó una radiación $\lambda\text{K}\alpha$ de cobre: 1,54056 Å y 2θ de 29,45° (mayor intensidad relativa).
- Propiedades químicas: Se evaluó la reactividad de las muestras calcinadas, mediante la Norma C110 76a a una dimensión de 10 mm. Con relación a las pérdidas por calcinación, se empleó un horno de mufla Termolyne, Mod. F-1625 (1.200 °C), para granulometrías entre 25-50 mm.
- Caracterización física: Para la medición de la porosidad y la densidad se utilizó un picnómetro Beckman, Mod. 930, en granulometrías de 25-12,5 mm, en soluciones de agua y tolueno (24 °C). La superficie específica se determinó con el equipo BET. Gemini:2360-V3.03, con peso promedio de muestras de 0,4199 g y parámetros de operación de 200 °C/ 2 h y presión de saturación constante de 560,59 mm Hg, para tiempos de evacuación y equilibrio de 1 min y 5 s respectivamente.
- Estudio termofísico: Para este estudio se utilizó la técnica de la balanza termogravimétrica, marca Dupont 2000, con velocidad de calentamiento de 10 °C/min en atmósfera inerte de N_2 (50 ml/min) y pesos de muestra de 2 g, con granulometrías entre 12,5-19 mm.
- Caracterización microestructural: Se utilizó un microscopio petrográfico de luz polarizada marca Nicol.

Condiciones industriales. La Empresa SERS-SINSA opera con una capacidad de 50 t en la alimentación de hornos ya sean horizontales y/o

verticales, obteniéndose una descarga de 25 t para ciclos de tratamiento intermedio entre 1.200-1.450 °C. Esta empresa se concreta únicamente al control analítico, granulométrico, reactividad y pérdidas por calcinación de las calizas en estudio.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El informe geológico del trabajo de campo de las zonas sedimentarias determinó que las rocas calizas presentaron una coloración que va del gris claro al gris oscuro, sin indicios de metamorfismo, ni alteraciones de tipo hidrotermal. A continuación, se procedió al acondicionamiento mecánico de las muestras, llevando a cabo un análisis granulométrico de ambos yacimientos a -25-30 mm. Posteriormente, se realizó el análisis de las muestras por absorción atómica, obteniéndose los resultados de la tabla I. De dicho análisis, se deduce que la composición promedio de la mezcla de calizas utilizada industrialmente corresponde al intervalo comprendido entre las calizas A y B indicadas. Simultáneamente, se procedió a determinar la constitución mineralógica de las muestras ensayadas mediante petrografía y difracción por rayos X, obteniéndose la presencia de calcita con trazas de sílice, según se indica en la figura 1.

Por otra parte y atendiendo a la evaluación de las propiedades químicas, se midieron experimentalmente, tanto la reactividad como las pérdidas por calcinación, detectándose que los valores a nivel laboratorio resultaron ser 19,2 % inferiores a los reportados en la literatura. Ahora bien, con relación a las pérdidas por calcinación, se eligió un rango térmico comprendido entre 650-800 °C, por resultar ser el representativo a nivel promedio de los estudios termogravimétricos realizados. Cabe aclarar que la determinación del tiempo promedio de permanencia de las muestras en el horno resultó ser de 90 min, una vez que se ensayaron repetidas corridas en la balanza termogravimétrica, según se muestra en la tabla II y figura 2.

Como puede observarse, los contenidos promedio de las pérdidas a escala industrial, son mayores

TABLA I.— Composición química de las calizas estudiadas

TABLE I.— Chemical composition of the limestones tested

Composición química (%)				
Yacimiento	CaCO ₃	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃
Limoncito (A)	96,74	1,226	0,819	0,660
Santa María (B)	93,43	1,071	0,689	0,650

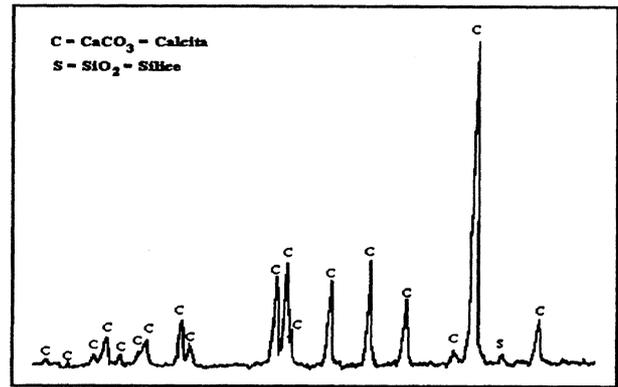


FIG. 1.— Difractograma de las muestras de calizas AB

FIG. 1.— X ray diffraction of the limestone AB samples

TABLA II.— Mediciones experimentales e industriales de la reactividad y pérdidas por calcinación en muestras de cal

TABLE II.— Experimental and industrial measurements of the reactivity and loss of ignition in lime samples

Yacimiento	Reactividad (ml 4N HCl / 10 min)	
	Experimental	Industrial
Limoncito	296,72	238
Santa María	291,50	266

Temperatura (°C)	Pérdidas (%)	
	Limoncito	Santa María
450	0,49	0,60
600	3,67	3,23
650	12,96	11,42
700	24,40	30,00
750	42,35	41,50
800	42,60	42,00
950	42,70	42,84
1.100	43,00	42,90

Muestras	Pérdidas por calcinación industrial (%)
1	40,20
2	36,34

en comparación a los considerados experimentalmente.

Conforme a la figura anterior es evidente el cambio de inflexión en la curva, dado que la misma representa los tres estadios característicos de descomposición a saber: etapa inductora en la cual,

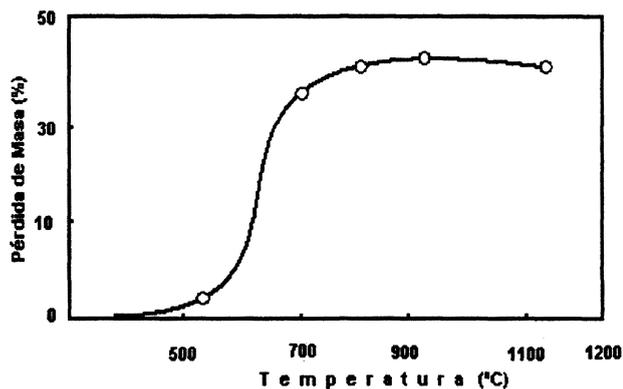


FIG. 2.— Cambio del peso de la muestra durante la descomposición térmica de calizas A-B

FIG. 2.— *Change of the sample weight during thermal decomposition in limestones A-B*

tanto los centros activos de irregularidad cristalina, como las condiciones superficiales de nucleación en la formación de la nueva fase son factores limitativos en el progreso de la descomposición de la caliza (ramal izquierdo de la curva), etapa autocatalítica en la que se promueve bajo condiciones experimentales (650-800 °C) , el desarrollo de las reacciones siguientes



donde la fase gaseosa absorbida parcialmente está limitada por los mecanismos cinéticos en la interfase: matriz-fase nueva, dando origen a la reacción inversa, lo que ocasiona la degradación de la cal efectiva en la superficie y el favorecimiento exotérmico de la reacción, bajo las condiciones térmicas existentes en el horno. Es por ello que las pérdidas por calcinación son importantes (43 %), Este efecto se visualiza por el cambio de inflexión en el comportamiento, de acuerdo al análisis termogravimétrico presentado en las figuras 3 y 4.

Posteriormente a la descomposición del insumo calcáreo se sucede la etapa de estabilización, donde la velocidad de descomposición no es significativa. Ahora bien, con relación a las condiciones industriales, la temperatura de trabajo en los hornos tipo vertical o rotatorio osciló en el rango (1.200-1.250 °C), con un tiempo de permanencia de 50 min. Lo anterior conduce a evidenciar que, bajo estas condiciones, la reacción [1] se sucede preferentemente, en el sentido de generar mayores pérdidas por calcinación, que en el caso experimental, al estar limitada por los mecanismos de tipo difusivo, además de no verse favorecida en sentido inverso por efecto térmico. Simultáneamente se evaluó el comportamiento que presenta el cambio de la reactividad en

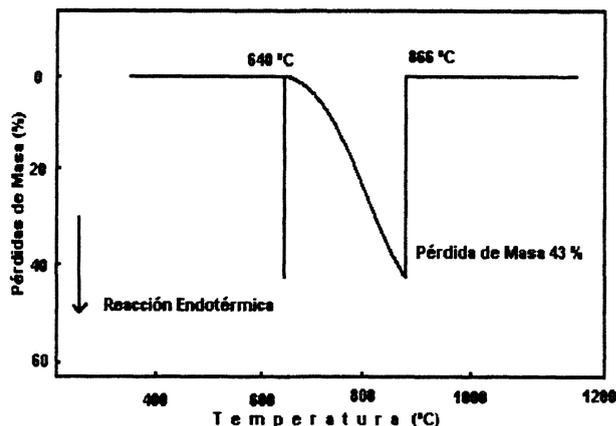


FIG. 3.— Análisis termogravimétrico de la descomposición de la caliza A

FIG. 3.— *Thermogravimetric analysis of the decomposition of limestone A*

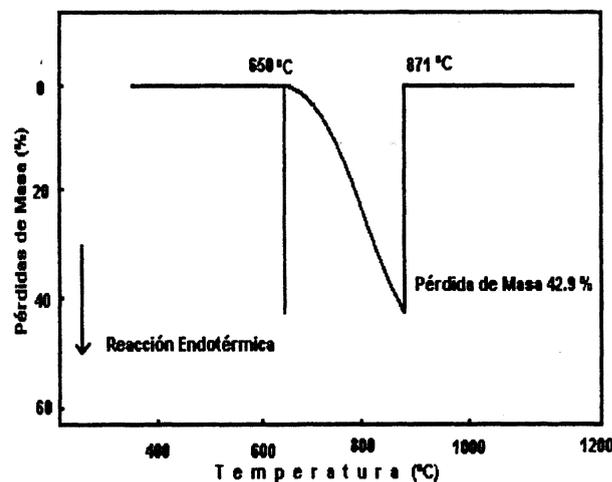


FIG. 4.— Análisis termogravimétrico de la descomposición de la caliza B

FIG. 4.— *Thermogravimetric analysis of the decomposition of limestone B*

la partícula, por efecto del tiempo de permanencia y variación de la densidad en la muestra (Figs. 5 y 6).

Así mismo, la influencia que ejercen las pérdidas por calcinación sobre la reactividad, en condiciones de laboratorio, al decaer esta propiedad, producen un incremento de las pérdidas (Fig. 7).

De acuerdo con este comportamiento, es evidente que las cales A y B se encuentran en la zona inferior derecha de la figura anterior, presentándose un desplazamiento hacia abajo para el caso concreto de la mezcla industrial. Lo antes descrito manifiesta una disminución de la concentración de la cal efectiva superficial en la partícula, por causa de la formación del hidróxido, cuando el vapor de agua procedente de la carga caliente se condensa en la zona

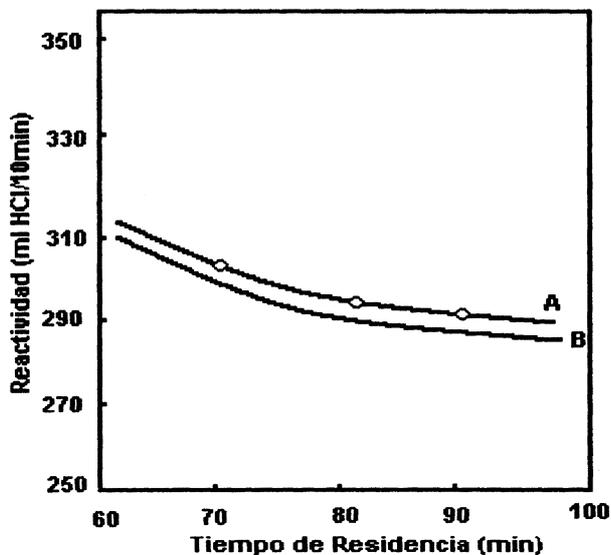


FIG. 5.— Influencia del tiempo de residencia sobre la reactividad de cales A-B

FIG. 5.— Influence of the residence time on the reactivity of limes A-B

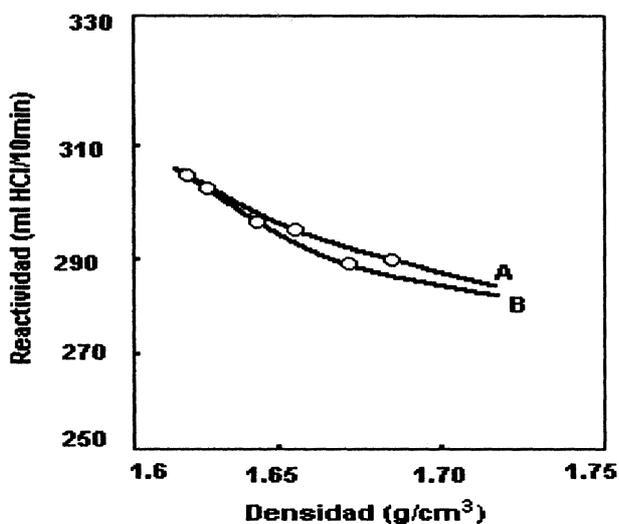


FIG. 6.— Influencia de la densidad sobre la reactividad de cales A-B

FIG. 6.— Influence of the density on the reactivity of limes A-B

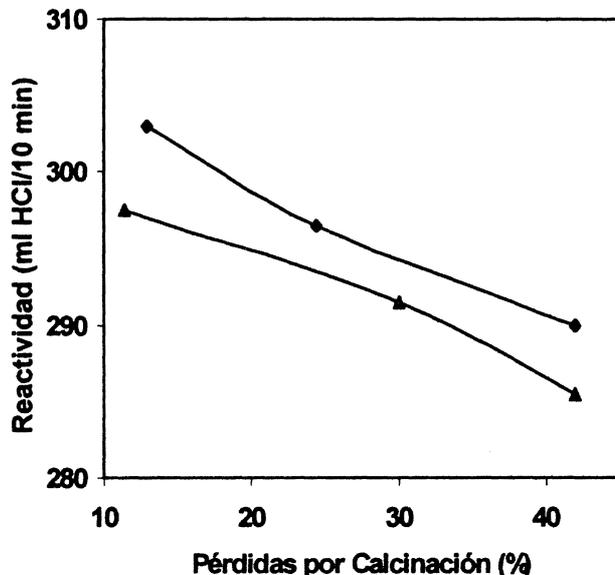


FIG. 7.— Cambio de la reactividad en las cales por efecto de las pérdidas por calcinación

FIG. 7.— Change of the reactivity limes on the loss of ignition

fría de la misma, provocando un aumento de masa (expansión) en las partículas, seguida de una contracción en ellas, hasta alcanzar las condiciones térmicosuperficiales de su descomposición. Por lo que respecta a la evaluación de las propiedades físicas del sistema en estudio se determinaron experimentalmente las indicadas en la tabla III.

De los resultados se deduce que las calizas, por presentar baja porosidad, no manifiestan infiltración y por ende no existe intemperismo. En cambio, las cales se comportan con una porosidad cercana a tres veces por debajo del 46 % obtenido (23). Con relación a la superficie específica ésta osciló en el intervalo de 8-10 % inferior en 1,8 m²/g a lo publicado (9,12,13 y 15). Finalmente, la densidad se mantuvo acorde con los valores obtenidos por los autores (2, 9 y 11), de 1,5-1,9 g/cm³. Por otra parte, la influencia del tiempo de permanencia y nivel granulométrico, sobre la densidad y superficie

TABLA III.— Propiedades físicas experimentales del sistema caliza-cal
TABLE III.— Experimental physical properties of the limestone-lime system

Yacimiento	Porosidad (%)		Densidad (g/cm ³)		Superficie específica (m ² /g)
	Caliza	Cal	Caliza	Cal	Cal
Limoncito	0,35	16,15	2,70	1,65	1,65
Santa María	0,38	14,92	2,61	1,61	1,62

específica de las partículas se observa en las figuras 8 y 9.

De estas figuras se constata que el tiempo de permanencia es un factor que disminuye las propiedades físicas de las partículas de cal durante el tratamiento, Para finalizar, se presentan en la tabla IV los resultados comparativos del estudio en cuestión.

Es evidente que las pérdidas por calcinación son discutibles, dado que la tendencia debería ser hacia valores inferiores, como lo señala el autor (22), no obstante los resultados industriales se encuentran a un nivel más cercano de lo expuesto por otros investigadores (16-18). Referente a la reactividad, esta resultó ser mayor a nivel laboratorio que la correspondiente obtenida en planta. Por tanto se recomendaría detallar el comportamiento durante el período de descomposición de las calizas regionales y/o incluso de las obtenidas de otras latitudes.

4. CONCLUSIONES

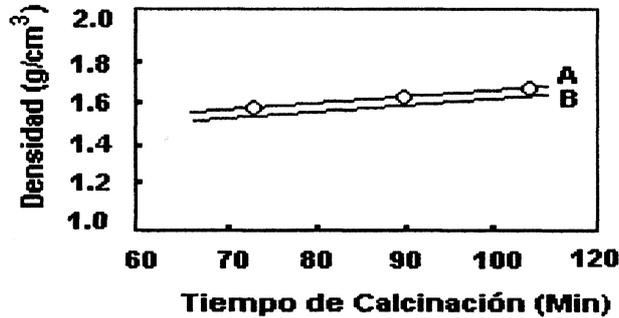


FIG. 8.— Cambio de la densidad en cales A-B por efecto del tiempo de proceso

FIG. 8.— Change of the density of limes A-B on the time process

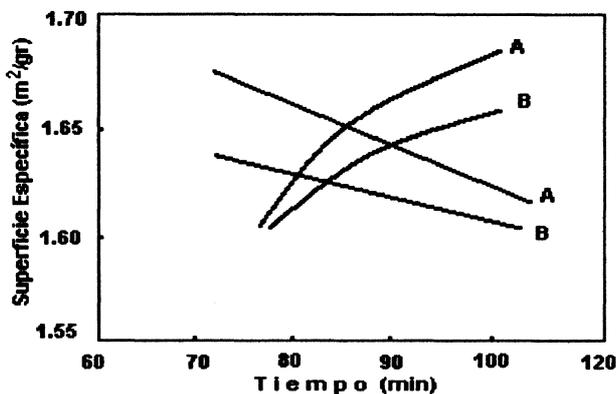


FIG. 9— Efecto del tiempo de residencia sobre la superficie específica y granulometría de cales A-B

FIG. 9.— Effect of the residence time on the specific area and sizes of particles in limes A-B

TABLA IV.— Resultados promedio comparativos de las propiedades experimentales e industriales en las cales estudiadas

TABLE IV.— Comparative average of the results of experimental and industrial properties of the limes studied

Resultados en la literatura	Resultados experimentales	Resultados experimentales
Porosidad (%)	46	15,53(*)
Densidad (g/cm ³)	1,5-1,9	1,63
Sup. espec. (m ² /g)	1,8	1,63(**)
Pérdidas/calcinación (%)	43	30,9(***)
Reactividad-ml (4N HCl/10min)	365	295(0)

(*) 3x menor; (**) 9,5 menor; (***) 28 % menor; (+) 11% inferior; (0) 19,2 inferior; (-) 31% menor.

Del análisis de la caracterización del sistema caliza-cal, tanto a nivel laboratorio como industrial, es posible extraer lo siguiente:

- La caracterización analítico-petrográfica de las calizas demostraron ausencia de degradación por no estar intemperizadas.
- Las propiedades de las calizas evaluadas térmicamente a nivel laboratorio e industrial, presentaron decaimiento en la reactividad, porosidad y superficie específica en la cal, además de incrementos en las pérdidas por calcinación, a pesar de haber empleado ciclos de tratamiento diferentes. En este estudio no fue posible demostrar experimentalmente el cambio del contenido volumétrico del gas CO₂, durante la descomposición, así como la influencia progresiva que ejerce el tiempo de exposición en la cal con su entorno.
- Con este trabajo se logró establecer las bases experimentales y la generación de información técnica para la empresa, actualmente no existente para este tópico en particular.

5. RECOMENDACIONES

- Se estima pertinente, en una segunda fase, desarrollar un estudio cinético de la descomposición térmica de las calizas, con el objeto de observar cambios en los óxidos básicos, pérdidas por calcinación y capas hidratadas y/o recarbonatadas en la cal producto.

- Es menester experimentar con niveles granulométricos y ciclos de tratamiento diferentes, a fin de reducir la degradación en la cal.
- Se considera complementario el probar las propiedades de materia prima extranjera y compararla con las regionales estudiadas.

Agradecimientos

El autor agradece en primer término al CONACYT por el apoyo financiero al proyecto, Así mismo la colaboración del Ing. Jorge Bustamante, del Consejo de Recursos Minerales del Estado de Michoacán, en el trabajo de campo y a los investigadores siguientes: Dr. Guillermo Muzquiz, Dr. Ricardo Peralta, Tec. Thelma F., Ing Bonifacio M. MC, Luis Zamora y Dres. A. Serrano y F. Chávez correspondientes al I.T. de Saltillo, UNAM, ININ e IPN-ESIQUIE respectivamente, por su apoyo en el desarrollo de la etapa experimental. Finalmente a los Ings. Carlos Molina, Juan José González y Simeón Corral, de la Empresa SICARTSA, y candidato al grado de esta Maestría respectivamente, por su disposición a la realización de pruebas en planta y estructuración de los resultados de este trabajo.

REFERENCIAS

- (1) KRAUS-HUNT-RAMSBELL. Mineralogía, Limusa, 1965: 64.
- (2) L.U. SITTER. Geología Estructural, Ceesa, 1970: 48.
- (3) WALTER T. HUANG. Petrología, Ceesa, 1991: 309-321.
- (4) R.E. KIRK y D.F. OTHEMER. Enciclopedia de Tecnología Química, Vol, 3, 1961: 427-449.
- (5) S.J. LEFOND. *Ind. Miner. Rocks*, AIME 1975: 14-184a,
- (6) F. SINGER & SONJA. *Cerámica Industrial*, Urmo, 1978: 397-403.
- (7) J.D. PRADO. *Técnica Sicartsa*. 1976: 67.
- (8) D. SHAAF & W. STOUT. *Bull. Geol.* 42 1941: 77.
- (9) F. SCHWARZKOPF. -Tecnología de la calcinación 1978: 66-68.
- (10) R.S. FOSTER. M.J.T. Research Report to the natl lime Assn (sin publicar) 65.
- (11) LR.S. BOYTON. *Limestone and Lime* 1965:57, 58-62, 75-86, 97-100, 132-158, 204-281, 288-311.
- (12) E.C. ECKELS. *Cements. Limes and Plasters*. 1922: 12.
- (13) J.A. MURRAY. *et al J.Am. Ceram. Soc.* 1964: 323-328.
- (14) V.J. AZBE. *Rocks Products*. 1964: 47-68.
- (15) E.T. TURKDOGAN, R.G. OLSSON, H.A. WRIDGE & L.S. DARKEN. *SME-AIME* 254.1973: 9.
- (16) R.F. SPEGER. *Thermal Analysis of Materials* 1994: 210.
- (17) G. GONZALEZ. Cinética de la descomposición térmica del mineral de calaminas. Tesis doctoral. 1995: 24-36.
- (18) R. HEDIN. Changes occurring in the limestone during heating before calcination. *Surede Cement Cone. Res. Inst. Bull.* 1954: 23-24.
- (19) E.T. TURKDOGAN, R.G. OLSSON. *Trans. Soc. Min. Eng. AIME*. 1973: 12-14.
- (20) Dans un Laittier & R.D. Pchlkc. *Dissolution of Lime*. 1964: 77-84.
- (21) V.A. KUDRIN. *Metalurgia del acero*. Mir. 1984: 166-67.
- (22) V. PARMA. J. BAZAN. J. PLURA. *Hutnik* 12. 1985: 441-445.
- (23) J. PLURA. Z. ADOLF. V. PARMA. The changes of lime properties during storage. Conferencia Magistral Procesos Siderúrgicos. I.T. de Morelia. 1990: 814.
- (24) H.Y. SOHN. Cinética de los procesos de Metalurgia Extractiva. Limusa. 1983: 309-311.
- (25) Normas ASTM: C110-76a, p87 ; C25-81, p 11-23; C25-74, p 24 ; C51, p 59 ; C259, C357, p 17 ; C600, p 45; C155-58.