



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

DETERMINACION DE LOS PARAMETROS OPTIMOS
DE LA CALCINACION DE DOLOMITA EN LA
OBTENCION DE OXIDO DE MAGNESIO
DE ALTA PUREZA

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO METALURGICO
P R E S E N T A
MOISES GAYTAN FARIAS



MEXICO, D. F.

1985



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE

INTRODUCCION

CAPITULO I. Fundamentos.

- 1.1 Propiedades de la Dolomita.
- 1.2 Origen de la Dolomita.
- 1.3 Oxido de Magnesio.
- 1.4 Materias primas para la producción de magnesita

CAPITULO II Procesos de Obtención de Oxido de Magnesio.

- 2.1 Oxido de Magnesio a partir de Cloruro de Magnesio.
- 2.2 Oxido de Magnesio a partir de Agua de Mar y Dolomita.
- 2.3 Refractarios Basicos.
- 2.4 Composición Mineral de los Refractarios de Magnesita.

CAPITULO III. Tecnica Experimental.

- 3.1 Análisis Químico de la Dolomita.
- 3.2 Análisis Térmico Diferencial.
- 3.3 Determinación de la Reactividad
 - 3.3.1 Descripción del Equipo.
 - 3.3.2 Condiciones Experimentales.
 - 3.3.3 Procedimiento Experimental.

CONCLUSIONES.

RECOMENDACIONES.

BIBLIOGRAFIA.

INTRODUCCION.

Uno de los problemas nacionales que en la actualidad enfrenta nuestro país es el aprovechamiento de nuestros recursos minerales.

Entre estos destaca la producción de óxido de magnesio y magnesio metálico, que actualmente solo se fabrica parcialmente en el caso de óxido de magnesio y nulo en el caso de magnesio metálico.

En la formación de este trabajo se ha buscado contribuir con un modesto esfuerzo, para dar a conocer uno más de los inmensos recursos con los que cuenta nuestro país.

Uno de los objetivos es la determinación de los parámetros óptimos de la calcinación de dolomitas, que serán usadas en la obtención de MgO de alta pureza, materia prima de gran importancia para la fabricación de refractarios básicos, indispensables en la siderurgia, en la industria metalúrgica. La aplicación del óxido de magnesio para la fabricación de ladrillos refractarios es la principal, esto es debido a que tiene un alto punto de fusión.

Encontrándose este, en cantidades más que suficientes en nuestro territorio nacional, y considerando las condiciones económicas de nuestro país se hace indispensable el aprovechamiento de este recurso. Ha sido política de la facultad de química el ayudar a resolver los problemas nacionales, como el mencionado anteriormente, de aquí que el área de metalurgia extractiva sea una de las prioritarias, a desarrollar tanto en lo que se refiere a la formación de recursos humanos como la resolución de problemas nacionales.

Se espera que sea de utilidad para los estudiantes de metalurgia y se continúe investigando sobre el mismo.

1.1 PROPIEDADES DE LA DOLOMITA.

La dolomita, también conocida como "Cal de Viena", es un mineral que se encuentra generalmente en grandes depósitos sedimentarios, a cielo abierto, en ocasiones interestratificados con otros sedimentos, asociada con calizas y rara vez con magnesita.

Principales compuestos integrantes del mineral.

La dolomita es el carbonato doble de calcio y magnesio, teóricamente en general contiene 54% de CaCO_3 y 46% de MgCO_3 . En forma de óxidos 30% de CaO , 22% de MgO y 48% de CO_2 . (1)

Fórmula química.- La fórmula del principal componente de acuerdo a la IUPAC es $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$. El calcio y el magnesio presentan propiedades semejantes por ser integrantes de la familia de los metales alcalinotérreos.

Propiedades Físicas y Químicas.

La dolomita se presenta en forma de cristales incoloros, blancos, rojizos, verdosos, rosados, grises y negros.

Las principales rocas carbonatadas usadas en la industria son la piedra caliza y la dolomita. Estas últimas son rocas sedimentarias formadas en proporción mayoritaria por el mineral dolomita ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$). Algunos otros minerales carbonatados, como la siderita (FeCO_3), la ankerita ($\text{Ca}_2\text{MgFe}(\text{CO}_3)$) y la magnesita (MgCO_3) se encuentran comúnmente asociadas con las dolomitas en proporciones menores.

Los minerales carbonatados no son fáciles de diferenciar entre sí por su aspecto, hay que recurrir a las características de densidad, cristalografía, color, etc.

La diferente velocidad de disolución de diversos minerales carbonatados en ácido clorhídrico diluido da lugar a la técnica más útil para identificarlas en el campo.

La calcita es mucho más soluble en ácido diluido que la dolomita; por lo tanto, el ataque de una superficie de roca recién quebrada permite estimar la proporción de dolomita que queda en relieve, mediante el uso de una lente de aumento. (2)

1.2 ORIGEN DE LA DOLOMITA.

La mayoría de las dolomitas se han formado por alteraciones posdeposiciones de las calizas, es decir por dolomitización, aunque algunas variedades asociadas con las evaporitas parecen ser depósitos químicos primarios que se asentaron directamente de las aguas del mar, especialmente en donde era de alta salinidad.

La idea de dolomitización durante la diagenésis fue originada evidentemente por J.D. Dana en 1949(1) para explicar la dolomitización de las rocas coralíferas elevadas de la isla de Metia, en las islas Peanotu, de la región central y sur del pacífico. Los únicos sedimentos dolomíticos recientes que se saben existen en cantidades apreciables para formar rocas son las dolomitas claramente secundarias de diversas islas del coral de los Océanos Pacífico e Indico, y quizás, algunos de los arrecifes de coral del Mar rojo.

Los siguientes puntos son relativos a la formación de las dolomitas:

A) La única fuente adecuada de origen del magnesio para la mayoría de las dolomitas de gran extensión lateral, es el mar.

Se sabe que la dolomita se forma secundariamente a lo largo de fallas, juntas, planos de estratificación u otras zonas de debilidad o de permeabilidad del manto sedimentario de la corteza terrestre, por lixiviación del agua subterránea; por reemplazamiento o por acción hidrotermal.

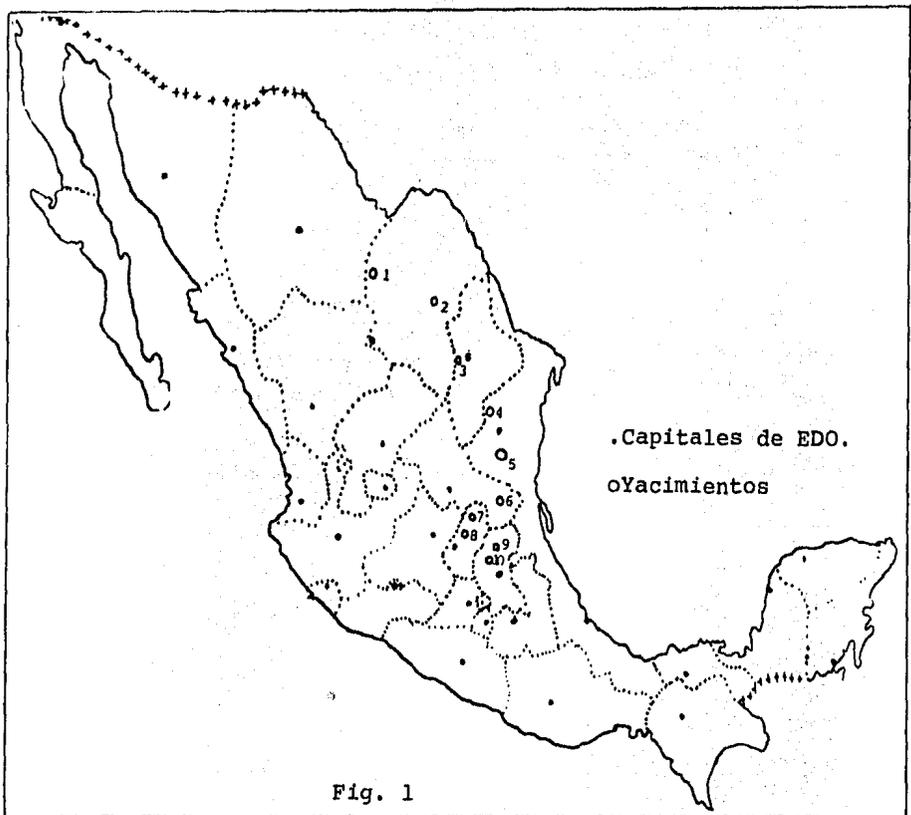
- B) La dolomita bien estratificada y lateralmente persistente que se encuentran entre los mantos de caliza inalterada pero no asociada con sales evaporitas, puede explicarse solamente por alteraciones penecontemporáneas de los sedimentos de carbonato de calcio por compuestos de magnesio en el fondo del mar, más probablemente un proceso de dolomitización que uno de precipitación primaria.
- c) La aragonita y otras formas inestables del CaCO_3 reaccionan mucho más fácilmente con las sustancias químicas que la calcita, y una roca que estuviera formada principalmente de aragonita estaría en una condición muy favorable para ser dolomitizada.
- D) Se cree que la dolomitización se verifica más favorablemente en aquellas en aquellas regiones en las que el agua es más caliente.

La dolomitización debe, por tanto, ser favorecida por la poca profundidad y cercanía a los litorales, La prueba experimental muestra que la dolomitización es favorecida por temperaturas elevadas.

El grado de dolomitización está relacionado con el tiempo durante el cual estuvieron descubiertos los sedimentos originados en el fondo del mar, y la velocidad de hundimiento y sepultamiento pueden haber tenido efectos importantes en los resultados producidos.

En la República Mexicana existen varios yacimientos de dolomita, los cuales a continuación se enumeran y se muestran gráficamente en el mapa adjunto:

- 1) Sierra Mojada, Coah.
- 2) Potrero del Llano, Coah.
- 3) Anticlinal de la Caja N.L.
- 4) N.Poniente de Hidalgo Tamps.
- 5) N.Poniente Gómez Farías, Tamps.
- 6) N.Poniente Cd.Valles, Tamps.
- 7) Jalpan, Qro.
- 8) Vizarrón, Qro.
- 9) Molango, Hgo.
- 10) Meztitlán, Hgo.



1.3 ÓXIDO DE MAGNESIO.

El óxido de magnesio (MgO) es conocido también con los siguientes nombres; magnesita, magnesita ligera, periclasa y magnesita pesada calcinada. Es el producto final de la descomposición térmica de numerosos compuestos y minerales de magnesio.

Las propiedades físicas de los óxidos de magnesio comerciales varían mucho según la naturaleza del material inicial, el tiempo y temperatura de descomposición y las impurezas presentes.

El óxido de magnesio comercial muestra pseudoestructuras estables de los materiales iniciales, sin embargo, las partículas primarias tienen una estructura cúbica centrada en las caras.

La densidad calculada según datos de rayos X es 3.54. Sin embargo, la densidad determinada en el óxido de magnesio obtenido por calcinación del hidróxido $Mg(OH)_2$ precipitado a diferentes temperaturas tiene distintos valores, los cuales se muestran a continuación.

<u>TEMPERATURA</u> °C	<u>DENSIDAD</u>
600	2.94
850	3.22
1,000	3.39
1,200	3.48
1,500	3.56
1,800	3.57

Las propiedades químicas del óxido de magnesio varían considerablemente dependiendo del tiempo y temperatura de calcinación a la que se sometieron los materiales iniciales.

El incremento en la densidad, debido a la elevación de temperatura, también está acompañado en forma paralela de un crecimiento en la reactividad del producto.

El óxido de magnesio preparado en intervalos comprendidos entre 800°C y 900°C (a partir del hidróxido de magnesio o carbonato de magnesio básico) es fácilmente soluble en ácidos diluidos y se hidrata rápidamente en agua caliente. El óxido de magnesio calcinado es virtualmente insoluble en ácidos concentrados y es indiferente al agua, a menos que esté finalmente pulverizado.

El óxido de magnesio preparado por debajo de una temperatura de 900°C es fácilmente hidratado con agua y este tipo de óxido se conoce con el nombre de magnesia cáustica. La magnesita no reactiva, la cual es preparada a alta temperatura, se denomina magnesita calcinada o magnesita sinterizada.

El óxido de magnesio conduce mal la electricidad a temperaturas bajas, pero a medida que sube la temperatura aumenta rápidamente su conductividad.

Las más importantes aplicaciones del óxido de magnesio son: la fabricación de refractarios, magnesio metálico y cemento oxiclórico. Los grados impuros de óxido de magnesio son también empleados en mezclas de fertilizantes, debido a que el magnesio ocupa el quinto lugar en la serie de los elementos por las plantas, pues es el ingrediente primordial en la formación de clorofila. Sus principales propiedades físicas son las siguientes:

Peso molecular	40.30
Forma cristalina	f.c.c
Color	incoloro
Índice de refracción	1.736
Densidad (g/cm ³)	3.58
Dureza (mohe)	5.5 - 6.0
Punto de fusión(°C)	2800
Punto de ebullición (°C)	3600

Materias primas para la producción de magnesita.

El mineral natural de magnesita y la magnesita químicamente producida extraída del agua de mar, la cual al ser procesada se obtiene un mineral de 98.5% ó mas de óxido de magnesio.

Magnesita obtenida a partir de agua de mar.

En países tales como Gran Bretaña, Estados Unidos y Japón donde no existen reservas minerales adecuadas, es uno de los métodos más comerciales y económicos para producir ladrillos refractarios básicos.

El mineral magnesita consiste de cristales de carbonato de magnesio, el mineral puro contiene 47.6% de MgO y 52.4% de CO₂.

La magnesita forma una serie de soluciones sólidas con siderita (carbonato férrico), y un doble compuesto conocido como dolomita con el carbonato de calcio.

Las magnesitas refractarias son muy importantes en muchas industrias principalmente en la manufactura de aceros.

La magnesita tiene un punto de fusión de 2800°C. Impurezas tales como magnesio, calcio y hierro influyen en las propiedades refractarias.

El óxido de calcio, el cual después de la calcinación de la magnesita, forma óxido de calcio hidratado es producido a partir de silicato de calcio, tal como moticclita, el cual tiene gran propensión a cambios polifórmicos, lo cual no es conveniente para la fabricación de ladrillo refractario. Otras impurezas tales como sílice, alúmina y óxido férrico no son convenientes porque disminuyen las propiedades refractarias de la magnesita, pero es necesario guardar cierto porcentaje en estos materiales para trabajo pesado.

El límite de óxido de calcio que contienen las mejores magnesitas debe ser menor de 2%, el sílice no mayor de 3%. El hierro no

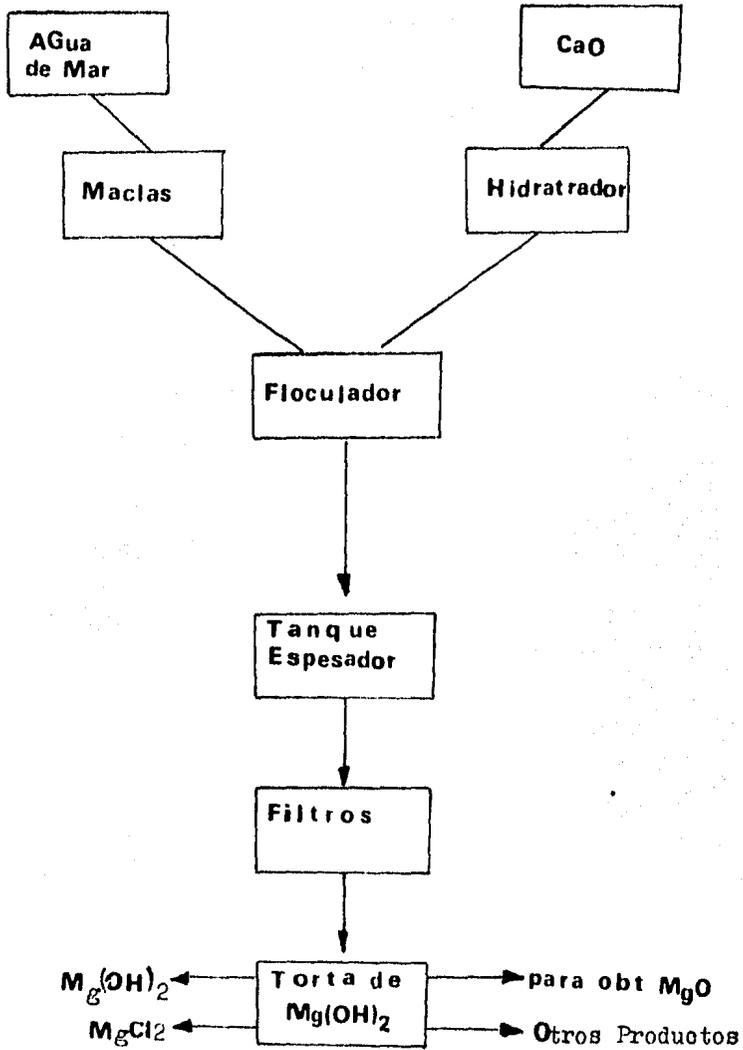
es especificado pero debe ser mayor de 5%.

La baja porosidad de la magnesita es obtenida por calcinación completa del material obtenido, ya sea del agua de mar o de roca. Esta calcinación total tiende a eliminar toda el agua y tiende también a eliminar contracciones, produciendo así un material denso como el que se necesita para la producción de refractarios. Las impurezas del material natural ayudan a formar líquidos durante la calcinación, la cual ayuda a reducir la porosidad por vitrificación.

Calentamientos subsecuentes a partir de 800°C y hasta cerca de 1400°C, producen la conversión del óxido de magnesio a periclasa, el cual es la forma cristalina más estable de la magnesita calcinada. En soluciones sólidas con trazas de FeO es el principal ingrediente para magnesitas refractarias, largos cristales de periclasa con una gran ductilidad son aprobadas para fabricación de refractarios.

Como ya se dijo anteriormente uno de los procesos más comerciales es el del agua de mar la cual puede ser tratada con caliza ó dolomita, siendo éste un compuesto doble de carbonato de calcio y magnesio de más de 98% de pureza. (3)

DIAGRAMA DE FLUJO PARA OBTENER OXIDO DE MAGNESIO



CAPITULO II.

PROCESOS:

El óxido de magnesio puede ser producido por calcinación de carbonato o hidróxido de magnesio y puede prepararse económicamente por descomposición de cloruro de magnesio o sulfato de magnesio.

El óxido de magnesio se produce en diferentes grados, dependiendo para que se utilice. El óxido de magnesio calcinado o sinterizado es altamente refractario, usado casi exclusivamente en la manufactura de ladrillos refractarios básicos.

El óxido de magnesio puro tiene una temperatura de sinterización de más de 2000°C, el uso de aditivos tales como sílice, alúmina, óxido de calcio u óxido de hierro provocan que la temperatura de sinterización disminuya. La magnesita natural por el contenido de impurezas que tiene. afecta la temperatura de sinterización, la cual es aproximadamente de 1400°C.

El óxido de magnesio grado cáustico puede ser producido a partir de cloruro de magnesio o sulfato con recuperación simultánea del ácido componente.

El cloruro de magnesio, puede ser descompuesto en un intervalo de temperatura comprendida entre 1300 y 1700°C. El sulfato de magnesio es generalmente descompuesto en una atmósfera reductora de S, H₂S, H₂ ó CO.

Existen varios métodos para la elaboración de óxido de magnesio, se detallarán a continuación algunos de estos.

2.1 OXIDO DE MAGNESIO A PARTIR DE CLORURO DE MAGNESIO:

Desarrollado por International Mineral & Chemical Corporation, debido a que en Estados Unidos se produce KOH y sulfato de potasio a partir del único depósito comercial en Estados -

Unidos de "langbeinite", la cual es un sulfato doble de potasio y magnesio, refinado físicamente en primer lugar y parte de él es utilizado como fertilizante y la otra, se hace reaccionar con cloruro de potasio (KCl), formando sulfato de potasio y una solución impura de cloruro de magnesio.

International Mineral & Chemical Corporation concentró y -purificó esta solución de cloruro de magnesio, removiendo las sales; lograda esta purificación convierte el cloruro de magnesio a (1000 y 3000°F) en vapor de ácido clorhídrico (HCl).

Se producen 10,000 ton/año de MgO de alta pureza, siendo -esta la única forma conocida en E.U. de producir óxido de magnesio de alta pureza en grandes cantidades. El ácido es absorbido en un conjunto de 5 columnas empacadas produciendo 54,000 ton/año de ácido clorhídrico al 31.5%.

Una combinación de espesadores, cristizador y horno son usados para purificar el licor contenido $MgCl_2$, $MgSO_4$, KCl y NaCl.

El lodo formado es floculado y separado de la salmuera y en un separador el bajo flujo se va al desperdicio.

El licor clasificado reacciona continuamente a 65°C, en un tanque calentado con vapor con un reciclado que contiene contenidos de cloruro de magnesio y de sólidos como $KCl \cdot MgCl_2 \cdot H_2O$ (carnalita), cloruro de sodio y $MgSO_4 \cdot H_2O$ (kieserita). La carnalita se descompone para formar cristales de cloruro de potasio y cloruro de magnesio soluble.

El cloruro de potasio entonces reactiva con el sulfato de magnesio para formar la sal kainita ($KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$).

Después de un tiempo aproximado de 6 hrs que se tiene reaccionando, el lodo (kainita-sodio en una solución de cloruro de magnesio) pasa a un espesador. El bajo flujo contenido 35%

de sólidos aproximadamente, es filtrado en un filtro tambor, el filtro regresa al espesador.

La torta (Kainita-NaCl) es fluidizada con agua durante una hora a 42°C y una reacción se lleva a cabo formando $K_2SO_4 \cdot 4H_2O$ en cristales, mientras el NaCl se disuelve.

La solución de cloruro de sodio se descarga y los cristales regresados al proceso de sulfato de potasio después de separarlos en una centrifuga.

El sobre flujo de espesador contenido aproximadamente 24% de $MgCl_2$, 64.8% de H_2O y 11.2% de impurezas ($MgSO_4$, KCl y NaCl). Estas impurezas son removidas aprovechando su relación de solubilidades.

Son usados evaporadores de combustión sumergida para incrementar la concentración a 32%. La suspensión evaporada es espesada a 105 centígrados en un espesador aislado. Los bajos flujo contienen varias sales ($MgSO_4 \cdot H_2O$, NaCl, KCl y $MgCl_2 \cdot 6H_2O$) son regresadas al tanque de reacción. El licor claro es neutralizado con NaOH, es enfriado a 55°C en un cristalizador instantaneo adiabático. Los cloruros de sodio y potasio cristalizan y se separan en un asentador. Los lodos son reciclados al tanque de reacción.

El derrame del clasificador, el cual tiene una composición de 32.6% de $MgCl_2$ y 2.3% $MgSO_4$, 1.1% KCl, 63.3% H_2O . Se concentra a 49% de $MgCl_2$ en tres evaporadores en serie con ladrillos a prueba de ácido.

La salmuera fluye a una serie de tres enfriadores de tambor de acero que produce escamas, las hojuelas enfriadas estan compuestas de una mezcla de cloruro de magnesio hexahidratado y tetra hidratado que son alimentadas a un secador rotatorio. Las escamas secas se pasan a un horno rotatorio en el cual se descompone totalmente el cloruro de magnesio, teniendo una temperatura de

descarga de 1000°F. El calor es proporcionado a través de un quemador de 6 pulgadas, siendo necesarias 2,200 BTU por libra de alimentación.

Los gases de combustión salen a una temperatura de 1,300°F con la siguiente composición, 13% en volumen de HCl y 22 - 24% de agua, pasando a través de un ducto de acero hacia la unidad de ácido clorhídrico.

El producto de descomposición del horno está compuesto de la siguiente forma: 80% MgO, 12% MgSO₄, 2.5% NaCl, 2.5% KCl y de 0 a 2.5% de MgCl₂.

Esta se descarga en un enfriador con transportación de rastrillo y cubeta de acero de donde pasa a la tolva en la cual se mezcla con los compuestos de sinterización.

La mezcla se lleva a cabo en un gusano transportador, el cual pasa el material a un peletizadora de doble rodillo para posteriormente pasar al horno de alta temperatura. El horno de alta temperatura tiene 165 ft (50m) de largo, donde los residuos de cloruro se volatilizan y el MgSO₄ se descompone produciendo un MgO de alta pureza. El revestimiento del horno está formado por ladrillo de periclasa en las secciones de alimentación y descarga, con una rotación de 40 rpm teniendo dos quemadores de 350 - 400 cfm de gas natural.

La temperatura en la zona del producto es de 2900 a 3000°F los gases de combustión salen a 1400°F; enfriados hasta 650°F con aire. El producto se descarga en un enfriador con 6 in de ladrillo refractario.

Los gases de descomposición salen del horno con 13% en volumen de HCl los cuales pasan a la planta de recuperación en donde los gases se enfrían en la primera torre empacada desde 1250°F a 188°F Fahrenheit con ácido reciclado.

El ácido se concentra en la segunda torre donde se limpia parcialmente por una corriente descendente de ácido concentrado, el gas sale a una temperatura de 124°F (51°C).

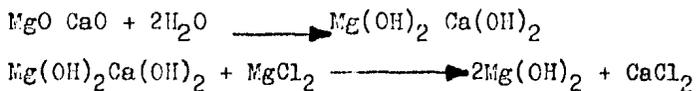
En la tercera torre los gases son enfriados a 112°F por una concentración de ácido al 30% el cual absorbe suficiente cantidad de vapor del ácido, para producir el producto de 31.5% de ácido clorhídrico. Las torres están construidas de acero y revestidas con ladrillo ácido.

OXIDO DE MAGNESIO A PARTIR DE AGUA DE MAR Y DOLOMITA.

Kaiser Refractories, en su instalación en Moss Landing, California contando con una fuente inagotable (el Océano Pacífico) y dolomita calcinada, produce hidróxido de magnesio el cual es calcinado para producir granos para refractarios básicos.

Posee tres plantas en las cuales la producción de óxido de magnesio representa la fase intermedia; se recibe dolomita calcinada (MgO CaO) de la planta de Natividad California. La cual se procesa con agua de mar que posteriormente manda a la planta de Natividad California. La cual se procesa con agua de mar que posteriormente manda a la planta de refractarios el óxido de magnesio producido para la elaboración de ladrillo refractario básico. El agua de mar contiene aproximadamente 0.017 lb/gal (2.039 gr/lt) de MgO.

La dolomita calcinada tiene entre 30 y 40 % de MgO, con una tonelada de dolomita y 72000 galones de agua de mar, se produce una tonelada de MgO de acuerdo con la reacción:



El equilibrio del cambio del ion calcio se ve favorecido, debido a la relativa insolubilidad del hidróxido de magnesio 9×10^5

g/l comparada con la del calcio de 1.8 g/l.

La precipitación de $Mg(OH)_2$ es complicada por impurezas presentes en el agua de mar, por lo que se requiere un precalentamiento. Una estación de bombeo manda agua de mar la cual pasa primero a una criba para separar moluscos, peces u otras impurezas macroscópicas que contenga el flujo y entonces son mandados a tres hidrotradores de 125 ft en donde se precipita el bicarbonato como carbonatos.

La formación de la pasta de $Mg(OH)_2$ y la eliminación de impurezas se lleva a cabo en dos reactores con 30 ft de diámetro operados en serie. Una vez que el agua de mar entra a estos dos reactores primarios, una cantidad calculada de dolomita es agregada y la solución resultante es movida por rastrillos para acelerar la velocidad de sedimentación del $Mg(OH)_2$ y lo recicla a los reactores primarios. Los sólidos, en su mayor parte sílice y óxido de fierro, son mandados a un rastrillo clasificador y descargados como desperdicios.

El óxido de magnesio ahora en suspensión como leche de magnesia, se derrama a un buen distribuidor que alimenta a tres asentadores de 250 ft (76cm) trabajando en paralelo. El derrame de estos tres asentadores es rico en iones calcio y es retornado al mar.

El bajo flujo contiene $Mg(OH)_2$ y cerca de 30,000 ppm NaCl.

Un lavado a contracorriente con agua fresca en dos tanques de 250 ft bajan sucesivamente a 15,000 ppm y 5,000 ppm.

El agua gastada va al desperdicio y los lodos del último tanque se bombean a un tanque agitado. El MgO contenido en este punto es 1.5 lb/gal y 97 a 98 % puro inicialmente.

El siguiente paso, con 5 filtros entre 20 y 24 in Hg, con dimensiones de 14 ft diam. x 18 ft, concentran la leche de magnesia desde 25 a 50% de $Mg(OH)_2$ y cerca de 330 GPM de agua filtrada son re-

-ciolados a los espesadores.

El 5% de la torta es utilizada en la industria del papel y el resto pasa al circuito de calcinación para producir óxido de magnesio de alta pureza y grado refractario.

El óxido de magnesio puro se sinteriza a temperaturas cercanas a 3,600°F, con varios aditivos (alúmina, sílice, óxido ferrico y óxido de calcio) que son agregados para bajar el punto de sinterización y permitir la fusión, recristalización y contracción de granos a la máxima temperatura 3,300°F de un horno quemador de gas.

Después de 2.5 a 4 hrs de residencia en el horno, siendo el mas pequeño de 9 ft de diámetro y 200 ft de longitud, se enfrían los granos refractarios a 800 °F y se manda a la planta adjunta.

En la unidad de doble quemado, la pasta de $Mg(OH)_2$ es convertida en MgO de alta pureza y menos de 10% de porosidad por medio de un proceso de densificación en vez de aditivos químicos para concentración.

En un horno de 11 platos recibe la torta de $Mg(OH)_2$ proveniente de los filtros, produciendo partículas de MgO , una cantidad de este óxido de magnesio se vende como magnesita activa ó ligera calcinada, utilizada como materia prima para la fabricación de rayón, papel y azúcar.

El resto se mezcla con suficiente agua para adhesión y pasa a una prensa de ladrillos que trabaja a 2,000 psi y forma briquetas de 5/8 a 3/4 in de tamaño (1.5 cm a 1.9 cm).

De las briquetas entra a un horno rotatorio de 90 ft y son quemados por periodos de 2 horas. El producto doble calcinado conteniendo más de 98% de MgO , cae en un enfriador rotatorio y es triturado a un tamaño de (1/8) de pulgada y mandado a la planta de refractarios.

La dolomita calcinada se obtiene aprovechando que la dolomita se

descompone rápidamente a temperaturas entre 700 y 900°C. Algunas dolomitas se comportan como mezclas mecánicas de magnesita y calcita con una muy aguda y extendida abertura en la curva de descomposición, sin embargo, algunas otras dolomitas se comportan como verdaderos compuestos dobles, teniendo una más cerrada y menos pronunciada curva de descomposición de la dolomita, especialmente la de primer tipo, hacen posible una "calcinaación selectiva" en la cual solamente el carbonato de magnesio es descompuesto a óxido y el carbonato de calcio queda virtualmente intacto.

Las condiciones para la calcinaación selectiva tiene que ser determinada para cada tipo de dolomita. Generalmente una máxima temperatura de 800°C es adecuada para la determinación de la descomposición de casi todo el carbonato de magnesio, (el carbonato de calcio se descompone a 825°C estando puro y el carbonato de magnesio puro se descompone a 350°C).

En algunos casos, la separación satisfactoria de los dos componentes de calcinaación parcial o selectiva de la dolomita, puede hacerse por principios mecánicos, tales como cribado, separación neumática o clasificación hidráulica.

2.3 REFRACTARIOS BASICOS.

En general podemos decir, que los materiales refractarios son aquellas sustancias no metálicas que no sufren modificación considerable en sus propiedades físicas y químicas al ser sometidas a altas temperaturas. En realidad, es difícil, dar una definición precisa de material refractario dada la gran variedad de los mismos, porque hay sustancias que resisten la acción del calor, altas temperaturas y no son materiales refractarios (fierro, acero, vidrio, etc.), de aquí que se haya elegido una gama de temperaturas según la A.S.T.M. (Sociedad Americana de Ensayos de Materiales), y puede considerarse como material refractario aquel cuyo punto de fusión es superior a 1500°C.

Estos materiales se clasifican en 3 grupos completamente satisfactorios, desde el punto de vista químico y son:

1°.- REFRACTARIOS ACIDOS.

2°.- REFRACTARIOS BASICOS.

3°.- REFRACTARIOS ANFOTEROS O NEUTRALES.

Los refractarios ácidos no son puestos en contacto con escorias ni con gases o humos básicos.

Los refractarios básicos solo se utilizan donde hay escoria metalúrgica básica, y humos o gases básicos.

Fero, aún siendo esta clasificación satisfactoria es teórica, y es por eso que han surgido muchas clasificaciones prácticas entre ellas podemos mencionar la que se refiere al uso o aplicación de los mismos en la industria y también por referencia a la materia prima o mineral que predomina en su composición, después de fabricado.

MATERIAS PRIMAS EMPLEADAS EN LA FABRICACION DE REFRACTARIOS

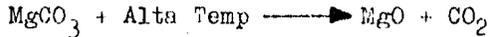
BASICOS.

1.- Magnesita.

2.- Mineral de Cromo o Cromita.

Cada uno de estos materiales con excepción del mineral de cromo, requieren una preliminar calcinación para desprender el dióxido de carbono (CO_2), y convertir el residuo de la calcinación en granos de alta densidad y características apropiados para su posterior aplicación. La Magnesita Calcinada (MgO), es altamente refractaria con un punto de fusión arriba de 2800°C y constituye un importante material refractario.

Los refractarios compuestos por dicha magnesita son conocidos comercialmente como productos de "Magnesita".



La pureza teórica de Magnesita Calcinada es 47.6% de MgO y 52.4% de CO_2 .

Mineral de Cromo o Cromita $FeCr_2O_4$

Este mineral constituye una de las materias primas empleadas en refractarios. La Cromita es una forma del cromo y su punto de fusión es cerca de 2000°C.

ANALISIS QUIMICOS.

Magnesita Calcinada

% SiO_2	2.5 - 3.4	4.8 - 5.19
% Fe_2O_3	0.63 - 3.99	13.51
% Al_2O_3	0.39 - 1.59	29.81
% CaO	1.3 - 3.2	0.57
% MgO	95.02 - 87.79	18.13
% Cr_2O_3	-----	32.1 - 33.2

LADRILLO REFRACTARIO EN CUYA COMPOSICION INTERVIENE SOLO
CROMITA Y COMPLETAMENTE LA MAGNESITA.

Ladrillo Cromo-Magnesita Calcinada, tiene una gran resistencia a la corrosión por álcalis volátiles, presenta una alta capacidad de carga y estabilidad volumétrica a alta temperatura.

LADRILLO REFRACTARIO EN CUYA COMPOSICION INTERVIENE PRINCIPAL-
-MENTE MAGNESITA CALCINADA Y COMPLETAMENTE CROMITA.

El ladrillo Magnesita-Cromo presenta gran resistencia a la corrosión por escorias metalúrgicas básicas y al despostillamiento, además tiene alta rigidez. Este tipo de ladrillo se usa en la industria del cemento o sea en hornos rotatorios y en hornos de cobre.

COMPOSICION MINERAL DE LOS REFRACTARIOS DE MAGNESITA.

Los materiales crudos usados en este tipo de refractarios son (1) minerales de magnesio, (2) o como hidróxido de magnesio a partir del agua de mar, (3) y finalmente en menor proporción de yacimientos minerales en forma de hidróxido de magnesio (- brucita).

La magnesita mineral contiene pequeñas cantidades de minerales accesorios, como dolomita calcinada para reaccionar con la salmuera magnesífera, contiene también pequeñas cantidades de minerales accesorios derivados de caliza o dolomita y de la salmuera. Durante el calcinado de cualquier magnesita o hidróxido de magnesio, las adiciones de óxido de fierro, cal o sílice puede efectuarse para obtener composiciones adecuadas.

La temperatura del quemado varía desde cerca de 1540^oC a 1845^o, dependiendo del tipo y pureza del producto. En el proceso de quemado del carbonato de magnesio, éste se disocia formándose

óxido de magnesio (MgO) y dióxido de carbón (CO_2) gaseoso, en el caso del hidróxido se produce el mismo material (MgO) y vapor de agua. El dióxido de carbón y el vapor de agua escapan con los gases del horno. El producto quemado consiste principalmente de partículas de magnesita (MgO) bajo la forma de periclasa y una porción de granos finos de cristales de silicatos de magnesio y calcio.

La magnesita calcinada, que contiene algún porcentaje de óxido de hierro es generalmente de color café oscuro, y en el microscopio se muestran los cristales de periclasa de color oscuro en forma de inclusiones. Estos han sido identificados como ferrita de magnesio.

La mayoría de los aumentos de constituyentes minerales accesorios y sus proporciones dependen de sus relaciones en proporción de - dependiendo del propósito para el cual el producto es usado.

Los granos de la magnesita calcinada usados en hogares de horno en general tienen un alto contenido de constituyentes accesorios como los usados para el ladrillo.

Las composiciones de la mayoría de los refractarios de magnesita calcinada usada en los Estados Unidos de Norteamérica, varía dentro de los cambios o aumentos en la tabla siguiente:

COMPOSICION TIPICA DE UN LADRILLO DE MAGNESITA CALCINADA .

	<u>Para fondo horno</u>	<u>Para hacer ladrillo</u>
Magnesita (MgO)	80-85%	85 - 97%
(CaO)	3 - 7	1 - 5
(SiO_2)	5 - 7	1 - 6
(Na_2O_3)	1 - 2	0.5 - 2.0
(Fe_2O_3)	3 - 5	0.5 - 4.0

La composición de los granos de magnesita, no pueden ser

calculados exactamente a partir de la composición, ya que hay 5 componentes en el sistema: MgO , CaO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 y SiO_2 . Dado que las condiciones de equilibrio no son enteramente alcanzadas en el rápido período de exposición de alta temperatura en el calcinado. Sin embargo, la mayoría de los componentes pueden ser identificados con los rayos X.

El estudio del sistema $CaO-MgO-SiO_2$, sirve de punto de apoyo para determinar la composición de este sistema en la Fig. 3 lo cual explica lo siguiente: Cualquier punto dentro del triángulo equilateral representa una composición definida, consistente solamente de CaO , MgO y SiO_2 por ejemplo, el punto "A" representa una composición de 35.9% de CaO , 25.6% de MgO y 38.5% de SiO_2 , lo cual corresponde a la composición de la "Monticellita".

El triángulo equilateral dividido por líneas gruesas en triángulos de desigual medida, son conocidos como triángulos de composición. Cada uno de los vértices de cualquier triángulo de composición representa la composición química de un mineral específico. Una línea que conecte cualquiera de los vértices, representa todas las composiciones en las cuales los dos minerales indicados pueden coexistir en equilibrio.

El área dentro del triángulo representa todas las composiciones de las cuales los tres minerales indicados por los ejes pueden coexistir en equilibrio. Los minerales determinados en cualquier composición estable, cal, óxido de magnesio y sílice, pueden ser predeterminados con el triángulo de equilibrio, ya que bajo esas condiciones el cuerpo del material en sí estará compuesto de tres minerales, representados por los ejes (vértices) del triángulo, y la relación de sus cantidades fijadas por las distancias a partir del punto que representa la composición a cada uno de los

de los ejes (vértices).

Si la relación cal-sílice es 1865 o mayor, la relación de magnesita y silicatos estarán presentes. La relación cal-sílice tiene un importante papel sobre el comportamiento de la fusión en composiciones de cal-magnesita-sílice. Cualquier combinación magnesita y sílice por separado, en el cual la periclasa es un componente, y en la cual la cantidad de cal por peso es menor de 1.865 veces la cantidad de sílice, desarrollará una fase líquida a 1577°C y podrá desarrollar fase líquida abajo de 1499°C (composición eutéctica).

Si la mezcla es completamente homogénea no se podrá obtener combinación de estos óxidos en los cuales la cantidad de sílice, pudiéndose formar líquido abajo de 2000°C, sin embargo las relaciones o proporciones menores de cal-sílice en áreas de medidas microscópicas facilitando la formación de pequeñas cantidades de fases líquidas a temperaturas menores de los 2000°C, que pueden causar alguna sinterización aún cuando la difusión a mayores temperaturas de quemado deberán de causar la desaparición de fase líquida.

Los minerales secundarios en los refractarios de magnesita, solo se limita al complejo sistema de los cinco componentes: $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Sin embargo, se ha determinado que cuando la cantidad de cal es menor de 1.865 veces la cantidad de sílice, los mismos silicatos que ocurren pueden ser predecidos a partir del diagrama de equilibrio CaO-MgO-SiO_2 , y los óxidos de alúmina y férrico presentes están combinados con magnesita, formando cristales minerales de $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3$.

Cuando el aumento de cal se iguala o excede de 1.865 veces, el aumento de sílice en los cinco componentes del sistema, las relaciones minerales son más complejas. La cal reacciona con sílice para formar dicalcio o silicato tricalcio, y con alúmina y óxido férrico para formar aluminatos de calcio y ferritos de calcio. La relación cal-sílice no es suficiente para determinar que minerales están presentes. Se han hecho muchos ensayos para formular las reglas por las cuales las composiciones minerales a temperatura ambiente pueden ser calculados a partir del análisis químicos, pero a menudo las composiciones calculadas no están de acuerdo satisfactoriamente con los resultados del microscopio y rayos X. La forsterita es un constituyente de ligado común en los refractarios de magnesita de bajo contenido de cal. La forsterita es altamente refractaria y no tiene inversiones indeseables a altas temperaturas, esto es, poco afectado por la presencia de los aumentos moderados de óxido de fierro, pero reacciona con cal para formar los minerales "monticellita" y "nerwinita". La "monticellita" y la "nerwinita" funden a relativas bajas temperaturas, y en menores cantidades pueden tener algún valor en el desarrollo de la liga cerámica del ladrillo de magnesita. Las composiciones de la magnesita doblemente calcinada tienen una relación de cal-sílice favorable al desarrollo de una indeseable cantidad de monticellita o nerwinita, pudiéndose corregir por la adición de suficiente cal así que será 1.865 veces tanta cal como sílice en peso.

Cuando esto se hace, la magnesita se desplaza de los silicatos, y la cal y la sílice se combinan para formar el silicato-dicalcio (2CaO SiO_2).

El silicato-dicalcio refractario no reacciona con la magnesita (MgO) y es estable en presencia de cantidades moderadas de óxido férrico (Fe_2O_3). En un tiempo fue considerado como un componente indeseable de los refractarios básicos dado a su tendencia a volverse completamente polvo en los enfriamientos; este efecto resultante de la inversión mineral a $675^{\circ}C$ acompañada por un aumento abrupto de volumen de alrededores de un 10%.

En los últimos años se ha determinado que la adición de pequeñas cantidades de materiales actúan como estabilizadores.

El silicato-dicalcio no es altamente resistente al ataque de escorias silicosas. Los compuestos de cal como el silicato-tricalcio ($3CaO-SiO_2$), y el ferrito dicalcio ($2CaO-Fe_2O_3$), los cuales pueden presentarse en refractarios de magnesita que tienen una proporción cal-silice alta son compatibles con el silicato-dicalcio pero no coexisten en equilibrio con la monticellita, nerwinita o forsterita. El silicato-tricalcio es inestable abajo de los 1000 a $1250^{\circ}C$ y tiende a disociarse dentro del silicato dicalcio y la cal libre.

La ferrita-dicalcio es inestable alrededor de los $1436^{\circ}C$ y se descompone en cal libre y en un líquido alto en óxido de fierro. Se ha pensado que cuando esto sucede el óxido de fierro debe dejar el líquido y se combina con magnesita formando la ferrita-magnesio ($MgO \cdot Fe_2O_3$) así que si el material es enfriado rápidamente, el ferrito-dicalcio no podrá formarse. Bajo estas condiciones, la cal libre deberá estar presente en la magnesita doblemente calcinada después de ser enfriada.

A temperaturas atmosféricas, el óxido de fierro en la magnesita doblemente calcinada o en el ladrillo de magnesita puede estar presente dentro de los granos de periclasa como $MgO-FeO$ en solución sólida, como el sistema $MgO-Fe_2O_3$ en solución sólida, o como

inclusiones de ferrita-magnesio ($MgO \cdot Fe_2O_3$) en grano.

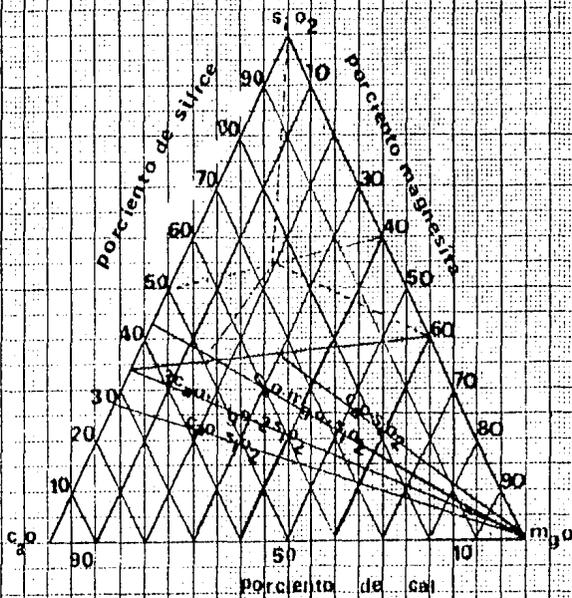
El óxido de hierro puede estar presente también en la masa en combinación con la cal y albúmina como la brownmilénita ($4CaO \cdot$

$Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$) en combinación con cal bajo la forma de ferrita-dicalcio ($2CaO \cdot Fe_2O_3$) o en solución sólida con silicatos.

La ferrita-magnesio es completamente soluble en periclasa a altas temperaturas pero se separa en los enfriamientos a no ser que se enfríe rápidamente. Esto es debido a la presencia de las inclusiones de color café en los cristales de periclasa que contiene compuestos de óxido de hierro en solución sólida es verde agua, esos granos de periclasa que contienen partículas diseminadas de ferrita-magnesio que se separan de la solución sólida (porque no se mezclan), son color café chocolate.

Granos muy densos de magnesita doble calcinada usualmente son verdes en sus interiores, los cuales son enfriados fuera del contacto del aire, y café en sus superficies, que fueron expuestas al aire durante el enfriamiento. En los centros verdes los cristales de periclasa probablemente contienen óxido ferroso en solución sólida; en las superficies café los cristales de periclasa contienen inclusiones de partículas de ferrita-magnesio.

Las magnesitas doble calcinadas frecuentemente contienen algo más de cal libre que la que podría esperarse de sus composiciones químicas. La cal libre no presenta desventaja desde el punto de vista de fusión, pero es muy activa químicamente y se apaga al exponerse al aire.



Triángulo De Composición Del Sistema
 c, O, m, O, s, O_2 en porcentaje en peso

CAPÍTULO III.

TECNICA EXPERIMENTAL.

3.1 Análisis Químico de Dolomita.

Componente	%
SiO ₂	1.27
Fe ₂ O ₃	0.67
MgO	15.87
CaO	36.28
P. al Rojo	45.91

Análisis Químicos de 3 Oxidos de Magnesio			
Componente	CA-95	99A.D.	LUDINGTON 98
SiO ₂	2.10	0.10	0.80
Al ₂ O ₃	0.35	0.10	0.40
Fe ₂ O ₃	0.28	0.11	0.20
CaO	1.48	1.01	0.60
MgO	95.79	98.68	98.00

ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL.

Existen algunas técnicas analíticas basadas en cambios térmicos como variaciones de calor asociadas con las reacciones químicas o con un cambio de fase.

Al aumentar la temperatura a una velocidad constante se produce una transferencia de energía calorífica, la cual puede producir un cambio físico o una reacción química.

En el análisis termogravimétrico se miden las diferencias de masa producidos por cambios químicos en función de la temperatura que rodea a la muestra sólida.

En el análisis térmico diferencial se registra las variaciones de temperatura en función de la temperatura del horno de calentamiento. En ambos casos, las muestras se calientan en un horno adecuado a una velocidad constante ($200^{\circ}\text{C}/\text{hora}$), registrándose gráficamente la temperatura del medio. (12)

En el análisis térmico diferencial se compara la temperatura de la muestra con la temperatura de una masa inerte (generalmente alúmina).

Esto se logra mediante la conexión de termopares en la muestra y en el material inerte. Un proceso endotérmico provocará un fem en un sentido y uno exotérmico provocará una fem en sentido opuesto.

El análisis térmico diferencial determina, la temperatura en la cual tienen lugar las reacciones térmicas en un material, al ser calentado continuamente a temperatura elevada, así como la intensidad y el carácter general de tales reacciones. El análisis térmico diferencial registra efectos originados por reacciones químicas (disociación, descomposición, deshidratación, oxidación y reducción, combinación, combinación directa y des-

-plazamiento); además en el análisis térmico diferencial se registran efectos causados por fenómenos físicos como fusión, sublimación, ebullición, vaporización y cambios de estructura cristalina destrucción del retículo cristalino. La mayor parte de estos efectos son endotérmicos excepto la oxidación y ciertos cambios de la estructura cristalina, que son exotérmicos.

El análisis térmico diferencial se registra gráficamente como una curva continua, que representa la reacción térmica contra la temperatura del horno, en reacciones endotérmicas por convención éstas se muestran como desviaciones o picos hacia abajo tomando una línea base horizontal.

La divergencia entre la curva y la línea base, refleja la diferencia de temperatura entre la muestra y el material inerte de referencia; esto es entonces una medida de la cantidad del calor desprendido por la reacción que ocurre. En minerales arcillosos, el análisis térmico diferencial, muestra características de reacción endotérmica debido a la deshidroxilación y reacción exotérmica debido a la formación de nuevas fases a temperatura del horno contra la pérdida de peso a una velocidad de calentamiento fija, las reacciones exotérmicas desviaciones hacia arriba, la diferencia que presenta el cambio de peso o la temperatura, la línea base por tanto, es una medida de la intensidad del efecto térmico.

La técnica de análisis térmico diferencial tal como se aplica en la actualidad, consiste de los siguientes pasos; La muestra por estudiar se coloca en un portamuestras, y un mineral inerte, que no reaccione térmicamente cuando es calentado a la temperatura del experimento se coloca en otro portamuestras. Una junta del termopar diferencial es colocado en el centro de la muestra y la otra en el centro del material inerte. Los portamuestras y

el termopar se introduce en un horno controlado, de tal manera que se produzca un incremento de temperaturas a velocidad constante y uniforme.

La temperatura del material inerte aumenta regularmente a medida que aumenta la temperatura del horno.

Cuando una reacción térmica tiene lugar en la muestra, la temperatura de la muestra es mayor o menor que la del material inerte, dependiendo si la reacción es exotérmica o endotérmica durante un tiempo hasta que la reacción finalice y la temperatura de la muestra se iguale a la temperatura del horno.

En calorímetros de tipo isotérmicos, cuando existe una diferencia de temperaturas, el termopar registra una fem, y por medio de un control automático se envía la energía necesaria para igualar la temperatura de las masas. Si el proceso es endotérmico, la energía pasa a la muestra, y si es exotérmico pasa a la muestra inerte. La energía liberada por cualquiera de las dos muestras se detecta por medio de un registrador.

El registro puede ser hecho por medio de algún dispositivo electrónico. Cuando no se presenta ningún efecto térmico en el espécimen, las temperaturas en ambas juntas son las mismas, y no se establece ninguna fuerza electromotriz. La dirección de la fem en el circuito depende si la temperatura de la muestra está por arriba o por abajo de la del material inerte, y consecuentemente el mecanismo registrador se mueve en direcciones opuestas por las reacciones endotérmicas y exotérmicas.

CARACTERIZACION DE DOLOMITAS POR ANALISIS TERMICO.

La dolomita se descompone hasta óxidos y dióxidos de carbono cuando se calienta cerca de 1000°C y da picos grandes endotérmicos, aún en bajas concentraciones (menores de 1%) que pueden detectarse en una mezcla si ellas no chocan con las reacciones térmicas del mayor componente.

La dolomita normalmente da dos picos separados de 790° y 940° centígrados; Beck (12), sugiere que el primer pico de la dolomita ocurre a mayor temperatura que el pico de la magnesita, porque la energía que se necesita para romper la estructura de la dolomita, también es para descomponer el carbonato de magnesio. (14)

Son significativas las variaciones en las temperaturas de los picos de estos minerales procedentes de diferentes fuentes. Así como también hay numerosas interferencias que pueden causar variación en los resultados obtenidos en un espécimen. Lo más importante es el efecto de la presión del CO_2 que prevalece sobre el de la temperatura de descomposición (Stone 1954). (14)

Aunque la prueba se efectue en atmósfera ambiente, las variaciones en la densidad de empaque y las consecuentes variaciones de permeabilidad del material afectan la presión del CO_2 , la temperatura del pico de la calcita se eleva.

En contraste a presión reducida o vacío la descomposición ocurre a menor temperatura que la de los minerales puros, presumiblemente porque la presión del CO_2 permanece baja durante la prueba.

Propiedades de la muestra.

Masa. Entre mayor sea ésta se tendrán mayores problemas de gradientes térmicos, insensibilidad y grosor del pico.

Tamaño de partícula.

Las cinéticas de descomposición de los sólidos dependen muchas veces del tamaño de partícula. Estas reacciones ocurren en la superficie de los cristales; entre más chicos sean los cristales tienen una área de superficie más grande y por eso reaccionan más rápido que un mismo peso de cristales grandes. En DTA se observa el efecto de tamaño con el cambio de forma y posición de los picos.

En la interpretación de resultados de DTA se tiene que observar:

- 1.- Tipo de reacción: Reversible (fusión, transición cristalina etc.) o Irreversible (ebullición, sublimación, transición monotrópica, descomposición, oxidación, etc.), exotérmica o endotérmica
- 2.- Comparación entre DTA y TGA, para ver si hay cambio de masa.
- 3.- Comparación entre DTA y otras técnicas, como por ejemplo:
Rayos X para materiales cristalinos, análisis de productos gaseosos por espectrometría, cromatografía, etc; análisis químicos de mezclas de productos después de realizar el DTA.

Se realizó un análisis térmico, ya que se hizo mención al MgO como materia prima para la manufactura de refractarios.

Las propiedades más significativas de los refractarios son aquellas que les permiten soportar las condiciones a las cuales se los somete durante su servicio. Las condiciones obviamente comunes en todo horno son debidas a las temperaturas de operación y sus cambios, que originan en las paredes refractarias efectos destructores, pues la energía calorífica que fluye a través del refractario provoca cambios en su estructura y composición química, pues mientras una parte de esa energía calorífica fluye a través de ellos al exterior la otra se aloja o acumula en su masa provocando expansiones y contracciones (térmicas) de tipo reversible hasta ciertas temperaturas límite de servicio.

Variables en DTA.

Atmósfera. Para una reacción como:



la atmósfera es muy importante. En vacío la reacción será rápida y completa a una temperatura más baja que si se usa una atmósfera de aire, así como también es más fácil en aire que en atmósfera de CO₂.

Velocidad de calentamiento. Las posiciones de los picos dependen de la velocidad de calentamiento: con altas velocidades ocurren a temperaturas más altas. Si se quiere conocer la temperatura de cambio, o bien puede medir la temperatura con diferentes velocidades y hacer una extrapolación a la velocidad de calentamiento.

A lo largo de los experimentos realizados, se trató de seguir a la reacción de descomposición térmica y los cambios que ocurren en función del tiempo.

Las condiciones de la calcinación se establecieron por medio del análisis termogravimétrico diferencial Fig(1) donde se manifiesta una descomposición térmica continua que comienza en 250°C y termina a 800°C, siendo la velocidad de calentamiento de 10°C/min adelante no hay mas pérdida de peso.

En la fig(3) se muestra la pérdida de peso de una muestra de dolomita $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, que se manifiesta primero una descomposición a 150°C, después 195°, 430°, 525°, que es debido macroscopicamente como una pérdida de agua (deshidratación).

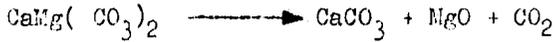
La fig(2) es el análisis térmico diferencial de la misma muestra, la cual indica que la reacción se comporta en forma endotérmica.

En la fig(4) las pendientes de, los picos son la máxima rapidez de pérdida de peso, la primera se realiza a 450°, la segunda a 720°C.

Beck's (14) reporta que al final de la descomposición el producto es una mezcla de MgO y CaO. El primer endoterma de la dolomita ocurre a una temperatura elevada, presentándose la descomposición de la magnesita.

Haul y Heystek (12) por medio del estudio de rayos X examinaron la descomposición térmica de la dolomita, observándose que en el primer pico revela cristales de calcita orientados en la misma forma que los cristales de dolomita original. Los cristales de MgO no son orientados en la misma forma, pero se desarrollan al azar.

La reacción de descomposición que se origina en el primer pico es;



De acuerdo con Ivanova y Tatarskii (1950), Palitsyn (1938), (14) fué el primero en dar una interpretación correcta del DTA de la dolomita, a saber el pico presenta una doble descomposición de los iones carbonato asociado con el magnesio y el segundo pico de la descomposición esta asociada al calcio.

Beck sugiere que el primer pico en la dolomita ocurre a una alta temperatura en la que la magnesita es quebrada debido a la energía aplicada trozando la estructura cristalina, y presentándose la descomposición del carbonato de magnesio.

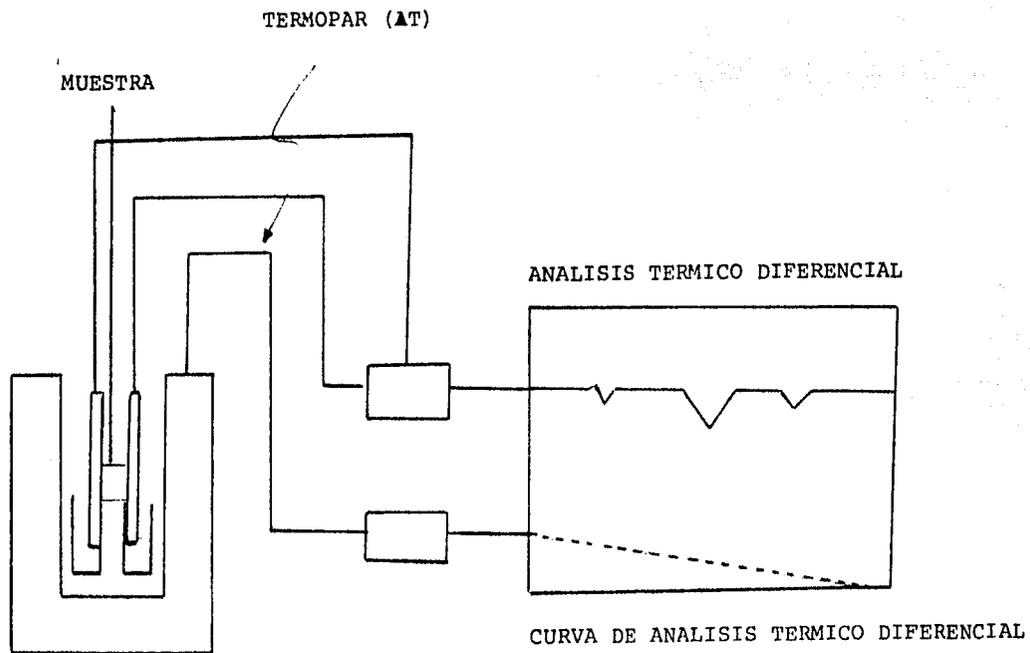
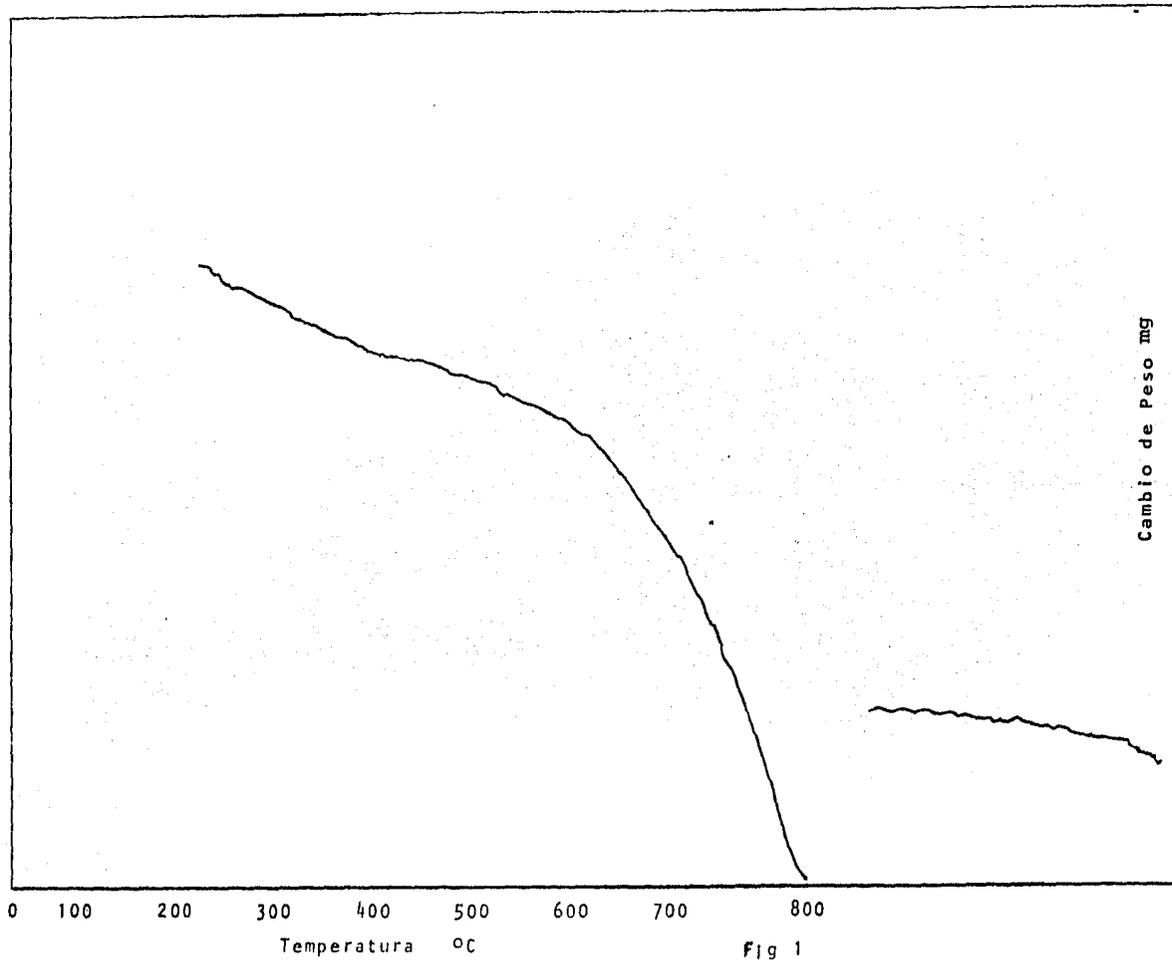


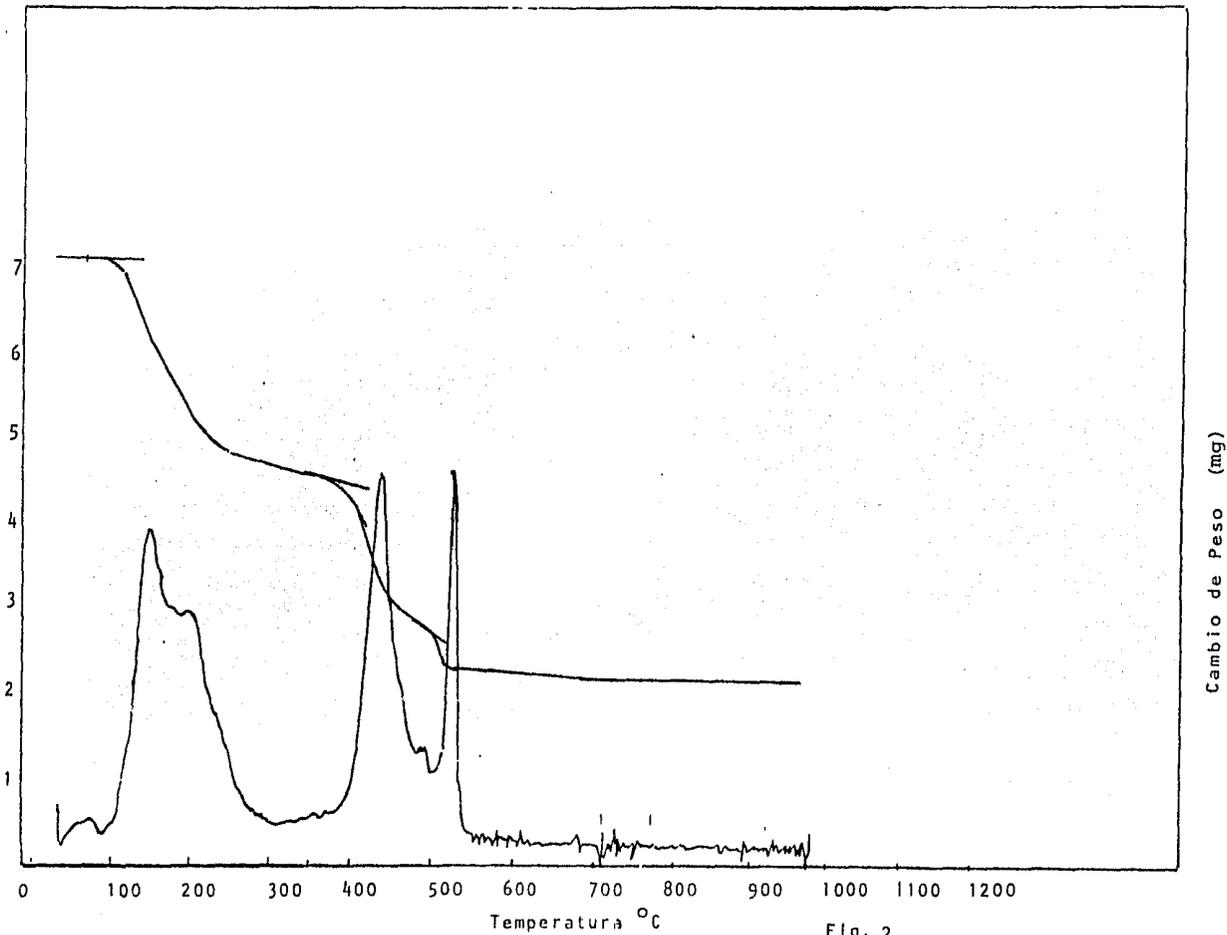
Fig 4

APARATO PARA ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL.



Análisis térmico diferencial de la dolomita.

Fig 1



Análisis termico dolomita

Fig. 2

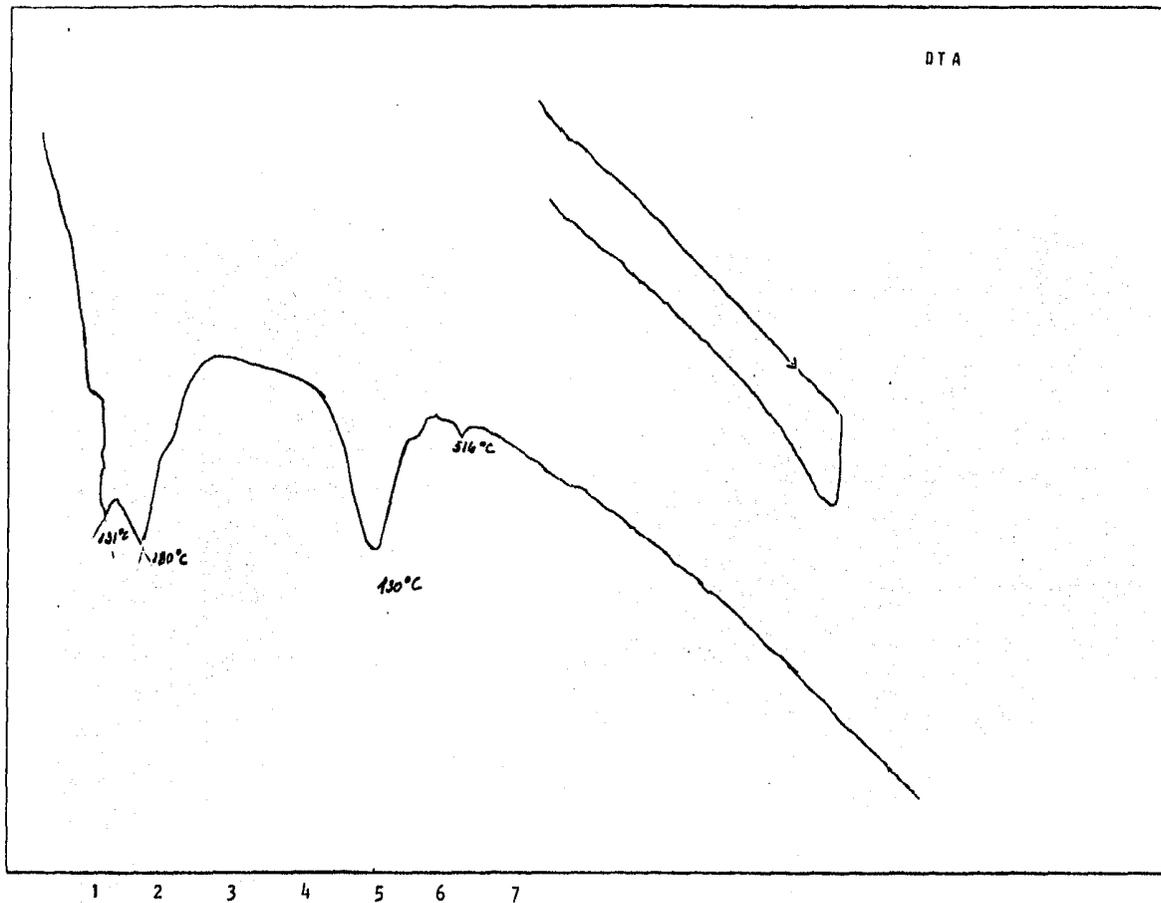


Fig 3

Análisis térmico diferencial de dolomita.

Análisis térmico diferencial.

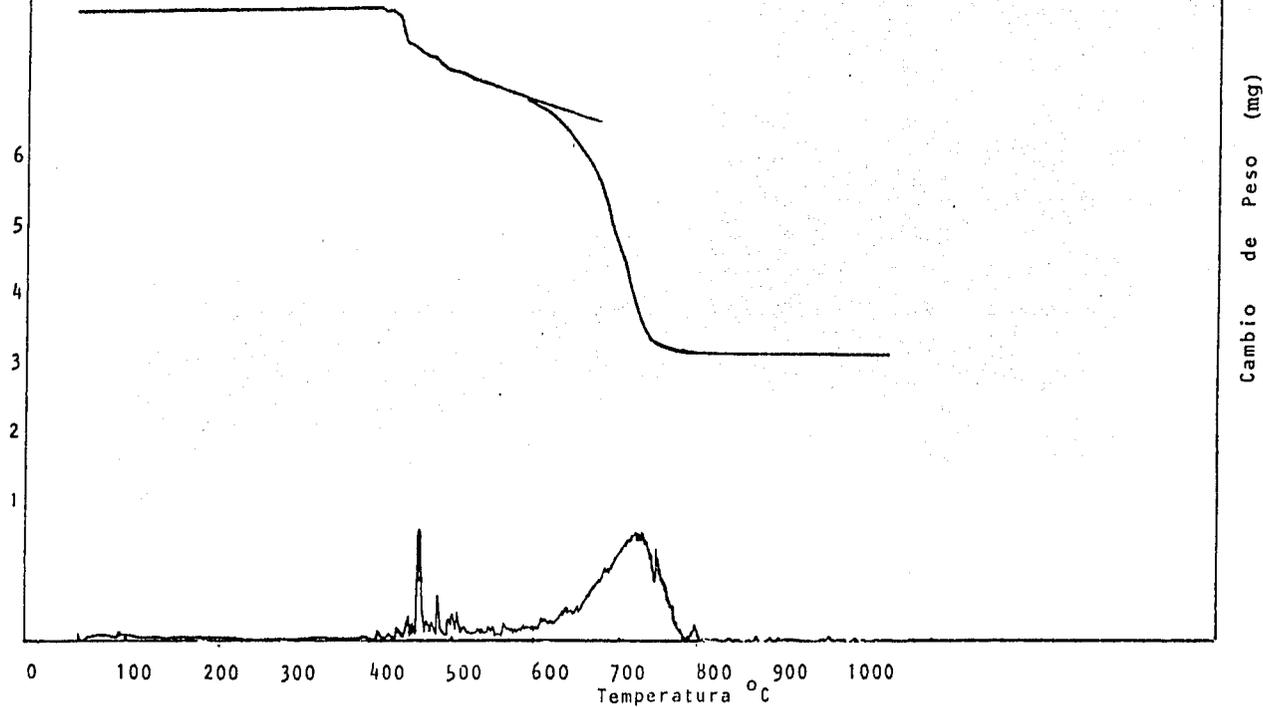


Fig. 4

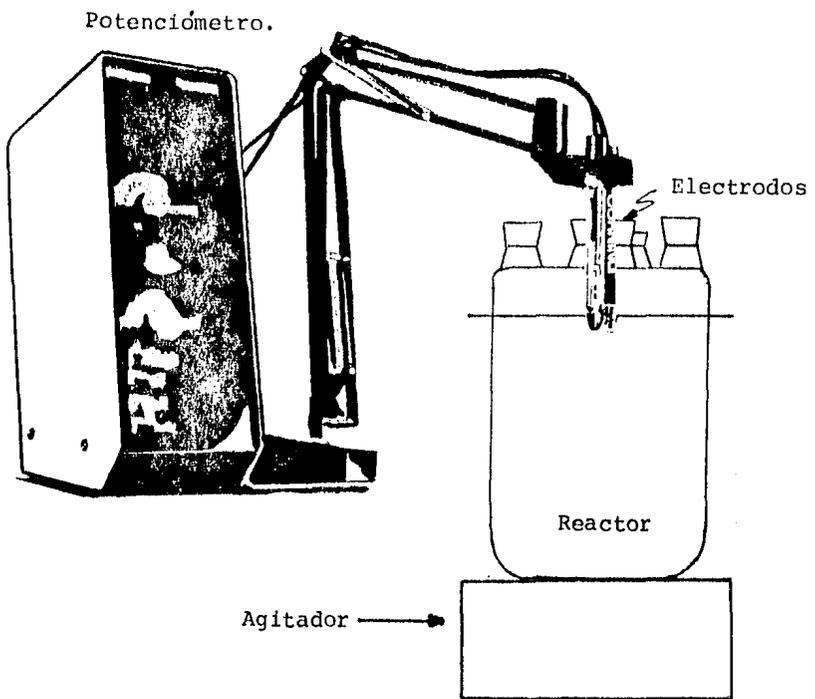


Fig. 5 DESCRIPCION DE EQUIPO.

3.3.1 Descripción del equipo.

POTENCIOMETRO.

Esta constituido por un botón de espera(Standby) el cuál debe estar previamente encendido(por lo menos dos horas antes).Otra perilla o botón de P^H , el cual se oprime al liberar el de espera, cuando se desca hacer la lectura.

Una perilla que se conoce con el nombre de pendiente (Slope), la cual se define como el cambio de potencial por unidad de P^H , o bien pendiente del electrodo. Este valor se incrementa linealmente con la temperatura. La perilla de la pendiente (Slope) debe estar exactamente en 100.

Una perilla de calibración, en la que se realiza el ajuste de P^H , sumerjiendo los electrodos dentro de una solución bufer($P^H=7$), se libera el botón de espera (Standby) y se oprime el botón de P^H , y se ajusta a $P^H=7$, se pueden usar diferentes soluciones bufer ($P^H= 4.01, 9.01, etc.$). Los electrodos de la solución bufer son levantados y se enjuagan perfectamente con agua bidestilada, para prevenir que queden contaminados del bufer.

Se sumergen los electrodos dentro de una segunda solución($P^H= 4.01$) si la temperatura de la solución es diferente de la primera, se establece su valor con perilla de temperatura (ATC). Se oprime el botón de espera (Standby); son levantados los electrodos enjuagados y secados perfectamente. Ahora los electrodos estan listos para realizar lecturas de soluciones cuyo P^H es desconocido.

RECOMENDACIONES.

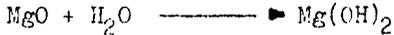
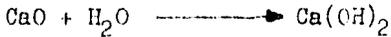
Cada electrodo tiene un elemento interno de calomel en equilibrio químico con una solución electrolítica saturada de KCl. Esto forma una media celda reversible y estable. El flujo de la solución electrolítica en la punta del electrodo, se controla por una fibra de asbesto, un tapón de cerámica o una manga esmerilada de vidrio. Estos tres tipos de unión proporcionan un puente salino por medir, en la cual el electrodo se sumerge.

El flujo lento y uniforme de la solución de KCl, minimiza la difusión del potencial que se desarrolla en la unión líquido-líquido. Las uniones de fibra o cerámica son químicamente inertes y permiten una unión líquido-líquido muy estable.

La unión con la manga esmerilada de vidrio, se recomienda para mediciones de soluciones viscosas o suspensiones tales como emulsiones de alta resistividad.

3.3.2. Condiciones Experimentales.

H. E. Libby en sus investigaciones en Alcoa Laboratories, en Pennsylvania USA, (16) llevo una serie de trabajos a cabo, los cuales tratan sobre la hidratación de la cal dolomítica en la cual se lleva a cabo al realizar la siguiente reacción:



La rapidez de esta reacción depende en gran parte de la temperatura del medio en el cual se realice la hidratación (agua o cualquier otro agente líquido), y además otras de las propiedades que la hacen variar significativamente, son las propiedades físicas intrínsecas de la dolomítica, las cuales son a su vez, controladas por las condiciones de calcinación y las propiedades químicas de la cal ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$), que contiene hasta aproximadamente 22% de magnesia (MgO).

A parte de la temperatura inicial, el mejor control de la rapidez de hidratación de la cal dolomítica es el área superficial.

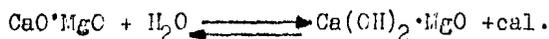
Un cambio en cualquier variable da como resultado un incremento ó decremento en el área superficial de la cal dolomítica, resultando en correspondencia un incremento ó decremento en la rapidez de hidratación de la cal.

No obstante la función de realizar o llevar a cabo la hidratación, el agua sirve estrictamente como disolvente, es un vehículo conveniente para esta aplicación y es un solvente necesario, medio acuoso para liberar calcio, magnesio, y iones OH^- , en muchas reacciones químicas.

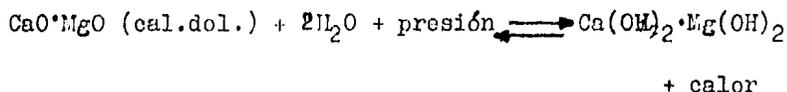
Para determinar la hidratación se considera si se esta realizando una dilución simple de cal. Los valores de la hidratación son predecidos en función de sólidos de cal o óxido contenido ($\text{CaO} + \text{MgO}$)

variando tremendamente, dependiendo de la cantidad de agua adicionada.

Reacción química de la hidratación de dolomita:



Cal dolomítica altamente hidratada:



Usualmente se requiere de presión para completar la hidratación, varios tipos de cal fuertemente sinterizados resisten completamente la hidratación, a menos que sean sometidos a una presión excesiva, temperatura y tiempo. Esto es posible sin embargo, para producir cal dolomítica relativamente calcinada suavemente, para calcinación de pequeñas partículas (-1 in a -25 mm de tamaño) a una menor temperatura de calcinación y bajas condiciones de temperatura-tiempo, son hidratadas substancialmente a presión atmosférica, cuando es expuesta al agua, en cualquiera de sus estados físicos, la cal dolomítica muestra una gran afinidad por la humedad adsorbida por sus poros. Esto es inherente a la hidrosco-picidad de una reacción en cadena, cuando aparece o se presenta simultáneamente con una rápida hidratación de la cal, esto es, el agua penetra al interior de la superficie de los poros, al ser sovero el calor de hidratación, en su caso presenta una gran fuerza expansiva interna en las partículas de cal y son causa de fractura, destrozo y desintegración completa en innumerables micropartículas, cada una de ellas cristalizadas en polvos o como suspensión coloidal, la diferente contingencia estriba en la cantidad de H₂O adicionada.

Con un pedazo de cal reactiva, virtualmente aparece un cataclismo en miniatura, la erupción de un pequeño volcán. Acompañada esta reacción esta presente el vapor de agua evaporada por el calor de hidratación.

Rapidez de Hidratación.

Generalmente puede concluirse que la variación de la rapidez de hidratación y sus propiedades físicas diversas del hidrato son relacionadas con la cal.

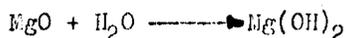
En la hidratación seca de hidrato comercial, la velocidad de reacción puede ser acelerado o retardado para alterar propiedades específicas, para diferentes usos.

Otros factores que influyen en la hidratación, son los sig:

- 1.- Pureza: La alta pureza química induce una rápida hidratación, el gran porcentaje de impurezas hace manifiesto un menor intervalo, los poros están obstruidos y la superficie está parcialmente cubierta con una escoria formada por un flujo de impurezas de la cal tales como sílice, alumina, y hierro, reduciendo en una mayor impermeabilidad para la entrada de agua.
- 2.- Contenido de MgO: Un incremento de MgO tiene como efecto un retardo en la rapidez de la reacción.
- 3.- Tamaño: A un pequeño tamaño de la cal del orden de 0.25 - 0.5 in (6.35 - 12.7mm) es apreciable mas rápida hidratación, que en trozos, con polvos finos es incrementada la rapidez de la reacción.
- 4.- Temperatura: La rapidez aumenta cuando se incrementa la temperatura de ambos reactantes, particularmente el agua, 10°C en la temperatura del agua, hace patente una explosión violenta, agregando cal enfriada a agua caliente la reacción se lleva mas lentamente.
- 5.- Cantidad de Agua: El incremento de la cantidad de agua retarda la rapidez de hidratación.
- 6.- Agitación: La agitación de la cal y agua incrementa la rapidez y dispersión de las partículas de cal.

3.3.3. Procedimiento Experimental.

Para determinar la reactividad de la cal dolomítica después de ser calcinada se desarrollo el siguiente ensayo experimental, el cual parte de que un parámetro para determinar la reactividad, en la cal dolomítica, lo es el P^H , considerando las reacciones:



En las que se observa que CaO y MgO al tener contacto con H_2O , como se hizo mención, se transforman en sus respectivos hidroxidos.

El valor de P^H en todas las cales dolomitas son invariablemente alcalinas, con valores de P^H que varían entre 8 y 9, dependiendo de que si la solución este saturada ó no lo este.

La dolomita tiene un alto valor de P^H , aproximadamente de 9 a 9.2; MgCO_3 ha sido reportado con un P^H aproximado de 9.5 a 10. (17) Se consideró que el tamaño de partícula malla 100, es el adecuado, ya que la reactividad de la cal dolomítica ha sido caracterizada por la velocidad de hidratación, empleando una modificación de ASTM Standard Test C110-76a. La calcinación se llevó a cabo en las primeras muestras a 700°C y con un tiempo de 60 minutos.

Calibrado nuestro potenciómetro, y estando el agua a temperatura ambiente, con agitación suave, se añadió gradualmente cada 30 segundos, 10 gramos de cal dolomítica calcinada dentro del reactor, registrándose el P^H cada vez que se añadía cal dolomítica.

El valor de P^H del agua fue de 7.6 promedio para todas las muestras, observándose que al añadir la primera porción, casi de inmediato se registro un aumento de P^H , de 8.02, 8.97, 9.34, 9.41 en

procedio. Al aumentar la cantidad de cal dolomítica calcinada el valor registrado era mayor.

Lo cual quiere decir que la formación de hidroxidos se incrementa proporcionalmente.

Y al ser prolongado el tiempo de calcinación y incrementada la temperatura se observa que los valores del P^H aumentan con mayor rapidez dando como resultado una mayor formación de hidroxidos.

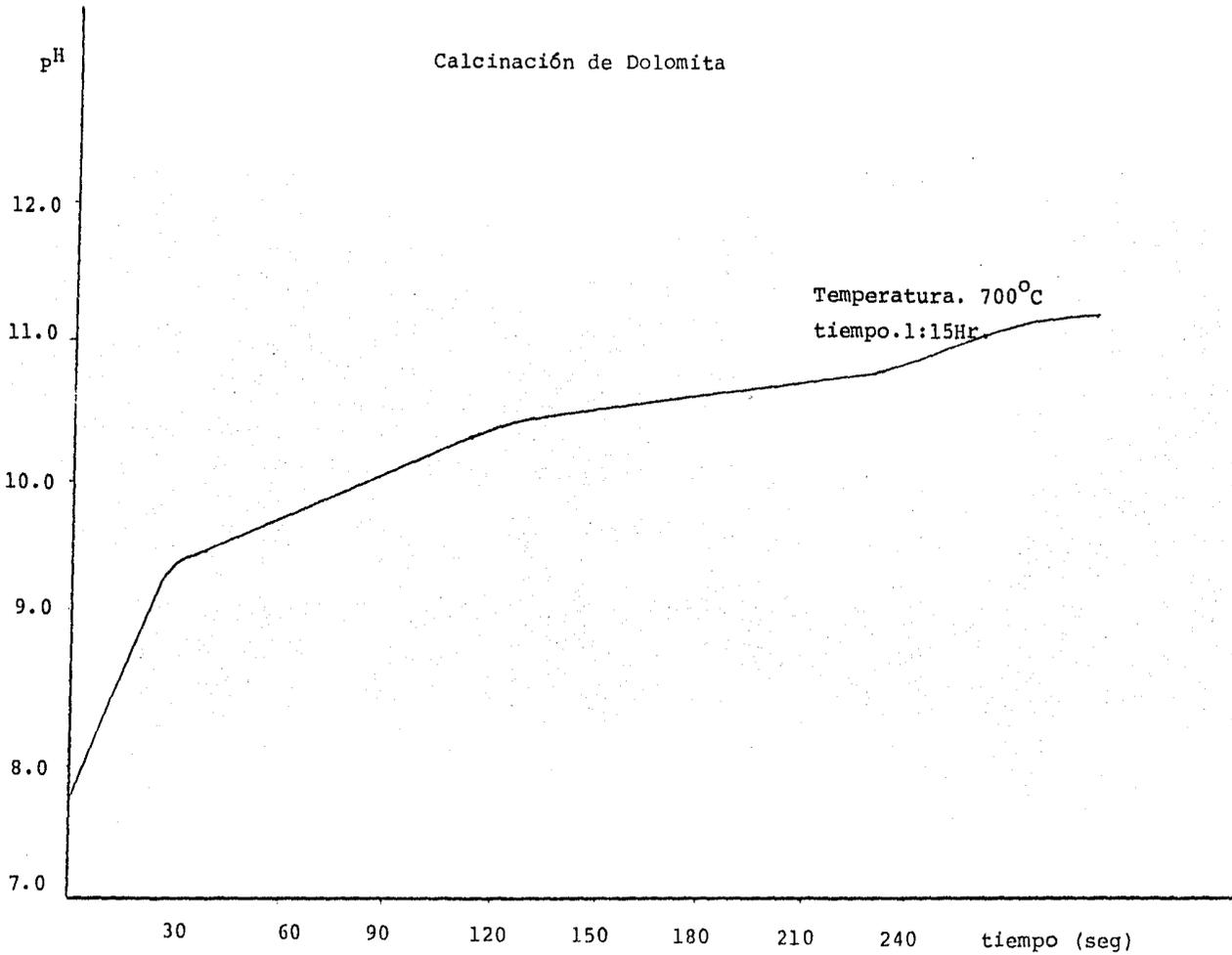
La reacción se llevo a cabo en forma casi instantaneamente, al tener contacto cal con agua terminando esta al registrarse un P^H promedio de 11.5 .

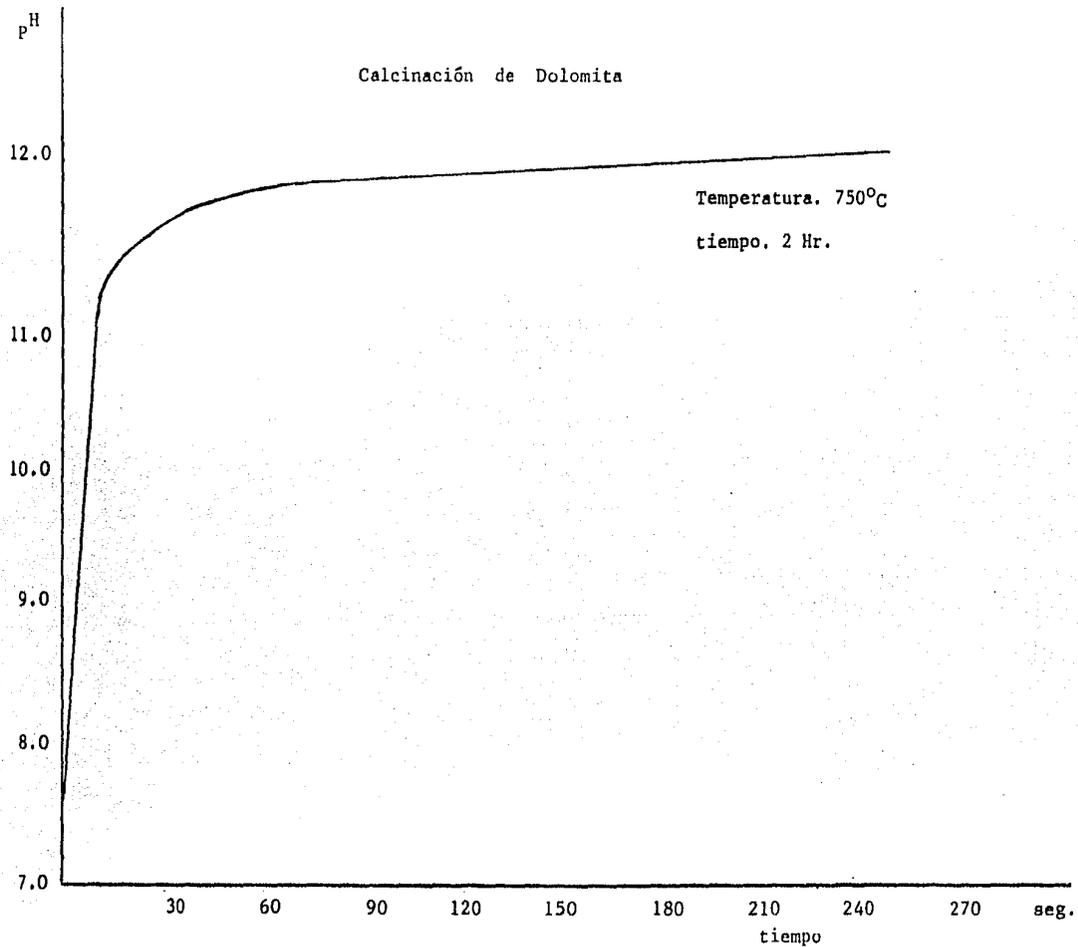
En las graficías (1) se observa que los valores de P^H al inicio aumenta subitamente, es decir de 7.66 a 9.41, despues van en aumento paulatinamente hasta estabilizarse en 11.34 . Lo cual nos sugiere que la reacción en la que se hidrata la cal para formar el hidroxido respectivo es muy violento al inicio y se estabiliza al final cuando ya se formo todo el hidroxido.

En la fig (2) con una temperatura de $750^{\circ}C$ y un tiempo de permanencia de 2 horas, toda la reacción tiene un aumento en los valores de P^H de 9.6 a 12.28 casi instantaneamente.

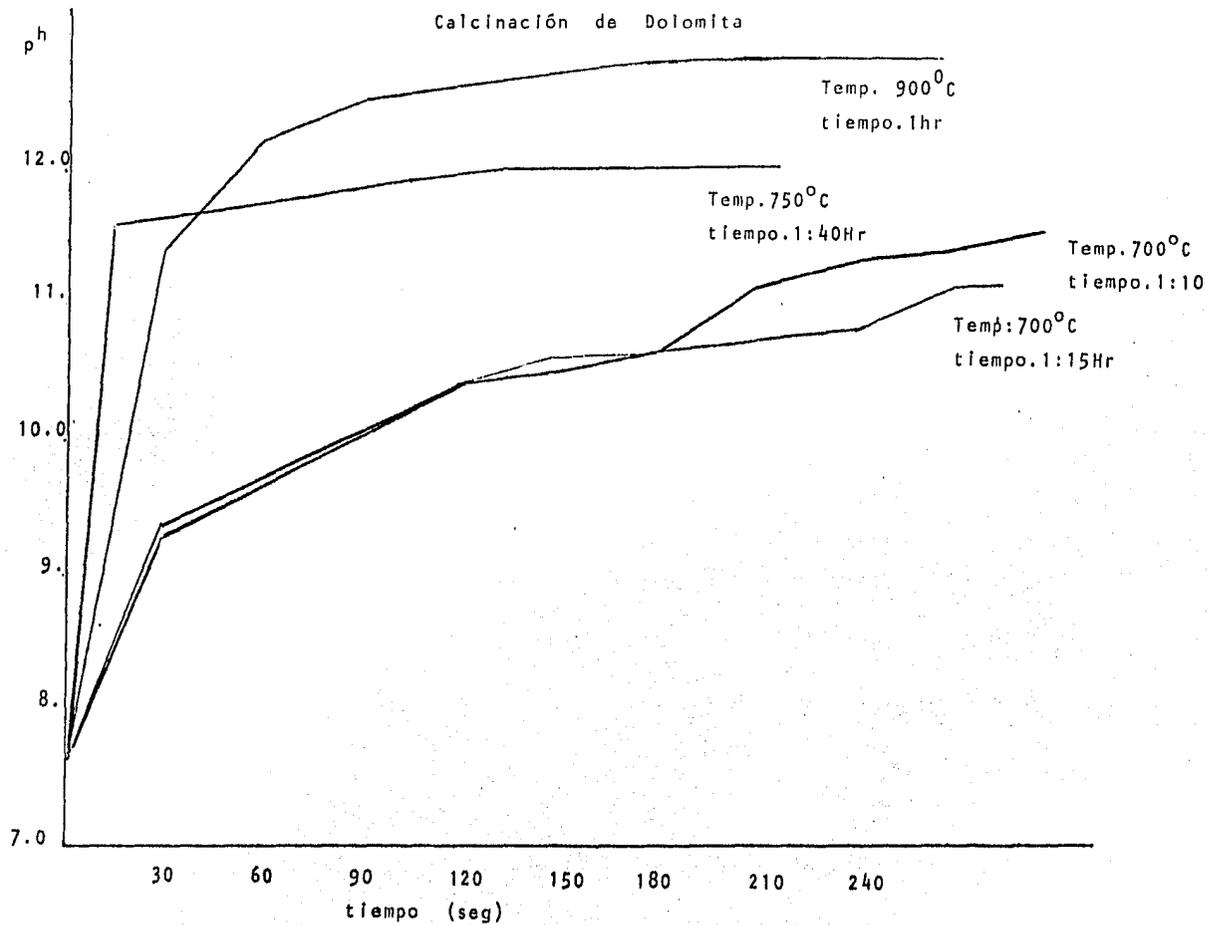
Lo que quiere decir que a una temperatura y un tiempo de permanencia igualmente mayor, la reacción de oxidos a hidroxidos es mayor también.

grafica 1





grafica 2



grafica 3

Muestra de graficoa 1.

p^H	t(seg)	(g)
1.- 9.41	30	10
2.-9.72	60	20
3.-10.12	90	30
4.-10.37	120	40
5.-10.47	150	50
6.-10.56	180	60
7.-10.68	210	80
8.-10.82	240	90
9.-11.07	270	100
10.-11.18	300	110

Temp:700°C

tiempo:1.15Hr.

Muestra grafica 2.

p^H	t(seg)	(g)
1.- 9.62	5	10
2.- 11.38	10	20
3.- 11.92	30	30
4.- 12.06	60	40
5.- 12.14	90	50
6.- 12.19	120	60
7.- 12.22	150	70
8.- 12.24	180	80
9.- 12.26	210	90
10. 12.28	240	100

Temp;750°C

tiempo:2 Hr.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

De los resultados obtenidos en los experimentos efectuados, se obtienen las siguientes

CONCLUSIONES:

- 1.- La velocidad de hidratación y el area superficial de la cal dolomítica, son controladas por las condiciones de calcinación y las propiedades físicas y químicas de la cal dolomítica, especialmente la pureza y tamaño de grano.
- 2.- La temperatura mas adecuada para efectuar la calcinación de dolomita para la obtención de MgO es de 900°C.

Si bien comercialmente no se da importancia a la temperatura de calcinación, para la obtención de MgO de alta pureza es primordial, ya que esta, se manifiesta con una mayor reactividad de la cal dolomítica, y esta a su vez con condiciones optimas de calcinación las cuales son:

Temperatura de calcinación: 900°C

tiempo de calcinación : 1:30 Hr.

- 3.- La reactividad es mayor con una area superficial igualmente mayor. Es decir al emplearse un tamaño de grano pequeño permite un mayor y mas rapido acceso de agua o cualquier otro agente líquido y por lo tanto una mayor hidratación.

La presencia de pequeñas particulas de CaO y MgO da como resultado una alta area superficial para la masa de cal dolomítica.

Con un tamaño de grano cada vez mas pequeño se hace manifiesta una mayor reactividad.

RECOMENDACIONES:

- 1.- Se considera que este trabajo es una pequeña contribución al estudio de obtención de MgO por calcinación, por lo que se propone se continúe esta investigación.
- 2.- Para comprobar los efectos del tamaño de partícula en la reactividad de la cal dolomítica, se recomienda llevar a cabo ensayos con tamaños de partícula más pequeños que los de malla 100, y más grandes.
- 3.- Se recomienda realizar una microscopía de barrido en diferentes tamaños de partícula.
- 5.- Realizar una medición de área superficial.

BIBLIOGRAFIA.

- 1.- Stanley J. Lenford
Industrial Minerals and Rocks.
Limestone and Dolomite. Donald D. Carr - Lawrence F. Rooney
- 2.- J.W. Mellor.
Compressive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry.
ED. Longmans 1961.
- 3.- Ullman.
Enciclopedia de Química Industrial.
tomo I.
- 4.- Seil G.E.
Separación of Magnesia from lime in dolomite and similar
materials.
Journal American Ceramic Soc.
Vol 26. Jul 1943.
- 5.- Dow and Magnesium.
The Dow Chemical Co. (1944)
- 6.- Hougen O. Watson K.
Chemical Process Principles.
John Wiley and Son.
London 1959.
- 7.- Encyclopedia of Chemical Technology Vol.12
Intersciencia. New York 1967.
- 8.- Aurióles Fernández José.
Proyecto de una planta de MgO.
Tesis. Fac. Química. 1947
- 9.- Harbison Walker.
Modern Refractory Practice. 4Ed.

- 10.- Refractories.
F.H. Norton 3Ed. 1949.
- 11.- Thermal Methods of Analysis. Vol.19
Wendlandt Chemical Analysis
- 12.- Differential Thermal Analysis.
Ed by R.C. Mackenzie.
Vol.1 1970
- 13.- Margarita Watty
Quimica Analitica.
- 14.- Mitchell B. D and Birnie.
Differential Thermal Analysis
R.C Mackenzie.
Ed. Ac.London 1970
- 15.- M. Portilla de Dabbah y A.R. West.
Analisis Termico- Principios y Aplicaciones.
División de Estudios Superiores. Fac. de Quimica.
- 16.- Light Metals.
Conference Proceedings the Metallurgical Society of AIME
1983. Ed by E.M Adkins.
- 17.- Boynton S. Robert
Chemistry and Technology of lime and limestone.
Ed. John Wiley and Sons Inc.