

ANÁLISIS DE REACTIVIDAD Y COMPORTAMIENTO TÉRMICO DE CALES INDUSTRIALES PARA PRODUCCIÓN DE CARBONATO DE CALCIO PRECIPITADO

Virginia M. Bragagnini⁽¹⁾, Romina A. Beltrán^(1, 2), Pilar Morea⁽¹⁾, Patricia Maldonado⁽³⁾

Tutor: Luis A. Toselli.

⁽¹⁾Grupo de Investigación en Simulación para Ingeniería Química (GISIQ) - ⁽²⁾Maestría en Tecnología de los Alimentos-⁽³⁾Laboratorio de Química- F. R. Villa María de la UTN Av. Universidad 450, X5900HLR, Villa María, Córdoba, Argentina.
viri29_1@hotmail.com

Resumen

Se presenta un resumen de los resultados experimentales obtenidos a escala planta piloto para la hidratación del óxido de calcio en la cual se obtienen lechadas de cal ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), operación que se conoce como “apagado”, el que se produce con una importante elevación de la temperatura del reactor debido a que la reacción en cuestión es exotérmica. Tales ensayos constituyen una primera etapa de un trabajo que se realiza en el GISIQ como actividad de transferencia relacionada con un proceso industrial de obtención de carbonato de calcio precipitado (CCP), en el contexto de convenios vigentes. Se compararon cales industriales de distintas reactividad y granulometría acordes a las que serán empleadas en el proceso real y se evaluó la influencia de la temperatura del agua a utilizar en la etapa de apagado para una relación agua-cal constante. Se analizaron también parámetros de proceso tales como rendimiento, relación tiempo y temperatura de reacción, además del aspecto físico del producto final y de desecho.

Palabras clave: Apagado de cal, reactividad, lechada de cal, carbonato de calcio precipitado, CCP.

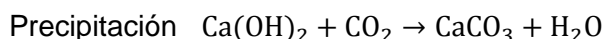
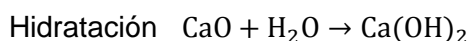
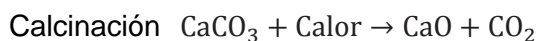
Introducción

El carbonato de calcio es un mineral que se puede presentar comercialmente como producto de la molienda de la piedra caliza o como CCP (carbonato de calcio precipitado) el cual se considera de alta pureza, ambos son químicamente semejantes pero tienen diferencias marcadas en la tecnología utilizada para su elaboración y en las aplicaciones industriales. El producto natural, con un menor grado de pureza, se obtiene en yacimientos de calcita cuyas reservas en Argentina ya son escasas, resultando necesaria la importación de carbonato de países vecinos.

El carbonato de calcio precipitado (CCP) de alta pureza es un producto de importancia creciente dada su aplicación en una amplia variedad de procesos tales como: elaboración de pinturas, papel, caucho, selladores, adhesivos, cosméticos, farmacia y alimentos, resultado de lo cual su producción industrial se encuentra en aumento en los últimos años (Kemperl y Macek, 2009). Paralelamente su fabricación como proceso satélite de otras industrias permite capturar CO_2 , reduciendo de este modo la emisión de gases de efecto invernadero.

Por tales razones resulta de interés ampliar el estudio de las distintas etapas de fabricación, evaluando el comportamiento de las principales variables de proceso. En éste se considera como una de sus etapas críticas el apagado y preparación de la lechada de cal, cuyas propiedades y condiciones de procesamiento afectarán a las características del producto final (Hassibi, 1999) y, por ende, presenta numerosos aspectos a considerar para el diseño de la planta y dimensionamiento de equipos.

El producto se obtiene en una secuencia de tres procedimientos:



En esta primera fase de trabajo el estudio se ha focalizado en la hidratación, esto es la obtención de lechadas de cal. Sin embargo, debe considerarse que cada una de las etapas citadas posee particularidades que influirán en las características del producto final (Stanco Projects, 2013).

La reacción en cuestión es exotérmica y produce 15300 cal/mol, con un aumento en la cinética de reacción hasta temperaturas cercanas a los 100°C, trabajándose con un exceso de hasta el 50% de agua respecto de la estequiométricamente requerida (Coloma Álvarez, 2008).

Materiales y Métodos

Los ensayos se llevaron a cabo con tres tipos de cal. Las principales diferencias entre éstas se pueden observar en la tabla 1.

Tabla 1: Principales características de las cales utilizadas

| Características | Cal tipo 1 | Cal tipo 2 | Cal tipo 3 |
|-------------------|---------------------------|------------|------------|
| Reactividad | Baja (de construcción) | Alta | Alta |
| Granulometría | molida | molida | 6 a 19 mm |
| Concentración CaO | 86% a 90% | 90% | 90% |

Según estudios pioneros en la investigación de las variables que influyen en el proceso y producto de hidratación (National Lime Association, 1960) y hasta la actualidad, se considera que la concentración en el apagado debe ajustarse dentro de un 15 a 40% de sólidos. La suspensión se diluye finalmente debido a que es conveniente emplear lechadas con un contenido de entre 10 a 15% de sólidos para el transporte, de forma tal de minimizar o prevenir las incrustaciones en cañerías y accesorios en el proceso industrial.

Se estudió la variación del comportamiento térmico de la reacción en función del tipo de cal y de la temperatura inicial del agua. La evolución de la hidratación fue monitoreada de manera indirecta mediante el seguimiento de la variación de temperatura de la lechada en agitación.

El procedimiento consistió en pesar una cantidad especificada de óxido de calcio sólido de alguna de las cales en cuestión, en un vaso de precipitado con el posterior agregado de agua a una temperatura controlada, de modo que la concentración a la que inicia la reacción sea de 30% P/p . El agregado final de agua para alcanzar el 10 % P/p de la lechada se realizó cuando se consideró terminada la reacción que, de manera práctica, se entiende cuando la temperatura de la suspensión comenzó a descender de manera continua. Las experiencias se realizaron para diferentes temperaturas iniciales de agua de hidratación, con valores de 19, 26, 36 y 46°C respectivamente con un delta de temperatura admisible de ± 1 °C.

Las experiencias se desarrollaron en un sistema consistente en un reactor con agitación, la cual se mantiene durante todo el ensayo. El equipo empleado cuenta con un agitador de 6 palas rectas, sin deflectores, que se muestra en la figura N°1; con las siguientes relaciones geométricas:

$$\frac{Dt}{H} = 0,75 \quad \frac{Dt}{Da} = 1,67 \quad \frac{E}{Da} = 0,47$$

En donde:

Dt: diámetro del reactor; H: altura del reactor; Da: diámetro de agitador; E: altura del agitador.

Se trabaja con velocidad de agitación constante hasta los 3 minutos de reacción, luego se aumenta la potencia entregada al agitador en un 20% de la inicial y se lleva a la velocidad máxima (35% más de la potencia inicial) antes de que la temperatura comience a disminuir.



Fig. 1: Sistema experimental para apagado de cal

Una vez concluido el apagado se procedió a la separación del residuo sólido constituido por óxido de calcio sin reaccionar más impurezas, que se encontraba en el fondo del vaso. Esto se realizó mediante el vertido de la suspensión a través de un tamiz de malla #60 ASTM, continuando con el pesado y muestreo de éste para determinar su contenido de sólidos totales, mediante ensayos de secado hasta peso constante.

Finalmente, luego de evaluar los resultados obtenidos, se seleccionó la cal tipo 2 para realizar otras dos nuevas experiencias: la primera que consistió en mantener la operatoria citada pero con una temperatura de agua inicial de $70^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ y la segunda el trabajar con una concentración inicial de 10% p/p (y por lo tanto sin dilución final) a la temperatura de $80^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$, analizándose en ellas los mismos parámetros anteriores.

Resultados

El comportamiento térmico para los distintos casos considerados, se puede visualizar en las figuras 2 a 4. De su análisis es posible observar una repetibilidad de comportamiento; en donde siempre la velocidad de reacción aumenta con el incremento de la temperatura del agua de hidratación. La diferencia de reactividades del tipo 1 frente a los tipos 2 y 3, puede evaluarse a partir de la comparación de los tiempos de apagado determinados experimentalmente y del delta de temperatura existente entre el valor inicial y la máxima alcanzada en el ensayo de hidratación. Un valor medio de este incremento para cada uno de los cuatro casos reaccionantes considerados según su tipo es: Cal tipo 1: $15,7^{\circ}\text{C}$; Cal tipo 2: $42,5^{\circ}\text{C}$; Cal tipo 3: $58,2^{\circ}\text{C}$.

La comparación del mismo parámetro entre los tipos 2 y 3, analizado ahora desde el punto de vista de su granulometría, muestra tiempos de apagado levemente inferiores para el producto que presenta un tamaño de grano dado frente al de condición pulverulenta característica del producto molido. Del mismo modo la máxima diferencia de temperatura se alcanza prácticamente en la mitad del tiempo que es requerido para el tipo 2, especialmente en los ensayos con agua de hidratación a temperatura mayor de 35°C .

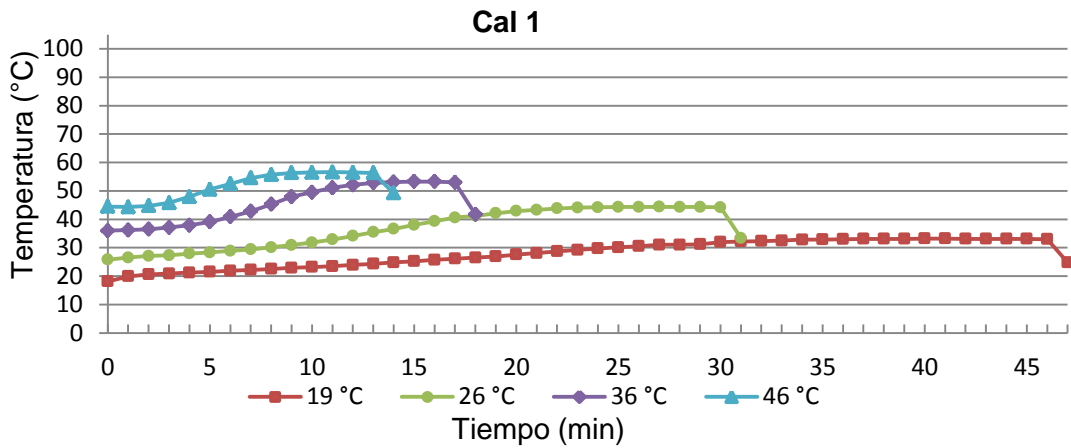


Fig. 2: Temperaturas de reacción de lechadas vs. tiempo de operación

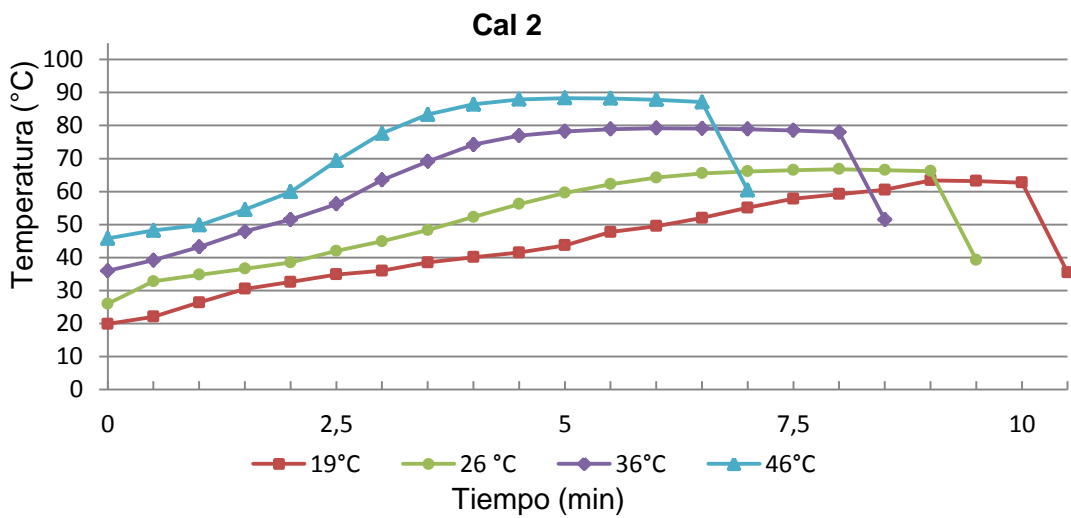


Fig. 3: Temperaturas de reacción de lechadas vs. tiempo de operación

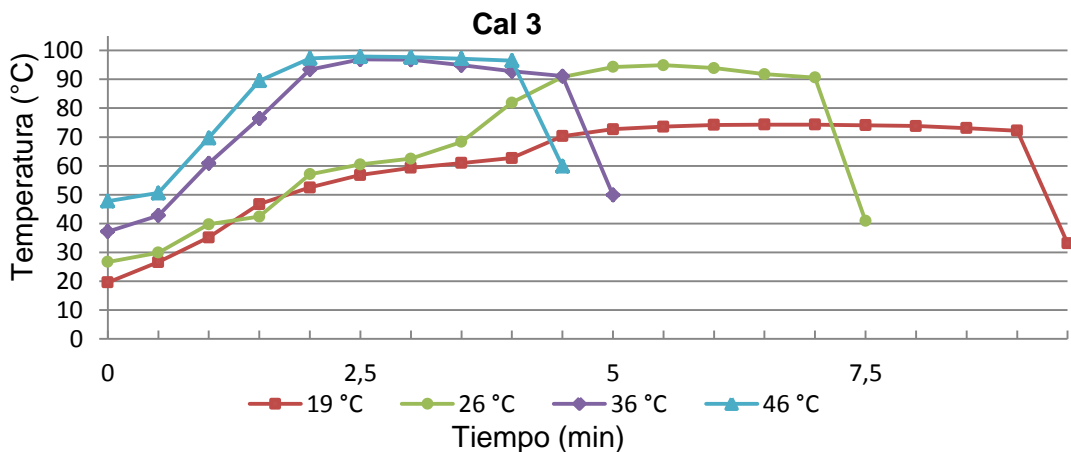


Fig. 4: Temperaturas de reacción de lechadas vs. tiempo de operación

El resumen de datos de los residuos obtenidos de los distintos ensayos se muestra en la tabla 2, expresados como porcentaje respecto del peso inicial de cal seca, para cada tipo considerado. Se puede ver que la menor cantidad de residuos se obtiene para la cal tipo 2 de alta reactividad y estado físico pulverulento.

Tabla 2: Proporción de residuo sólido seco

| Temperatura (°C) | Cal tipo 1 | Cal tipo 2 | Cal tipo 3 |
|------------------|------------|------------|------------|
| | % residuo | | |
| 18 | 31,85 | 31,1 | 43,56 |
| 26 | 35,5 | 15,9 | 37,2 |
| 36 | 39,48 | 19 | 35,3 |
| 45 | 37,25 | 13,5 | 23,51 |

Los mismos datos son presentados luego en la figura 5 a efectos de visualizar de manera más clara su comportamiento frente a la temperatura del agua de hidratación, y puede observarse que para a mayor reactividad el peso del residuo disminuye a medida que ésta aumenta, en tanto que para menor reactividad dicha variable parece tener una importancia relativa.

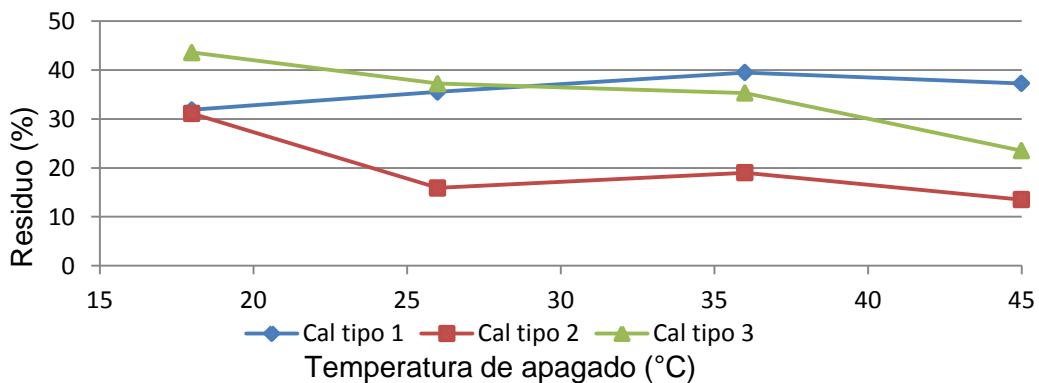


Fig. 5: Evolución del % de residuos vs. T del agua de hidratación

Los ensayos realizados con alta temperatura inicial de agua se focalizaron entonces para la cal tipo 2, dado que presenta características deseables para aplicación en escala industrial (alta reactividad, tiempos cortos de operación, y menor generación de residuos).

En estas experiencias se pudo observar que las diferencias de temperatura del sistema son menores que los obtenidos para valores más bajos del agua de hidratación, con valores de ΔT próximos a 28°C para la reacción con agua a 70°C y del orden de 11°C para concentración de 10% p/p a 80° C sin dilución final, en las cuales se reduce considerablemente el tiempo de reacción. Los valores experimentales determinados se muestran en la figura 6.

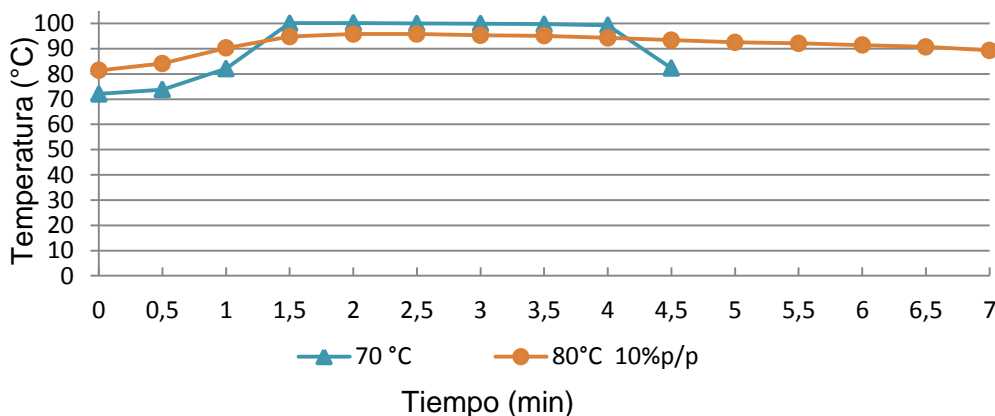


Fig. 6: Comportamiento térmico de la reacción vs. tiempo para cal tipo 2 a altas temperaturas del agua de hidratación

Conclusiones

De lo expuesto se puede concluir que:

Para las cales de mayor reactividad (tipos 2 y 3) el tiempo de apagado no es una variable condicionante, si se compara con otras etapas del proceso de obtención de CCP.

En particular, para el tipo 3, la temperatura del agua de hidratación debería estar acotada entre 30 y 35°C a efectos de evitar una velocidad de calentamiento excesiva en el reactor que obligaría a sobredimensionar el enfriador.

Las cales de mayor reactividad poseen menores pérdidas, expresadas como % de residuo sólido seco, en la medida que aumenta la temperatura del agua de hidratación.

Para estas mismas cales se observa que la granulometría tiene una influencia significativa reduciendo el tiempo de apagado, pero a la vez disminuye el rendimiento con mayor generación de residuos que implican pérdidas de CaO sin reaccionar.

Utilizar agua de hidratación a alta temperatura (70°C y 30% P/p) no reduce el tiempo de apagado, pero lleva el sistema a ebullición con pérdidas de vapor que modifican la concentración de la lechada.

Para hidratar a altas temperaturas se debería utilizar el volumen total de agua requerido para la una concentración final de lechada 10% P/p , como se muestra en el ensayo realizado a 80°C.

Se debe continuar con una segunda etapa de estudio, a efectos de analizar la incidencia de estas variables en la reacción de carbonatación y en la calidad final del CCP.

Referencias

Guillermo Coloma Álvarez. "La cal: ¡es un reactivo químico!". Primera edición, Chile, Cap. 6, pag. 62-75 (2008).

J. Kemperl, J. Maček. "Precipitation of calcium carbonate from hydrated lime of variable reactivity, granulation and optical properties". Int. J. Miner. Process. 93, 84–88, (2009).

Mohammad Hassibi, "Una perspectiva general del apagado de la cal y los factores que afectan al proceso", 3^{er} Symposium Internacional Sorbalit (1999).

National Lime Association. "A study of reaction between calcium oxide and water". Washington 5, D.C. Chapter 3, pag. 8-12 (1960).

Stanco Projects LTD. "Lime Handling Systems". Chapter 1: General Information on Lime, pag. 4-12 (2013).

Stanco Projects LTD. "Lime Handling Systems". Chapter 2: Factors Affecting Lime Slaking, pag. 13-17 (2013).