



Cinética de la calcinación de los carbonatos de calcio de Angasmayo provincia de Chupaca – Junín – Perú

Calcination kinetics of calcium carbonate from Angasmayo province of Chupaca - Junin – Peru

Manuel Rubén Guerreros Meza¹ / Felipe Rupay Güere¹ / José Luis Guerreros Lazo¹



0000-0002-8638-8629 / 0000-0001-7859-4978 / 0000-0002-0476-4724

Autor corresponsal: mguerreros@uncp.edu.pe

frupay@uncp.edu.pe / jguerrerosl@uncp.edu.pe

Cómo citar:

Guerreros Meza, M. R.; Rupay Güere, F. & Guerreros Lazo, J. L. (2021). *Cinética de la calcinación de los carbonatos de calcio de Angasmayo provincia de Chupaca – Junín – Perú*. *Prospectiva Universitaria*, revista de la UNCP. 18(1), 79-84. <https://doi.org/10.26490/uncp.prospectivauniversitaria.2021.18.1421>

Resumen

La cal es un compuesto químico de gran utilidad en la agricultura, la industria y la minería; en el Perú, el consumo de cal es elevado, la producción nacional no abastece las necesidades, por lo que este producto es importado de otros países. Angasmayo es un centro poblado de la provincia de Chupaca de la región Junín, lugar donde se encuentran grandes canteras de carbonatos de calcio de buena calidad para su obtención. Según las muestras obtenidas, se clasifican en Mudstone, Packstone y Wackstone con un rango de 93 % a 97 % de carbonatos totales. El estudio evalúa las variables que intervienen en el proceso de calcinación, buscando el tiempo apropiado para dicho proceso, según la granulometría y temperatura de operación, determinándose una relación empírica que modela el radio de avance del proceso de calcinación, luego define los rangos para cada variable y se procede al modelamiento matemático mediante un diseño factorial, obteniendo la fórmula matemática que gobierna el proceso y analiza las variables que tiene mayor incidencia en el proceso, determinándose la velocidad de calcinación en función al porcentaje de conversión, definiéndose los parámetros cinéticos de granulometría (no mayor a 2 pulgadas), temperatura (900 °C) y tiempo de operación (120 minutos); estos parámetros, conducen a un mayor rendimiento del proceso y deben ser considerados para diseñar hornos para la producción de cal a partir de los carbonatos de calcio de Angasmayo.

Palabras Clave: cinética de calcinación, variables cinéticas, carbonato de calcio, cantera de carbonato, proceso de calcinación

Abstract

Lime is a chemical compound of great use in agriculture, industry and mining; in Peru lime consumption is high, national production does not supply the needs, so this product is imported from other countries, Angasmayo is a populated center of the Chupaca province of the Junin region, where a large quarries of good quality calcium carbonates are found for their products. According to the samples obtained, they are classified into Mudstone, Packstone and Wackstone with a range of 93 % to 97 % of total carbonates. The study evaluates the variables involve in the calcination process, looking for the appropriate time for the calcination process, according to the granulometry and operating temperature, determining an empirical relationship that models the radius of advance of the calcination process, then defines the ranges for each variable and proceeds to the mathematical modeling by means of a factorial design, obtaining the mathematical formula that governs the process and analyzes the variables that have the greatest impact on the process, determining the calcination rate based on the percentage of conversion, defining the kinetic parameters of granulometry (no greater than 2 inches), Temperature (900 °C) and operating time (120 minutes); these parameters lead to a higher process efficiency and must be considered when designing kilns for the production of lime from calcium carbonates of Angasmayo.

Keywords: calcination kinetics, kinetic variables, calcium carbonate, carbonate quarry, calcination process

¹Docentes de la Fac. de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales

Introducción

La cal (CaO) es un compuesto químico obtenido por calentamiento de la piedra caliza o carbonato de calcio (CaCO₃), la producción de cal en el Perú no abastece la demanda, siendo utilizado en la agricultura, la industria, la producción de cemento y, en mayor porcentaje, en la minería y metalurgia, en donde se utiliza para regular el pH en la flotación de minerales, como también en el tratamiento de aguas residuales. Las fábricas de cal con mayor producción, se encuentran ubicadas, principalmente, en las regiones de Lima y Junín; la producción es artesanal, en muchos casos, sin parámetros de operación y con productos sin estándares de calidad que las industrias requieren para sus procesos. En la región Junín se encuentran dos grandes empresas consumidoras de cal, Cemento Andino y Minera Chinalco, por lo que es conveniente producir cal a partir de las canteras de piedra caliza del distrito de Angasmayo de la provincia de Chupaca de la región Junín, bajo parámetros de operación que garanticen la calidad necesaria

La piedra caliza de Angasmayo, según las muestras recogidas de la zona, se clasifican en Mudstone, Packstone y Wackstone con un rango de 93 % a 97 % de carbonatos totales, lo que asegura obtener cal de buena calidad, el estudio de investigación permitió determinar las variables con mayor influencia en el proceso de calcinación de los carbonatos de calcio, las variables que se estudiaron son físicas: granulometría, porosidad, densidad; termodinámicas: temperatura calor de reacción y; cinéticas: energía de activación, flujo de transferencia de masa y difusión de gases, tiempo de calcinación para la obtención de la cal. Las variables de mayor influencia son la granulometría, temperatura y tiempo de calcinación, variables que fueron y evaluadas en rangos establecidos, determinándose el modelo matemático del proceso de calcinación que permitió conocer los valores de las variables en estudio para garantizar el proceso de producción de cal.

Materiales y métodos

Para el desarrollo de la investigación, se utilizaron los materiales y equipos siguientes: 30 kg de muestra de piedra caliza del centro poblado de Angasmayo de la provincia de Chupaca-Junín, calibre vernier, esmeril, crisoles de porcelana de 60 ml, balanza analítica Ohaus 310g/0.001g, mufla OPTIC IVYMEN SYSTEM SNOL 30/1300. El estudio se realizó en tres etapas; la primera etapa, consistió en evaluar las variables físicas de granulometría, porosidad y densidad, mediante la determinación del radio de avance de la calcinación y la densidad que permitió determinar el porcentaje de carbonatos e impurezas en la muestra; la segunda etapa, se evaluó las variables con mayor incidencia en

el proceso de calcinación, estimando rangos para las variables que fueron evaluados mediante diseño factorial, lo que permitió definir los valores de cada variable para un mejor rendimiento del proceso de calcinación y; en la tercera etapa, termodinámicamente se evaluó los resultados obtenidos en la segunda etapa y definió la energía de activación del proceso y el orden de reacción de la descomposición de la piedra caliza en óxido de calcio y dióxido de carbono.

Preparación de la muestra

Para la determinación de la densidad y porcentaje de carbonato, se quebrantó las rocas de piedra caliza a una granulometría de 2 pulgadas aproximadamente y se tomó una partícula representativa; para la determinación del radio de avance, se prepararon 20 muestras de forma esférica de piedra caliza de diámetro 2.5 cm pulidas con esmeril y medidas con el vernier para obtener muestras homogéneas; para el diseño factorial, se prepararon muestras de granulometrías de 2 pulgadas y 1 pulgada, las muestras se prepararon con doble para la verificación de los resultados.

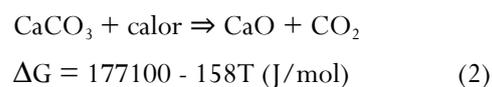
Determinación de la densidad

La muestra preparada de 2 pulgadas se pesó en la balanza analítica registrando 129 g, el volumen se determinó sumergiéndolo en agua, obteniendo 49 cc.

$$\text{Densidad} = \frac{129}{49} = 2.63 \text{ g/cc} \quad (1)$$

Determinación de la temperatura para el proceso de calcinación

La temperatura del proceso de calcinación se determina a partir de la energía libre estándar del carbonato de calcio:



Cuando la energía libre es igual a cero, la reacción está en equilibrio termodinámico, si es menor a cero, entonces hay posibilidades de que el proceso empiece a desarrollarse, lo que permitirá determinar la temperatura a la cual empieza la calcinación del carbonato de calcio.

$$\begin{aligned} \Delta G &= 177100 - 158T < 0 \\ T &> 1120.89 \text{ K o } 847.89 \text{ }^\circ\text{C} \end{aligned}$$

Se determina que la temperatura del proceso de calcinación debe ser por encima de los 847.89 °C

Radio de avance de la calcinación

Las muestras esféricas de carbonato de calcio con su doble fueron colocadas en los crisoles de porcelana, previo control del peso de cada muestra

y registrada; luego, llevados a la mufla previamente calentada a la temperatura de 950 °C; las muestras se retiraron de la mufla con intervalos de tiempo de 10 minutos; después, las muestras fueron lavadas con agua para retirar el óxido de calcio formado en la superficie de las muestras, la cal es soluble en agua mientras que el carbonato de calcio tiene escasa solubilidad en agua (0.0013 g/100 ml (25 °C)), secadas al medio ambiente por 24 horas, para luego ser pesadas en la balanza analítica, registrando los valores. Con el valor del peso inicial y peso final, luego del proceso de calcinación, se procedió a calcular el radio inicial ($R_{(inicial)}$) y radio final ($R_{(final)}$) respectivamente de cada muestra, determinando el radio de avance ($R_{(avance)}$) por diferencia de los radios inicial y final.

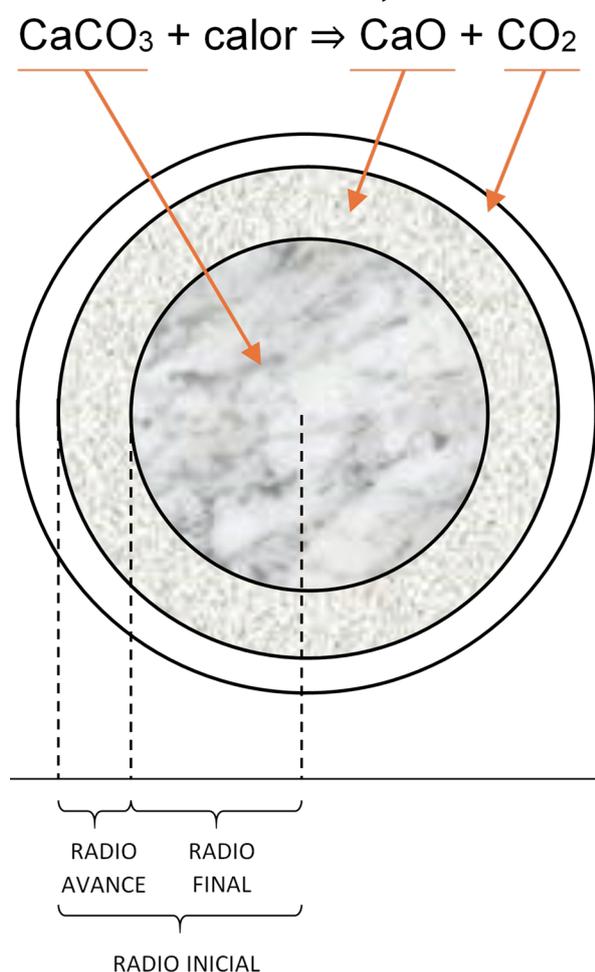
$$R_{(inicial)} = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} \times \frac{(Peso\ inicial)}{(Densidad)}} \quad (3)$$

$$R_{(final)} = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} \times \frac{(Peso\ final)}{(Densidad)}} \quad (4)$$

$$R_{(avance)} = R_{(inicial)} - R_{(final)} \quad (5)$$

Figura 1

Partícula de carbonato de calcio durante el proceso de calcinación.



Se observa que si al radio inicial disminuimos el radio final se obtiene el radio de avance. La superficie de la partícula es la zona de interface envuelta por dióxido e carbono (CO₂)

Evaluación de variables de mayor incidencia mediante diseño factorial

Se realizó el diseño factorial considerando tres factores principales para determinar el factor que más influye en el estudio de la cinética de calcinación de la piedra caliza de Angasmayo. Estos factores fueron: tiempo; granulometría y temperatura, para estos factores se dieron unos niveles donde podría estar el nivel óptimo de cada factor. El estudio se realizó de la siguiente manera:

$$N^{\circ} \text{ de factores} = 3$$

$$N^{\circ} \text{ de pruebas} = 2^3 = 8$$

Tabla 1

Factores, niveles y unidades.

Factores	Niveles		Unidades
	(-)	(+)	
Tiempo (T)	60	120	minutos
Granulometría (g)	1	2	pulgadas
Temperatura (t)	850	1050	°C

El diseño factorial se realizó mediante la plantilla de variables codificadas que se indica en la Tabla 2.

Tabla 2

Plantilla en variable codificada.

Experiencia N°	Notación 1 Variables T g t	Notación 2 Variables			Niveles		
		T	g	t	T	g	t
1	1	-	-	-	60	1	850
2	T	+	-	-	120	1	850
3	g	-	+	-	60	2	850
4	Tg	+	+	-	120	2	850
5	t	-	-	+	60	1	1050
6	Tt	+	-	+	120	1	1050
7	gt	-	+	+	60	2	1050
8	Tgt	+	+	+	120	2	1050

Las pruebas experimentales se llevaron a cabo controlando el peso inicial de la muestra; luego de la calcinación, se controló el peso final determinándose el porcentaje de conversión de carbonato de calcio a óxido de calcio (% Conversión).

$$\% \text{ Conversión} = \frac{(Peso\ inicial) - (\frac{25}{39} \times (Peso\ final))}{(Peso\ inicial)} \times 100 \quad (6)$$

Resultados

Radio de avance y relación empírica de la cinética de calcinación

Los resultados obtenidos de cada una de las diez pruebas de calcinación con su respectivo doble, presentaron una aproximación en menos de un centésimo de gramo y, en algunas pruebas, presentaron igual registro, por lo que se decidió tomar la media aritmética; para calcular el radio inicial, se utilizó el peso inicial de la muestra y se calculó con la fórmula (3); para obtener el radio final, se utilizó el peso final, calculándose con la fórmula (4); para calcular el radio de avance, del proceso de calcinación, se empleó la fórmula (5).

Tabla 3

Resultados de las pruebas experimentales indicándose el radio de avance.

Muestra	Peso inicial (g)	Radio inicial (cm)	Tiempo (min)	Peso final (g)	Radio final (cm)	Radio avance (cm)
1	21.513	1.24993	10	21.315	1.24608	0.00385
2	21.624	1.25208	20	16.056	1.13379	0.11829
3	21.486	1.24941	30	12.987	1.05638	0.19302
4	21.652	1.25262	40	10.543	0.98546	0.26715
5	21.589	1.25140	50	8.985	0.93431	0.31709
6	21.545	1.25055	60	8.354	0.91191	0.33864
7	21.527	1.25020	70	7.875	0.89413	0.35607
8	21.605	1.25171	80	6.837	0.85298	0.39873
9	21.495	1.24958	90	6.596	0.84284	0.40674
10	21.537	1.25039	100	6.454	0.83675	0.41365
8	Tgt	+	+	+	120	2

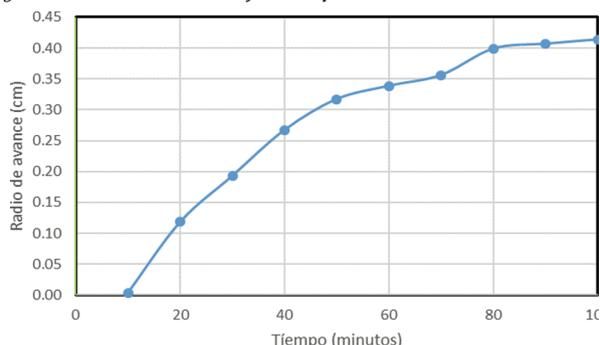
Con los resultados obtenidos de las pruebas experimentales, se determinó una relación empírica de la cinética del proceso de calcinación indicada por el radio de avance de la conversión de carbonato de calcio a óxido de calcio (cal). La línea de tendencia de la curva de la Figura 2 es logarítmica y está dada por:

$$R_{(avance)} = 0.1862 \ln(T) - 0.4287 \quad (7)$$

Donde T es el tiempo en minutos.

Figura 2

Representación gráfica de la cinética del proceso de calcinación en función del radio de avance y el tiempo de calcinación.



Resultado de las pruebas experimentales del diseño factorial

Las pruebas experimentales, se desarrollaron según la plantilla en variable codificada mostrada en la Tabla 2, controlando el peso inicial en la balanza analítica y precalentando las muestras a la temperatura de 600 °C, temperatura que se próxima a la temperatura de calcinación de 850 °C, con el propósito de controlar efectivamente los periodos de calcinación. Al término de cada periodo, se procedió a registrar el peso de la muestra inmediatamente para evitar que la cal, muy reactiva, absorba la humedad del medio ambiente y se incremente el peso de la muestra por humedad, con los pesos obtenidos se calculó el porcentaje de conversión de carbonato de calcio a óxido de calcio (cal) con la fórmula (6).

Tabla 4

Resultados de las pruebas experimentales del diseño factorial indicando el porcentaje de conversión de carbonato de calcio a óxido de calcio.

Diseño experimental	Niveles			Respuestas
	T	g	t	% conversión
1	60	1	850	36.25
2	120	1	850	84.38
3	60	2	850	28.4
4	120	2	850	78.52
5	60	1	1050	42.17
6	120	1	1050	91.36
7	60	2	1050	38.61
8	120	2	1050	87.15

Determinación del modelo matemático a partir de Yates

El modelo matemático del diseño experimental se postuló a partir del análisis de Yates, modelo lineal del tipo:

$$Y = B_0 + B_1 X_1 + B_2 X_2 + B_3 X_3 \quad (8)$$

Se determinó X_1 ; X_2 y X_3 codificando las variables, de tal modo que, varíen entre -1 y $+1$, obteniéndose:

$$X_1 = \frac{(Tiempo) - 90}{30}$$

$$X_2 = \frac{(granulometría) - 1.5}{0.5}$$

$$X_3 = \frac{(temperatura) - 950}{100}$$

Los coeficientes B_0 ; B_1 ; B_2 y B_3 se terminaron con las respuestas y los efectos que se indican en la Tabla (5).

Tabla 5*Algoritmo de Yates para cálculos de efectos.*

Diseño	Respuesta	(1)	(2)	(3)	Efectos
I	36.25	120.63	227.55	486.84	
T	84.38	106.92	259.29	195.98	48.995
g	28.4	133.53	98.25	-21.48	-5.37
Tg	78.52	125.76	97.73	1.34	0.335
t	42.17	48.13	-13.71	31.74	7.935
Tt	91.36	50.12	-7.77	-0.52	-0.13
gt	38.61	49.19	1.99	5.94	1.485
Tgt	87.15	48.54	-0.65	-2.64	-0.66
		486.84			

Los coeficientes B₀; B₁; B₂ y B₃ se terminaron con las respuestas y los efectos, que se indican en la Tabla (5).

$$B_0 = \frac{486.84}{8} = 60.855$$

$$B_1 = \frac{48.995}{2} = 24.4975$$

$$B_2 = \frac{-5.37}{2} = -2.685$$

$$B_3 = \frac{7.935}{2} = 3.9675$$

Reemplazando los valores de X₁; X₂; X₃; B₀; B₁; B₂ y B₃ en la fórmula (8), el modelo queda:

$$Y = 60.855 + 24.4975 \left(\frac{T-90}{30} \right) - 2.685 \left(\frac{g-1.5}{0.5} \right) + 3.9675 \left(\frac{t-950}{100} \right)$$

Reduciendo la expresión y siendo Y la respuesta (R) al porcentaje de conversión del carbonato de calcio a óxido de calcio, se obtuvo:

$$R = -42.2738 + 0.8166(T) - 5.37(g) + 0.0397(t) \quad (9)$$

Discusión

El resultado experimental para determinar la relación empírica de la cinética de calcinación, demostró que la piedra caliza del centro poblado de Angasmayo, presenta características favorables para la producción de cal, debido a que tiene la porosidad necesaria para la difusión de los gases de CO₂ formados durante el proceso de calcinación, siendo un parámetro importante que permite desarrollar el proceso de calcinación. Los resultados de las pruebas indican que el tiempo de permanencia en el horno depende del tamaño de la muestra, teniendo en cuenta que también la temperatura de calcinación debe ser mayor para muestras grandes debido a que primero toda la masa de la piedra caliza debe alcanzar la temperatura para la calcinación y, a ma-

yor masa mayor tiempo de permanencia en el horno. El tamaño de la piedra caliza es una de las variables importantes en el proceso de calcinación.

Según el diseño factorial, la variable tiempo de permanencia de la muestra en el horno es un factor determinante en el proceso de calcinación de la piedra caliza de Angasmayo. Asimismo, la granulometría aparentemente no tiene significancia; sin embargo, guarda interacción con las variables tiempo y temperatura debido a que si el tiempo de permanencia de la muestra en el horno es corto, la parte central de la piedra caliza se mantendrá como carbonato de calcio (CaCO₃) sin descomponer, mientras las capas superficiales se convertirán en óxido de calcio (CaO). Si el tiempo de permanencia de la muestra en el horno es muy prolongada, las capas superficiales de las muestras se compactarán y los poros producidos por el escape del gas CO₂ se cerrarán, originando una superficie muy compacta que impedirá la difusión del gas CO₂, elevando la presión parcial de este gas en la parte interna de la muestra causando un equilibrio en la reacción impidiendo seguir con el proceso de calcinación, el cual es, también, conocido como la cal quemada o cal muerta.

Conclusiones

- La piedra caliza del centro poblado de Angasmayo, tiene las propiedades necesarias para la producción de cal reactiva, requerida por la industria química y metalúrgica
- Para la producción de cal, se recomienda trabajar con granulometrías no mayores a 2 pulgadas y con una carga precalentada, que permitirá iniciar el proceso de calcinación tan pronto como sea alimentado el horno de calcinación y, con un tiempo aproximado de 2 horas de permanencia en el horno a una temperatura de 900 °C.

Referencias bibliográficas

- Albarez Pereira, J. (2010). Cinética de Calcinación de Caliza. Informe de laboratorio N° 2. Fac. Metalurgia, Universidad Católica del Norte. Antofagasta. <https://es.scribd.com/doc/112911385/Informe-2-Cinetica-de-calcinacion-de-caliza>
- American Society Testing Materials. (s.f.) Manual Book of ASTM Section 04 Construction – Cement, Lime, Gypsum. Page 30-33; 17-18.
- Barrios, Manuel. (2014). Calcinación de la caliza. www.academia.edu/19547445/CALCINACION_DE_LA_CALIZA_2014.
- Cervando Chambi, Luis. (2012). Manual de guías de laboratorio de pirometalurgia. Universidad Mayor de San Andrés. La Paz Bolivia. <https://>

docplayer.es/10993200-Manual-de-guias-de-laboratorio-de-pirometalurgia.html

Calcinación. (s.f.) En Wikipedia, Recuperado el 5 de noviembre del 2021 de <https://es.wikipedia.org/wiki/Calcinaci%C3%B3n>

Todo expertos.com (2005). ¿Qué es la calcinación de un tema de química y su proceso? <http://www.todoexpertos.com/categorias/cienciasingenieria/quimica/respuestas/1131708/calcinacion>.

Limestone, quicklime, and hydrated lime. Standards for chemical analysis Calizas, Cal viva y Cal hidratada

Miguel64. (2012). *Calcinación de la caliza*. <https://es.scribd.com/doc/98840818/Calcinacion-de-La-Caliza>.