







## **INFORME DE FINAL PROYECTO FIC-CCP**

DESARROLLO DE TECNOLOGÍAS PARA LA PRODUCCION DE CARBONATO DE CALCIO PRECIPITADO A PARTIR DE MINERALES EXISTENTES EN LA REGIÓN DE ATACAMA

Ejecutor

: UNIVERSIDAD DE ATACAMA

Director Proyecto : Dr. MARIO SANTANDER MUÑOZ

Copiapó, abril de 2013

Integrantes Equipo de Investigación : Dr. Ing. Mario Santander

Dr. Ing. Mario Santander
Dr. Ing. Luis Valderrama
Dr. Sc. Danny Guzmán
Ingeniero Mario Guevara
Ingeniero Jaime Ossandón
Alumno Cristian Munita

# ÍNDICE

	Resumen	1
1. 1.1 1.2	Introducción Antecedentes Generales Objetivos	2 2 3
2.	Análisis de Estado de Arte	4
3.	Metodología de Investigación	12
4.	Resultados	20
5.	Conclusiones	54
6.	Bibliografía	56

#### RESUMEN

El presente proyecto propone desarrollar una tecnología a nivel de laboratorio para producir CaCO<sub>3</sub> precipitado (CCP), que cumpla con las especificaciones exigidas por la industria papelera (pureza, blancura, tamaño y morfología), a partir de minerales de carbonato de calcio existentes en la Región de Atacama, con el fin de mejorar la competitividad del sector minero de la región y el país mediante la difusión y transferencia de la tecnología desarrollada. Para cumplir con el objetivo propuesto se realizaron estudio de calcinación, hidratación, purificación, carbonatación y lixiviación reductiva con muestras representativas de minerales de carbonato de calcio recolectadas en la Mina "RAMA", localizada en la Sierra Fritis a 32 km al sur de Copiapó y en la Mina "JILGUERO" de INACESA, localizada en Cuadrángulo Quebrada de Paipote, Provincia de Copiapó. Las muestras colectadas en diferentes sectores de ambas minas; Lote N°1, N°2 y N°3 Mina "RAMA" y Lote N°4 y N°5 Mina "JILGUERO", fueron reducida de tamaño 100% -1/2 pulgada, homogeneizadas, cuarteadas, a fin de obtener muestras representativas para realizar los diferentes estudios y para determinar su caracterización a través de análisis de difracción de rayos x (DRX) y análisis de fluorescencia de rayos x (FRX). Los análisis DRX demostraron que la ley de CaCO<sub>3</sub>,para las muestras colectadas en la Mina "RAMA", son del orden de 98% y para las muestras colectas en la Mina "Jilguero" varía entre 94% y 96%; los análisis químico por FRX indicaron que el contenido de hierro para las muestras colectadas en ambas minas fluctúan entre 0,31% y 0,81% y el contenido de sílice entre 0,4% y 1,85%. Los estudios de calcinación, realizados en un horno eléctrico. demostraron que la temperatura y tiempo óptimo de calcinación que permite obtener una calcina apta para producir una pulpa hidratada de color blanco es 900°C y 30 minutos, respectivamente. Los ensayos de hidratación demostraron que para convertir el CaO en Ca(OH)2 es necesario un tiempo de hidratación mayor a 5 minutos, porcentaje de sólidos de 20% y velocidad de agitación igual o mayor a 1084 revoluciones por minuto. La etapa de purificación en hidrociclones en tres etapas reveló que solo es posible eliminar un 50% del hierro y sílice cuando se operó el hidrociclón con los valores optimizados de la variables analizadas, presión de alimentación 9 psi, diámetro del ápex 7 mm y porcentajes de sólidos 5%. Los resultados de los estudios de carbonatación demuestran que es posible producir CCP con pureza >98%, tamaño de partícula d<sub>50</sub> del orden 3,4 micrones y tamaño de partícula d<sub>90</sub> de 9,1 micrones e índice de blancura igual a 20 Norma ASTM E313, valor muy inferior a lo especificado por la industria papelera, mayor a 91. Para incrementar el índice de blancura es necesario eliminar todo el hierro debido a que su presencia torna de color beige los precipitados de carbonato de calcio. Dado que el hierro se encuentra encapsulado para eliminarlo de manera eficiente fue necesario incluir una etapa de lixiviación. Los estudios de lixiviación demostraron que es posible disminuir el contenido de hierro e incrementar índice de blancura a 67,4 Norma ASTM E313 cuando los precipitados se lixiviaron con 0,55 g C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O/g CCP y a 95,2 Norma ASTM E313 cuando los precipitados se lixiviaron con 3,65 C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O/g CCP y 0,3 g Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O. La lixiviación del CCP trae como consecuencia reducción de la ley de CaCO<sub>3</sub> en el CCP y la formación de otras especies cristalinas que contienen calcio que es necesario evaluar sí limitan su uso en la industria papelera.

# 1. INTRODUCCIÓN

### 1.1 Antecedentes Generales

La industria minera no metálica en Chile está relacionada principalmente con los recursos existentes en los salares del norte del país. Sin embargo, existen otros minerales no metálicos como carbonato de calcio, que han sido escasamente aprovechados por la industria nacional. El procesamiento que recibe este mineral en Chile es de bajo nivel tecnológico, se utiliza principalmente para producir CaO para la industria de la construcción y minera. A partir del carbonato de calcio, adaptando y mejorando tecnologías no existentes en nuestro país, es posible generar un producto sintético de alto valor agregado denominado CaCO3 precipitado, el cual posee un alto nivel de pureza, brillo y morfología controlada. En la actualidad el 70% de este producto está destinado a servir como carga o pigmento en la industria del papel. La demanda nacional de este producto es cubierta mediante importaciones, que se sitúan en torno a las 16 mil toneladas en los últimos 8 años. La tecnología disponible a nivel internacional para la producción de CaCO3 precipitado requiere de minerales con leyes de CaCO<sub>3</sub> mayores a 97%, los cuales no se encuentran, disponibles en nuestro país. En la Región de Atacama se encuentran los yacimientos más importantes de minerales de CaCO3; las reservas estimadas son del orden de 215 millones de toneladas, sin embargo la mayoría de ellas son de baja ley, menor a 97% de CaCO<sub>3</sub> y con alto contenido de impurezas principalmente sílice. El alto contenido de impureza de estos minerales es la principal limitante para ser utilizado como materia prima para producir CaCO3 precipitado con la tecnología disponible actualmente a nivel internacional, la cual considera las siguientes etapas: calcinación, hidratación y carbonatación mediante burbujeo de CO2 a presión atmosférica. El presente proyecto propone desarrollar una tecnología a nivel de laboratorio, que incorpora una etapa de purificación en la eliminación de las impurezas, utilizando hidrociclones y columnas de flotación, una etapa de hidratación y carbonatación mediante burbujeo de CO2 a alta presión.

# 1.2 Objetivos

Objetivo general: Desarrollar una tecnología a nivel de laboratorio para producir CaCO<sub>3</sub> precipitado, que cumpla con las especificaciones exigidas por la industria papelera (pureza, blancura, tamaño y morfología), a partir de minerales de carbonato de calcio existentes en la Región de Atacama, con el fin de mejorar la competitividad del sector minero de la región y el país mediante la difusión y transferencia de la tecnología desarrollada.

# Objetivos específicos:

- 1. Realizar la caracterización física, química y mineralógica de tres lotes representativos de minerales de carbonato. de calcio presentes en la Región de Atacama, con leyes que fluctúan entre  $80 \text{ y } 95 \text{ % de } \text{CaCO}_3$
- 2. Estimar y optimizar las variables operacionales críticas del proceso de producción de CaCO<sub>3</sub> precipitado a nivel de laboratorio, en las etapas de hidratación, purificación y carbonatación a alta presión, afin de obtener carbonato de calcio precipitado de alta pureza que cumpla con las especificaciones requeridas por la industria papelera.

#### 2. ANÁLISIS DE ESTADO DE ARTE

### 2.1 Estado de arte a nivel internacional

Cerca del 4% de la corteza terrestre se encuentra constituida por CaCO<sub>3</sub> (Dickinson et al. 2002), la forma más común es la caliza, pero existen otras fuentes naturales como el aragonito, las coquinas y el mármol.

Los minerales de CaCO<sub>3</sub> son utilizados principalmente en la fabricación de cemento y cal; como fundentes metalúrgicos; enmienda calcárea y nutrientes en la industria agropecuaria, como absorbente de gases en la industria química; como carga en la producción de polímeros y como blanqueador en la industria papelera (SERNAGEOMIN 2007).

El CaCO<sub>3</sub> utilizado como carga y blanqueador, en general debe presentar una pureza superior al 98 %, un tamaño de partícula inferior a los 12 μm y en algunas aplicaciones, un alto grado de blancura (> 91 % DIN 53163). Este material puede provenir de dos fuentes: CaCO<sub>3</sub> natural y CaCO<sub>3</sub> precipitado. El CaCO<sub>3</sub> natural, es obtenido por medio de molienda y micronizado de minerales de alta pureza pero no siempre es posible eliminar; a un costo razonable, los colores indeseables, la abrasividad y en general las impurezas del mineral de partida. Por otro lado el CaCO<sub>3</sub> precipitado, es un material sintético obtenido mediante una serie de reacciones químicas, las cuales entregan la posibilidad de obtener un producto de alta pureza con una morfología controlada, que dependerá de los parámetros del proceso y una granulometría inferior a la presentada por el CaCO<sub>3</sub>micronizado (Takahashi et al., 2001).

A continuación se describen los procesos conocidos a nivel mundial, para la producción de CaCO<sub>3</sub> precipitado.

Método Sturge: Alrededor de 1850 se inició la fabricación de carbonato de calcio precipitado por J. y E. SturgeLtd. en Inglaterra (Eastaugh et al., 2004). Este proceso se inicia calcinando la piedra caliza (CaCO<sub>3</sub>), para producir cal viva (CaO) y CO<sub>2</sub>. La calcinación se realiza aplicando calor a temperaturas de alrededor de 1100 °C, según la siguiente reacción:

$$CaCO_3 + calor \rightarrow CaO + CO_2(g)$$
 (1)

Con el objetivo de obtener una solución rica en iones calcio, la cal viva es lixiviada con una solución de ácido clorhídrico:

$$CaO + 2HCl(aq) + H2O \rightarrow CaCl2(aq) + 2H2O$$
 (2)

La solución rica en iones calcio (CaCl<sub>2</sub>(aq)) es filtrada para remover sólido en suspensión, posteriormente se adiciona una solución de NaCO<sub>3</sub>(aq), con el propósito de obtener un precipitado de carbonato de calcio.

$$CaCl2(aq)+NaCO3(aq)+H2O \rightarrow CaCO3+NaCl(aq)+H2O$$
(3)

El método fue descontinuado alrededor de 1900, a favor de un método directo mediante el cual el dióxido de carbono resultante de la calcinación de la cal se recombina con la lechada de cal (carbonatación). Actualmente el método Sturge sólo es utilizado en estudios de laboratorio, debido al mayor control que es posible tener sobre las variables del proceso (Kitamura, 2002; Kralj et. al., 2004; Kontrec et. al., 2004 y Kralj et. al., 1997).

Método vía carbonatación: Este método comenzó a ser utilizado comercialmente en los E.E.U.U. en 1913, por la West Virginia Pulp&Paper Co. Meryland (Rozas 1996). Es el método más simple, y el más usado a nivel mundial para la producción de carbonato de calcio precipitado. En este proceso, la cal viva producida en la calcinación es apagada con suficiente agua para producir una pulpa, (lechada), donde parte del calcio pasa a formar parte de la solución en forma iónica, sin la formación de complejos, según la reacción:

$$CaO+H2O \rightarrow Ca(OH)2(aq) \tag{4}$$

Posteriormente, la suspensión obtenida a partir de la reacción (4) es filtrada para remover los precipitados de Ca(OH)<sub>2</sub> y carbonatada por medio del burbujeo de CO<sub>2</sub> a presión atmosférica, obteniéndose un precipitado de CaCO<sub>3</sub>, de acuerdo a la reacción (Rafton et al. 1933):

$$Ca(OH)2(aq)+CO2(aq) \rightarrow CaCO3+H2O$$
 (5)

<u>Proceso Solvay</u>:En este proceso, se solubiliza la cal con ácido clorhídrico, separándosele de las impurezas insolubles. Esta solución es tratada con amoniaco y con anhídrido carbónico para precipitar carbonato de calcio en una solución de cloruro de amonio, según la reacción (Gao et al. 2007):

$$CaCl2+2NH4OH+CO2\rightarrow CaCO3+2NH4CI+H2O$$
 (6)

Como ventaja, este método exhibe la factibilidad de utilizar calizas de baja calidad. Como desventaja pueden mencionarse la complejidad de las instalaciones, el alto costo de los reactivos para llevar a cabo el proceso y la necesidad de control de sus efectos ambientales.

Método ácido por exceso de  $CO_2$  (bicarbonatación): En este proceso, el hidróxido de calcio (cal apagada), se trata con bicarbonato de calcio, formando carbonato de calcio precipitado, según la siguiente reacción, (Teir et al., 2005).

$$Ca(OH)_2 + Ca(HCO_3)_2 \rightarrow 2CaCO_3 + H_2O$$
(7)

Como principal requisito resulta esencial, la separación previa de las impurezas para lograr un producto de calidad aceptable. Por otro lado, el costo del reactivo Ca (HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> restringe la utilización de este proceso sólo a situaciones muy especiales.

Método de la ceniza de soda (soda ASH): En este método, el hidróxido de calcio (cal apagada) se hace reaccionar con carbonato de sodio en un medio acuoso, según la siguiente reacción (Bauman et al., 1966):

$$Ca(OH)_2 + Na2CO3 \rightarrow CaCO_3 + 2NaOH$$
 (8)

La desventaja obvia de este proceso es la necesidad de utilizar un reactivo de alto precio, como es el caso de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Método de la sacarosa: Una forma química para la obtención de carbonato de calcio precipitado puede ser la adición de CO<sub>2</sub> sobre sacarato de calcio. Este último se obtiene por la adición de azúcar disuelta sobre la cal (Fernández et al., 1991). No tiene aplicación industrial por su alto costo.

Método vía amoniaco: El CaCO<sub>3</sub> obtenido por este método se genera de la reacción entre nitrato de calcio  $Ca(NO_3)_2$  y carbonato de amonio  $(NH_4)_2CO_3$ , donde el  $Ca(NO_3)_2$  es producido por medio de la reacción entre el hidróxido de calcio  $Ca(OH)_2$  y nitrato de amonio  $NH_4NO_3$ , mientras que el carbonato de amonio  $(NH_4)_2CO_3$  se obtiene por la reacción de gas amonio  $NH_3$  y dióxido de carbono  $CO_2$  (Ramsay, 1997).

U U U 

Como se planteó anteriormente, el proceso más utilizado para la producción de CaCO<sub>3</sub> precipitado a nivel industrial, es el método vía carbonatación (Casciani et al. 1966, Bleakley and Jones 1994, Ukrainczyk et. al., 2007), debido a su simplicidad y al alto control de las impurezas, morfología y tamaño de los precipitados que se pueden obtener.

En este sentido, en las últimas décadas las innovaciones e investigaciones a nivel mundial en el campo de la producción de CaCO<sub>3</sub> precipitado han estado principalmente enfocadas al control de la morfología (García-Carmona et al., 2003;Yu et al., 2004;Wei et al., 2005;Xie et al., 2005; Han et al., 2006; Jada et al., 2007; Henderson et al., 2008), tamaño (Derek et al., 1977;Bleakley et al., 1994;Nover et al., 2002;Virtanen et al., 2003) y dispersión (Kaufman and Ile., 1971) de los precipitados obtenidos, por medio de la adición de reactivos orgánicos e inorgánicos o por la variación de los principales parámetros de producción.

El proceso de carbonatación presenta una limitante, la baja solubilidad del Ca(OH)<sub>2</sub> en agua, kps = 1.6x10<sup>-7</sup> a 25 °C (Domingo et al., 2006), lo que se traduce en tiempos de proceso extremadamente largos, los cuales industrialmente comprenden entre 12 a 18 h (Casciani et al., 1966), repercutiendo directamente en el volumen final de los reactores de carbonatación, los que para mantener una velocidad de producción del orden de los 0,5 a 1,5 g/L minuto de CaCO<sub>3</sub>, deben poseer un volumen entre 69 y 76 m³ (Mathur, 2001). Lo discutido anteriormente trae como consecuencia que el capital inicial necesario para construir una planta industrial de producción de CaCO<sub>3</sub> precipitado, basado en el método de carbonatación, sea relativamente alto.

Con el objetivo de disminuir el tiempo de carbonatación y mejorar la eficiencia en la utilización del CO<sub>2</sub>, Kosin and Andrews, en el año 1989, (US patent 4888160), propusieron un proceso de carbonatación en continuo con recirculación de CO<sub>2</sub>, lo cual es una gran innovación en cuanto a la utilización de este gas. En esta misma senda, Spaepen en el año 1999, (EP 0936185 A1), planteó realizar un proceso continuo, basado en un conjunto de reactores conectados en serie, donde el Ca(OH)<sub>2</sub> progresivamente es transformado en CaCO<sub>3</sub>. Mientras que en el año 2002, Nover and Dillenburg, (US patentapplication 2002/0172636), propusieron un proceso de carbonatación continuo, el cual consiste en dos fases separadas conectadas en serie; destinadas a los procesos de cristalización y crecimiento de los precipitados de CaCO<sub>3</sub>, respectivamente.

En los últimos años los esfuerzos de investigación y desarrollo se han orientado hacia el aumento de la velocidad de reacción de la etapa de carbonatación. Los resultados de estos estudios

han demostrado que un aumento de la presión de  $CO_2$  mejora la transferencia de masa del  $CO_3^{-2}$  a la solución acuosa y aumenta la solubilidad del  $Ca(OH)_2$ . En este sentido, Mathur, en el año 2001, en un intento de mejorar la velocidad de carbonatación, identifica las reacciones limitantes y sus principales variables, y plantea que el aumento de presión de  $CO_2$  influirá positivamente sobre la velocidad del proceso.

Desde ese entonces, este proceso ha concentrado la atención del mundo científico, ya en el año 2004, aparece un trabajo que estudia la precipitación de CaCO<sub>3</sub> bajo presión de CO<sub>2</sub> (Domingo et. al., 2004), en él se concluye que tanto la velocidad de reacción, como la eficiencia de conversión del Ca(OH)<sub>2</sub> a CaCO<sub>3</sub> mejora en relación al proceso de carbonatación a presión atmosférica. En esta misma senda, en el año 2006, aparece un segundo trabajo de este mismo grupo de investigación, (Domingo et al., 2006), en el que se concluye que tanto el tiempo como la temperatura del proceso presentan una relación directa con el tamaño de los precipitados obtenidos, mientras que al parecer la presión de CO<sub>2</sub> no poseería ningún efecto sobre estas variables. En el año 2007, se publica un tercer estudio, en el que se concluye que utilizando presiones del orden de 55 bares de CO<sub>2</sub>, se obtienen valores de velocidad de producción de CaCO<sub>3</sub> cercanos a los 27 g/minutos con una eficiencia de conversión superior al 95%, (Montes-Hernández et. al., 2007).

Pero este proceso presenta una gran limitante, la alta pureza que deben poseer los minerales a utilizar, ≈ 94% CaCO<sub>3</sub> (Mathur, 2001), ya que al tratarse de un proceso que trabaja sobre la suspensión compuesta por los precipitados de Ca(OH)<sub>2</sub> (lechada de cal), las impurezas contenidas en los minerales de partida, pasarán a formar parte de carbonato de calcio precipitado.

### 2.2 Estado del arte a nivel nacional

En la actualidad en Chile no existe producción a nivel industrial de CaCO<sub>3</sub>micronizado (natural) ni precipitado (sintético), que utilice recursos minerales existentes en el país enfocada a satisfacer los requerimientos de la industria papelera y de manufactura de polímeros, pinturas y farmacopea (COCHILCO 2004). Esto se debe a que las tecnologías existentes de producción, requieren un alto grado de pureza del mineral de entrada (> 98 % de CaCO<sub>3</sub>) y en el caso del CaCO<sub>3</sub>micronizado, un alto grado de blancura (> 90 % DIN 53163), características que no poseen los recursos minerales explotados en nuestro país. Esto último, ha obligado a la única planta de

CaCO₃micronizado existente en Chile, perteneciente a la empresa OMYA y ubicada en la localidad de Yerbas Buenas (Región del Maule), a importar calizas desde Turquía (Aduana, 2010).

Existen dos trabajos en Chile que reportan estudios de la factibilidad para obtener CaCO<sub>3</sub> precipitado de purezas sobre 98 % y granulometrías comparables a los productos extranjeros (< 10 μm), utilizando minerales existentes en nuestro país. En 1998, Echegaray y Tosetti, utilizaron el método Sturge a nivel de laboratorio y evaluaron la factibilidad técnico económico de obtener CaCO<sub>3</sub> precipitado a partir de calizas existentes en la Región de Atacama. Los resultados demostraron que es teóricamente posible su producción con una pureza sobre un 98% CaCO<sub>3</sub> a un costo de 396 \$USD/tonelada. Sin embargo, como se mencionó anteriormente, el método Sturge sólo es utilizado en estudios de laboratorio ya que su uso a nivel industrial fue descontinuado alrededor del año 1900. Por otro lado, en el año 2000 la empresa Inversiones y Asesorías Bonanza Ltda., se adjudica un FONTEC, titulado "Estudio de innovación tecnológica para desarrollar el proceso para producir carbonato de calcio precipitado". En su informe final concluyeron que el CaCO<sub>3</sub> producido a escala piloto por el método de carbonatación cumple con las especificaciones comerciales, presentando una banda granulométrica que va desde los 0,1 a 7,4 µm y purezas superiores al 98% de CaCO<sub>3</sub> Sin embargo, en este proyecto se especifica que es necesario utilizar minerales de elevada pureza cercana al 95% de CaCO<sub>3</sub>, que corresponde a la materia prima tradicional para el método de carbonatación. Es más, ambos estudios coincidieron en que la calidad del producto obtenido dependía significativamente de la pureza del mineral de partida.

En Chilese encuentran patentados sólo dos procesos de producción de CaCO<sub>3</sub>, el primero (Rozas, 1996), consiste en la utilización de un solvente selectivo (xantato alcalino) que actúa sobre el calcio de la lechada, la que posteriormente es filtrada con el objetivo de recuperar la solución clara para carbonatarla y así precipitar el CaCO<sub>3</sub>. El segundo proceso (Yáñez, 1994), consiste en la implementación de un método de producción simultáneo de MgO y Carbonato de Calcio Precipitado (CCP) a partir de caliza dolomítica (dolomita) y cloruro de magnesio sólido, que comprende las siguientes etapas: (a) calcinar la caliza dolomítica para generar cal dolomítica, (b) disolver en agua y purificar mediante un proceso de extracción por solvente el cloruro de magnesio sólido (MgCl<sub>2</sub>) para reducir su contenido de Boro y (c) por último mezclar la cal dolomítica con la solución de cloruro de magnesio, esta mezcla se realiza en un reactor solubilizándose selectivamente el calcio y precipitando el magnesio, los cuales son separados mediante la utilización de filtros. La fracción soluble obtenida en la etapa de mezclado es sometida a un autilización de filtros. La fracción soluble obtenida en la etapa de mezclado es sometida a un autilización de filtros.

acondicionamiento del pH mediante la adición de hidróxido de amonio (NH<sub>4</sub>(OH)),tras lo cual se precipita el carbonato de calcio (CaCO<sub>3</sub>),con la adición de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>).

Además existen dos inscripciones de patentes que se encuentran en estado de abandono, la primera de ellas, (Saez and Urrutia, 1998), propone mezclar un mineral de CaCO<sub>3</sub> finamente molido (97% bajo 325 μm) con una solución de sal de amonio, la cual al ser calentada hasta el punto de ebullición, desprende vapores de agua, amoniaco y dióxido de carbono, quedando en solución ácido acético, acetato de calcio y amonio. De este modo, los vapores desprendidos son condensados para formar una solución de carbonato de amonio, que al ponerla en contacto con la solución de acetato de amonio, provocan la precipitación del CaCO<sub>3</sub>. Este método tiene la desventaja de necesitar una etapa preliminar de molienda fina, la cual demanda un costo económico elevado.

La segunda inscripción de patente, que se encuentra en igual estado, (Chainale, 1995), plantea un proceso para la fabricación continua de carbonato de calcio precipitado, que hace reaccionar la solución concentrada de hidróxido de calcio (Ca(OH)<sub>2</sub>) con dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), ambos dosificados, mezclando los reactantes mediante una bomba adecuada, para luego completar la reacción en un reactor cilíndrico. La principal desventaja del método propuesto es la baja solubilidad que presenta el hidróxido de calcio en agua lo que hace prolongar el tiempo de reaccion mas allá de lo conveniente, razón por la cual se requieren instalaciones de mayor volumen, generando un alto costo de inversión

En la actualidad en nuestro país, existen cinco patentes en proceso de tramitación, la primera de ellas (Ermann, 2003),propone producir carbonato de calcio precipitado, en el cual una suspensión acuosa de hidróxido de calcio es carbonatada con dióxido de carbono y triturada hasta lograr al menos 90% de conversión a carbonato de calcio el cual tiene al menos 90% de sólidos. La segunda (John, 2004) propone un procedimiento para la preparación de carbonato de calcio precipitado (PCC) laminar, que comprende las etapas de: proveer una suspensión de hidróxido de calcio, carbonatar dicha suspensión, y agregar al menos 1,25% de un fosfato condensado; para obtener carbonato de calcio precipitado de forma laminar. La tercera (Superka, 2004), propone un método que comprende la producción de carbonato de calcio precipitado molido y la aplicación de dicho carbonato a papel de grabado para inyección de tinta. La cuarta (Kaessberger and Pohl, 2006), propone un proceso para obtener carbonato de calcio precipitado para aplicaciones de

impresión con chorro de tinta, que comprende preparar una suspensión de hidróxido de sodio, filtrarla, agitarla y ajustar la temperatura, trasladarla a un reactor de carbonatación, donde la carbonatación se realiza con un flujo de gas menor a 30 L/minutos, a temperatura y presión estándar. La quinta (Hansen and Pdersen, 2008), propone un proceso para la producción de carbonato de calcio precipitado por carbonización de hidróxido de calcio, que comprende ejecutar en paralelo y en dos o más recipientes, los pasos de poner en contacto hidróxido de calcio con dióxido de carbono y agregar oxido de calcio, cal y/o hidróxido de calcio a un sistema reactor y el uso de este sistema reactor.

# 3. METODOLOGÍA DE INVESTIGACIÓN

## 3.1 Materiales y Equipos

Para la producción de carbonato de calcio precipitado a partir de minerales existentes en la Región de Atacama, se utilizó muestras mineral de carbonato de calcio colectadas en la mina "Rama" ubicada en la Sierra Fritis a 32 km al sur de Copiapó, muestras de mineral de carbonato de calcio colectadas en la mina "Jilguero" ubicada en el kilómetro 16 del Camino Internacional, Sector Teresita, Copiapó y muestras de calcina proporcionada por INACESA. En los estudios de calcinación, hidratación, purificación, carbonatación y lixiviación se utilizaron los siguientes equipos, instrumentos e insumos: horno eléctrico marca Nabertherm, modelo LH 120/14; reactor de 5 L de capacidad con agitador marca IKA EUROSTAR 50/60 Hz; planta pilo de ciclonado marca ERAL, modelo PLC 4/5; reactor de carbonatación de PVC de 1 L de capacidad; un reactor de lixiviación de 0,5 L de capacidad; pH metro marca HANNA, modelo HI 221; un medidor de índice de blancura, marca Minolta, modelo CR-14; gas CO<sub>2</sub> suministrado por INDURA y ácido cítrico p.a. y tiosulfato de sodio p.a.

## 3.1 Colecta y Preparación de Muestras

### 3.1.1 Colecta de muestras de mineral de carbonato de calcio

Fueron colectadas tres lotes de aproximadamente 500 kg de mineral de carbonato de calcio de diferentes sectores de la mina "Rama", denominados Lote N°1, Lote N°2 y Lote N°3 y dos lotes de aproximadamente 300 kg de mineral de carbonato de calcio de la mina "Jilguero", denominados, Lote N°4 y Lote N°5.

### 3.1.2 Preparación de muestras de mineral de carbonato de calcio

Los lotes colectados en ambas minas fueron reducidos de tamaño, en etapas sucesivas de chancado, en un Chancador de mandíbula 7"x 8" marca Denver y un chancador de rodillo 10"x6" marca Denver, hasta alcanzar una granulometría 100% bajo 12,7 mm. Posteriormente cada lote fue clasificado en un harnero de 6,35 mm y se separó la fracción -6,35 mm/+4,76 mm y la fracción < 4,76 mm para los estudios de calcinación. La fracción separada de cada lote fue homogenizada y

cuarteada hasta obtener muestras representativas para los estudios de calcinación y caracterización.

## 3.1.2 Preparación de muestras de calcina

La muestra de calcina proporcionada por INACESA fue homogeneizada y cuarteada hasta obtener muestras representativas para los estudios de hidratación.

## 3.1.3 Preparación de muestras para caracterización

Para cada lote fue seleccionada una muestras representativas de la fracción -6,35 mm/+4,76 mm; las muestras representativas fueron pulverizadas, en un pulverizador de anillo T250 con capacidad de 250 mL, marca Siebtechnik, hasta alcanzar un granulometría de 100% - mallas ASTM (149 micrómetros) y posteriormente homogenizadas y cuarteadas hasta obtener muestras representativas para análisis químico por fluorescencia de rayos x (FRX), difracción de rayos x (DRX) y gravedad específica.

#### 3.2 Estudios de Calcinación

Se realizaron estudios de calcinación, en el horno eléctrico marca Nabertherm, modelo LH 120/14, con los diferentes lotes de la mina "Rama" y de la mina "Jilguero" para determinar tiempo, temperatura y tamaño de partículas óptima para la calcinación (ver Figura 3.1). Inicialmente se realizaron ensayos manteniendo las muestras al interior de horno en la etapa de calentamiento y calcinación; posteriormente se ejecutaron ensayos manteniendo la muestra al interior del horno solo en la etapa de calcinación. Las variables analizadas en cada ensayo fue la eficiencia de conversión de CaCO<sub>3</sub> en CaO y el aspecto físico de la calcina producida por inspección visual. Las Tablas 3.1 a 3.6 muestran los rangos experimentales para la temperatura, tamaño de partícula, tiempos de calentamiento y calcinación.



Figura 3.1. Ensayos de calcinación en horno eléctrico, marca Nabertherm, modelo LH 120/14, para determinar temperatura, tiempo y granulométrica de calcinación óptima.

Tabla 3.1. Ensayos de calcinación Lote 1 y 3 para determinar el efecto de la temperatura con tamaño de partícula y tiempo de calentamiento y calcinación constante.

		Tiempo	Tiempo	
Temperatura (°C)	Tamaño de Partículas	Calentamiento	Calcinación	
		(minutos)	(minutos)	
850	C 35 mm// 4 7C mm/			
900		240	60	
950	-6,35 mm/+4,76 mm		60	
1150				

Tabla 3.2. Ensayos de calcinación Lote 4 para determinar el efecto del tiempo y temperatura de calcinación con tamaño de partículas y tiempo de calentamiento constante

Temperatura (°C)	Tamaño de Partículas	Tiempo Calentamiento (minutos)	Tiempo Calcinación (minutos)
950	-6,35 mm/+4,76 mm	240	60
1150	-6,35 mm/+4,76 mm	240	60
1130	-0,55 11111/ +4,76 111111	240	180

Tabla 3.3. Ensayos de calcinación Lote 5 para determinar el efecto del tiempo de calcinación y calentamiento con tamaño de partícula y tiempo de calcinación constante.

		Tiempo	Tiempo		
Temperatura (°C)	Tamaño de Partículas	Calentamiento	Calcinación		
		(minutos)	(minutos)		
		0	60		
			60		
950	-6,35 mm/+4,76 mm	-6,35 mm/+4,76 mm	-6,35 mm/+4,76 mm	190	90
			180	120	
			150		

Tabla 3.4. Ensayos de calcinación Lote 1 para determinar el efecto del tiempo de calcinación con tamaño de partículas constante, temperatura y tiempo de calentamiento variable.

		Tiempo	Tiempo
Temperatura (°C)	Tamaño de Partículas	Calentamiento	Calcinación
		(minutos)	(minutos)
			10
		o	15
		0	20
900	-6,35 mm/+4,76 mm		30
900		180	0
			10
			20
			30
		0	60
		U	90
950	-6,35 mm/+4,76 mm		60
330	-0,55 mm/+4,76 mm	100	90
		180	120
			150

Tabla 3.5. Ensayos de calcinación Lote 3 para determinar el efecto del tiempo de calcinación con tamaño de partículas constante, temperatura y tiempo de calentamiento variable.

		Tiempo	Tiempo
Temperatura (°C)	Tamaño de Partículas	Calentamiento	Calcinación
		(minutos)	(minutos)
			10
	-6,35 mm/+4,76 mm	0	15
			20
900			30
300			0
		180	10
		180	20
			30

Tabla 3.6. Ensayos de calcinación Lote N°1 para determinar el efecto del tamaño de partículas, tiempo de calentamiento y calcinación a temperatura de calcinación constante.

Temperatura (°C)	Tamaño de Partículas	Tiempo Calentamiento (minutos)	Tiempo Calcinación (minutos)				
		0	60				
,		U	90				
950	-6,35 mm/+4,76 mm		60				
930		180	90				
			120				
			150				
	-4,76 mm	0	60				
		U	90				
950			60				
930		180	90				
		180	120				
			150				

### 3.3 Estudios de Hidratación

La eficiencia de conversión de CaO a Ca(OH)<sub>2</sub>, depende de la temperatura, hidratación, porcentaje de sólidos en masa, velocidad de agitación y tiempo de hidratación. Se estudió el efecto del porcentaje de sólidos y velocidad de agitación; la temperatura de hidratación se mantuvo en el rango alcanzado por la propia reacción de hidratación y el tiempo de hidratación hasta alcanzar temperatura y pH constante. Las pruebas de hidratación se realizaron un reactor de 5 L de capacidad mezclado con agitador marca IKA EUROSTAR 50/60 Hz, Figura 3.2.





Figura 3.2. Ensayos de hidratación en reactor de 5 L de capacidad mezclado con agitador marca IKA EUROSTAR 50/60 Hz, para el determinar efecto del porcentaje de sólidos, velocidad de agitación y tiempo de hidratación sobre la eficiencia de hidratación.

<u>Efecto del porcentaje de sólido en masa</u>: Se realizaron pruebas de hidratación de CaO con porcentajes de sólidos en masa de 10%, 15%, 20% y 30%, utilizando velocidad de agitación de 1084 rpm y tiempo de hidratación 20 minutos.

<u>Efecto de la velocidad de agitación</u>: Se realizaron pruebas de hidratación de CaO con velocidades de agitación 800, 1084, 1484 y 1825 rpm, utilizando porcentajes de sólido de 20% y tiempo de hidratación de 20 minutos.

## 3.4 Estudios de Purificación

Para el proceso de carbonatación a alta presión es necesario que la suspensión de precipitados de Ca(OH)<sub>2</sub> se encuentre exenta de impurezas, tales como, partículas de CaCO<sub>3</sub> parcialmente calcinadas, CaO no reaccionadas y minerales insolubles, principalmente Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SiO<sub>2</sub>presente en los minerales de la Región de Atacama. La purificación de la suspensión Ca(OH)<sub>2</sub> se realizó removiendo las impurezas de mayor tamaño mediante harneado y las partículas finas de minerales insolubles en un sistema de clasificación modelo PCL 4/5 marca ERAL, el cual cuenta con dos Hidrociclones, un alimentador y una bomba para la recirculación, Figura 3.3.



Figura 3.3. Ensayos de purificación ensistema de clasificación modelo PCL 4/5 marca ERAL, para determinar el efecto del porcentaje de sólidos y presión de alimentación sobre la eficiencia de clasificación.

La purificación en hidrociclones se basa en la diferencia de tamaño que presentan los precipitados de  $Ca(OH)_2$ ,3 a 11  $\mu$ m con respecto a las partículas de  $CaCO_3$  parcialmente calcinadas, CaO no reaccionadas y minerales insolubles de mayor tamaño superior a 100  $\mu$ m. En la etapa de purificación en hidrociclones se estudió el efecto de la presión y el porcentaje de sólido en la alimentación. La eficiencia de la purificación se evaluó analizando el nivel de impurezas en el flujo de rebalse del hidrociclón.

<u>Efecto de la presión de alimentación</u>: Se realizaron ensayos variando la presión de alimentación al hidrociclón en 5 y 9 psi, manteniendo constante el porcentaje de sólidos en 10 % y diámetro del ápex 7 mm.

<u>Efecto del porcentaje de sólidos</u>: Se realizaron ensayos variando el porcentaje de sólidos en 5, 10 y 20%, manteniendo constante la presión de alimentación en 9 psi y el diámetro del ápex en 7 mm.

Efecto del diámetro del ápex: Se realizaron ensayos variando el diámetro del ápex en 7 y 12 mm, manteniendo constante la presión de alimentación en 9 psi y el porcentaje de sólidos en 10%.

#### 3.5 Estudios de carbonatación

Las pruebas se realizaron en un reactor de acero PVC, el cual tiene un volumen de 1 L y máxima presión nominal de trabajo de 15 bar. El reactor conectado a un balón de CO<sub>2</sub>, dispone de un manómetro, una válvula relief, regulador de presión y flujómetro, Figura 3.4.





Figura 3.4. Ensayos de carbonatación en reactor de carbonatación de 1 L de capacidad para determinar efecto de porcentaje de sólidos, presión y tiempo de carbonatación sobre eficiencia de conversión de  $Ca(OH)_2$  en  $CaCO_3$  precipitado.

Estudio del efecto de la presión: Se realizaron pruebas de carbonatación con tiempo de 120 minutos, utilizando presiones de 3, 5, 7 y 9 bar absolutos de CO<sub>2</sub>, a temperatura ambiente y el porcentaje de sólidos de la suspensión 2% de Ca(OH)<sub>2</sub>.

Estudio del efecto del tiempo: Se realizaron pruebas de carbonatación con tiempo 120, 240, 360 y 480 minutos, utilizando 3 bar de presión de CO<sub>2</sub> y porcentaje de sólidos 2% de Ca(OH)<sub>2</sub>.

<u>Estudio del efecto del porcentaje de sólido</u>: Se realizarán pruebas de carbonatación con porcentaje de solidos de 2, 5 y 7 %, 9 bar de presión deCO<sub>2</sub> y tiempo de carbonatación de 120 minutos.

#### 3.6 Estudios de eliminación de hierro

Se realizaron ensayos, en un reactor de vidrio de 0,5 L de capacidad con agitación magnética, para la eliminación de hierro mediante lixiviación, Figura 3.5. Se efectuaron dos tipos de ensayos; ensayos de lixiviación con ácido cítrico (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O) y ensayos de lixiviación con ácido cítrico y tiosulfato de sodio (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O). Se realizaron ensayos adicionando concentraciones variables de ácido cítrico y tiosulfato a la pulpa que contiene los precipitados de CaCO<sub>3</sub> contaminado con hierro; el pH inicial de la pulpa varió entre 5,5 y 7,2 y el porcentaje de sólidos entre 2 y 7%.

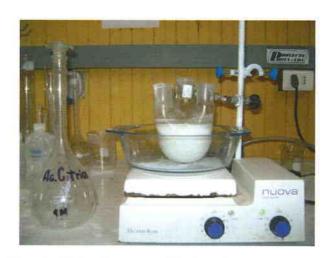


Figura 3.5. Ensayos de lixiviación para la eliminación de hierro en reactor 0,5 L de capacidad.

#### 4. RESULTADOS

### 4.1 Caracterización Mineral de Carbonato de Calcio

La Tabla 4.1 muestra los resultados de la caracterización química mediante fluorescencia de rayos X realizadas a las muestras colectadas en la Mina "Rama", Lote N°1, N°2 y N°3 y en la Mina "Jilguero", Lote N°4 y N°5. En la tabla se observa que los principales elementos que contaminan las muestras son sílice, aluminio, hierro, magnesio y azufre.

Tabla 4.1Análisis de fluorescencia de rayos x, FRX, de las muestras colectadas en la Mina "Rama", Lotes N°1, N°2 y N°3, y de las muestras colectadas en la Mina "Jilguero" de INACESA, Lotes N°4 y N°5.

Elementos	Composición Química (%)					
	Lote N°1	Lote N°2	Lote N°3	Lote N°4	Lote N°5	
0	46,88	47,49	46,48	47,57	47,59	
Ca	39,77	38,89	39,15	38,38	39,17	
Si	0,52	0,55	1,81	0,85	0,40	
Fe	0,31	0,36	0,81	0,66	0,79	
S	0,20	0,05	0,04	0,31	0,06	
Al	0,18	0,15	0,45	0,28	0,11	
Na	0,05	0,14	0,11	0,25	0,04	
Mg	0,81	0,59	0,47	0,13	0,07	
Cl	0,02	0,04	0,14	0,10	0,02	
Mn	0,08	0,03	0,03	0,10	0,11	
K	0,03	0,09	0,09	0,07	0,05	
Ti	0,01	0,01	0,04	0,02	0,01	
P	0,02	0,02	0,06	0,03	0,01	
С	10,93	10,71	10,28	11,05	11,51	
Н	0,01	0,01	0,02	0,07	0,02	

En la Tabla 4.2 se presentan los resultados de los análisis de difracción de rayos X realizadas a las muestras colectadas en la Mina "Rama", Lote N°1, N°2 y N°3 y en la Mina "Jilguero", Lote N°4 y N°5. En la tabla no se observa la presencia de especies mineralógicas que contengan hierro esto probablemente se debe a que su concentración es inferior a 1%, dicho valor coincide con el límite de detección del equipo.

Tabla 4.2. Análisis de difracción de rayos x, DRX, de las muestras colectadas en la Mina "Rama", Lotes N°1, N°2 y N°3, y de las muestras colectadas en la Mina "Jilguero" de INACESA, Lotes N°4 y N°5.

	LOTE				
Nombre/Fórmula	N°1	N°2	N°3	N°4	N°5
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Calcita/CaCO <sub>3</sub>	98,92	99,53	98,14	94,22	96,73
Dolomita/ CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,69				
Moscovita-1T/KAl <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> AlO <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	0,39	0,20			Language.
Hematita/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0,27			
Dickita (arcilla)/Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>			0,59		S-PARKS
Moscovita- 3T/(K,Na)(Al,Mg,Fe) <sub>2</sub> (Si <sub>3.1</sub> Al <sub>0.9</sub> )O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>		: <del>2701374</del>	1,27		-
Yeso/CaSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O		( <del>2) (2) (2) (2)</del>	gener:	2,95	3,27
Cuarzo/SiO <sub>2</sub>			****	2,83	0,00

#### 4.2 Estudios de Calcinación

En la Figura 4.1, 4.2 y 4.3 se presentan los resultados de los ensayos de calcinación efectuados con el Lote N° 1 y N°3 para determinar el efecto de la temperatura sobre el grado de conversión CaCO<sub>3</sub> en CaO, el color y grado de hidratado de la calcina producida. Los ensayos fueron realizados con tiempo de calentamiento del horno de 240 minutos, tiempo de calcinación 60 min y tamaño de las partículas calcinadas -6,35 mm/ +4,76 mm. En la Figura 4.1 se observa que un aumento en la temperatura de calcinación incrementa el grado de conversión de CaCO<sub>3</sub> en CaO y en las Figuras 4.2 y 4.3 se aprecia que a mayor temperatura se intensifica el color beige de la calcina y de los precipitados de Ca(OH)<sub>2</sub> producidos. En la Figura 4.3 también se observa que a 850°C no todas las partículas logran hidratarse.



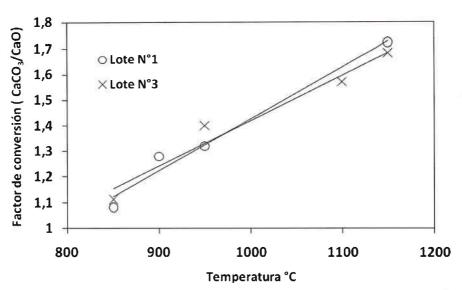


Figura 4.1 Ensayos de calcinación Lote N°1 y N°3 para determinar el efecto de la temperatura sobre el grado de conversión  $CaCO_3$  en CaO. Tiempo de calentamiento de horno 240 minutos, tiempo de calcinación 60 min y tamaño de las partículas calcinadas -6,35 mm/ +4,76 mm.



Figura 4.2. Calcina producida con muestra del Lote N°1 y N°3 a diferentes temperaturas de calcinación.



Figura 4.3. Calcina producida con muestra del Lote N°1 y N°3 hidratada.

En la Tabla 4.3 se presentan los resultados de los ensayos realizados para determinar el efecto del tiempo y temperatura de calcinación; los ensayos fueron realizados con muestras del Lote N°4 proveniente de la mina Jilguero, INACESA. El tiempo de calentamiento de la muestra al interior del horno fue 240 minutos y la granulometría -6,35 mm/4,76 mm. En la tabla se observa que un aumento en la temperatura de calcinación de 950 °C a 1200 °C y un incremento en el tiempo de calcinación de 60 minutosa 360 minutos, acrecienta el grado de conversión de CaCO<sub>3</sub>/CaO. La Figura 4.4(a) muestra que la calcina producida con temperatura de calcinación de 950 °C y tiempo de calcinación de 60 minutos tiene una alta proporción de partículas beige y la producida con temperatura de calcinación de 1200 °C y tiempo de calcinación de 180 minutos tiene una alta proporción de partículas color gris. La Figura 4.4 (b) muestra que los productos de hidratación son de color beige, a 950°C, y gris, a 1200°C.

Tabla 4.3. Ensayos de calcinación Lote N°4 para determinar el efecto del tiempo y temperatura de calcinación con tamaño de partículas y tiempo de calentamiento constante.

Temperatura (°C)	Tamaño de Partículas (mm)	Tiempo Calentamiento (minutos)	Tiempo Calcinación (minutos)	Factor de Conversión (CaCO <sub>3</sub> /CaO)
950	-6,35 /+4,76	240	60	1,47
1200	-6,35/+4,76	240	180	1,73



Figura 4.4. Productos de la calcinación e hidratación de la muestra del Lote N°4 proveniente mina Jilguero, INACESA.

En las Figuras 4.5 y 4.6 se presentan los resultados de los ensayos de calcinación efectuados con el Lote N°5, muestra de la mina Jilguero se INACESA, para determinar el efecto del tiempo de calcinación sobre el grado de conversión CaCO<sub>3</sub> en CaO, el color y grado de hidratación

de la calcina producida. Los ensayos fueron realizados con tiempo de calentamiento del horno de 180 minutos, temperatura de calcinación 950°C y tamaño de las partículas calcinadas -6,35 mm/+4,76 mm. En la Figura 4.5 se observa que un aumento en el tiempo de calcinación disminuye el grado de conversión de CaCO<sub>3</sub> en CaO, esto probablemente se deba a un incremento en la masa de partículas parcialmente calcinadas; en las Figuras 4.6 se aprecia que a mayor temperatura se intensifica el color beige de la calcina y de los precipitados de Ca(OH)<sub>2</sub> producidos.

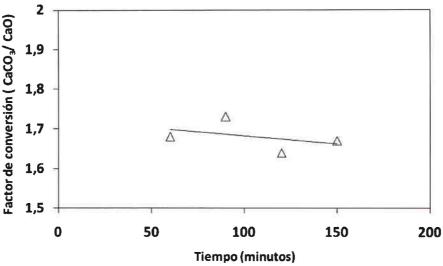


Figura 4.5. Ensayos de calcinación Lote N°5, mina Jilguero INACESA, para determinar el efecto del tiempo de calcinación con tamaño de partículas, temperatura de calcinación y tiempo de calentamiento constante, -6,35mm /+4,76 mm, 950°C y 180 minutos, respectivamente.



Figura 4.6. Productos de la calcinación e hidratación de la muestra del Lote N°5 proveniente mina Jilguero, INACESA.

En la Figuras 4.7, 4.8 y 4.9 se presentan los resultados de los ensayos de calcinación efectuados con el Lote N°1, muestra de la mina Rama, para determinar el efecto del tamaño de

partícula y tiempo de calcinación sobre el grado de conversión CaCO<sub>3</sub> en CaO, el color y grado de hidratación de la calcina producida. Los ensayos fueron realizados sin calentamiento y con tiempo de calentamiento del horno de 180 minutos de las muestras y temperatura de calcinación 950°C. En la Figura 4.7 se observa que una disminución en el tamaño de partículas de -6,35/+4,76 mm a <4,76 mm y un aumento en el tiempo de calcinación no modifican significativamente el factor de conversión de CaCO<sub>3</sub>/CaO, dicho factor varía entre 1,55 y 1,67; en las Figuras 4.6 se aprecia que a menor tamaño de partículas se intensifica el color beige de la calcina y de los precipitados de Ca(OH)<sub>2</sub> producidos.

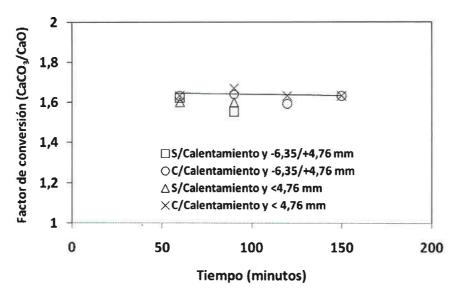


Figura 4.7. Ensayos de calcinación Lote N°1, mina Rama, para determinar el efecto del tamaño de partícula y tiempo de calcinación; temperatura de calcinación 950 °C y tiempo de calentamiento 180 minutos.

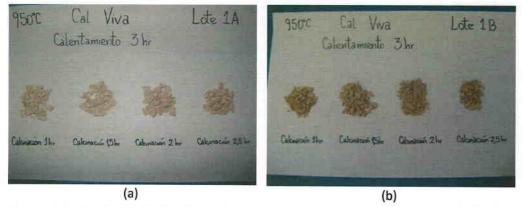


Figura 4.9. Producto de la calcinación muestra Lote N° 1, efecto del tamaño de partícula (a) -6,35/+4,76 mm y (b) < 4,76 mm.



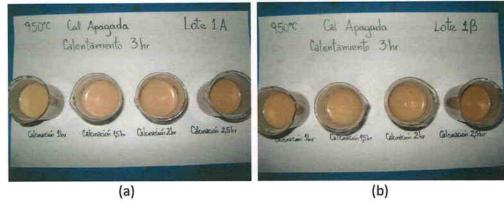


Figura 4.9. Producto de la hidratación muestra Lote N° 1, efecto del tamaño de partícula (a) -6.35/+4,76 mm y (b) < 4,76 mm.

Las Figuras 4.10, 4.11 y 4.12 presentan los resultados de los ensayos de calcinación realizados con muestras del Lote N°1, mina Rama, para analizar el efecto del tiempo calentamiento y tiempo de calcinación. Los ensayos fueron ejecutados a temperaturas de calcinación de 900 °C y 950 °C con y sin calentamiento de la muestra al interior del horno. En la Figura 4.10 se observa que a 900 °C un aumento en el tiempo de calcinación acrecienta grado de conversión de CaCO<sub>3</sub>/CaO y a 950 °C el grado de conversión de CaCO<sub>3</sub>/CaO no varía significativamente. A 900 °C el máximo de grado de conversión de CaCO<sub>3</sub>/CaO sin calentamiento de la muestra y 30 minutos de calcinación es 1,4 y a 950 °C dicho valor es mayor 1,63; teóricamente el máximo grado de conversión de CaCO<sub>3</sub>/CaO es 1,78; dicho valor es calculado considerando que el 100% del CaCO<sub>3</sub> puro se transforma en CaO. En la Figura 4.11 se muestra una fotografía de las calcinas obtenidas y se observa que un aumentó en la temperatura intensifica el color beige de la calcina producida; a 900 °C, con cero tiempo de calentamiento y tiempos de calcinación entre 30 y 60 minutos se obtiene una calcina más clara. La Figura 4.12 muestra los productos de la hidratación a ambas temperaturas, observándose que a 900 °C la pulpa tiene un color lechoso y a 950 °C un color beige.

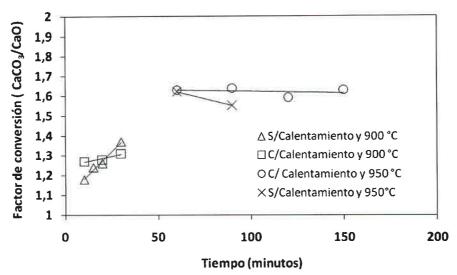


Figura 4.10. Ensayos de calcinación con muestra del Lote N° 1, mina Rama, efecto del tiempo calentamiento y tiempo de calcinación.

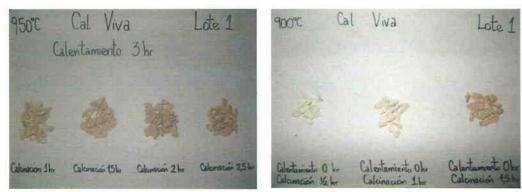


Figura 4.11. Productos de la calcinación, Lote N°1 mina Rama, obtenidos con temperaturas de calcinación de 900°C y 950°C con y sin calentamiento de la muestra.



Figura 4.12. Productos de la hidratación, Lote N°1 mina Rama, obtenidos con temperaturas de calcinación de 900°C y 950°C con y sin calentamiento de la muestra.

La Figura 4.13 presenta los resultados de los ensayos de calcinación realizados con muestras del Lote N°3, mina Rama, para analizar el efecto del tiempo calentamiento y tiempo de calcinación. Los ensayos fueron ejecutados a temperaturas de calcinación de 900 °C con y sin calentamiento de la muestra al interior del horno. En la figura se observa que sin calentamiento el Factor de conversión CaCO<sub>3</sub>/CaO es menor que con calentamiento y que un aumento en el tiempo de calcinación acrecienta la conversión de CaCO<sub>3</sub>/CaO.

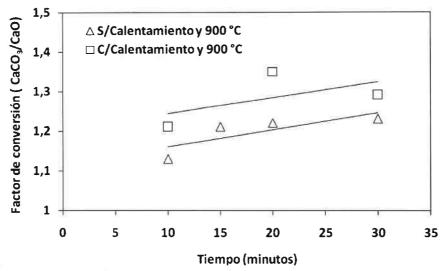


Figura 4.13. Ensayos de calcinación con muestra del Lote N° 3, mina Rama, efecto del tiempo calentamiento y tiempo de calcinación.

#### 4.3 Estudios de Hidratación

En las Figuras 4.14 y 4.15 se presentan los resultados de los ensayos realizados para determinar el efecto del porcentaje de sólidos y tiempo de hidratación sobre la temperatura de hidratación, pH y tamaño de los precipitados producidos; los ensayos fueron realizados con una velocidad de agitación de 1084 rpm y con muestras de CaO (cal viva) producida por INACESA a partir de mineral de CaCO<sub>3</sub> de la mina Jilguero. En la Figura 4.14 se observa que un incremento en el porcentaje de sólidos y tiempo de hidratación aumenta la temperatura de hidratación; para los diferentes porcentaje de sólidos ensayados la temperatura alcanza un valor máximo a los 5 minutos de hidratación, tiempo a partir del cual permanece constante; la máxima temperatura de hidratación, aproximadamente 90 °C, se alcanzó con porcentajes de sólidos de 30%, sin embargo, con este valor de porcentaje de sólidos la pulpa de cal hidratada se torna viscosa y el pH no se

mantiene constante, decrece cuando se incrementa el tiempo de hidratación; este efecto no se observó con porcentajes de sólidos de 10%, 15% y 20% (ver Figura 4.15).

En las Figuras 4.16 y 4.17 se presentan los resultados de los ensayos realizados para determinar el efecto de la velocidad de agitación sobrela temperatura de hidratación y pH, respectivamente; los ensayos fueron realizados con porcentaje de sólidos de 20%. En las figuras se observa que la temperatura de hidratación y el pH no son influenciados significativamente cuando aumenta la velocidad de agitación.

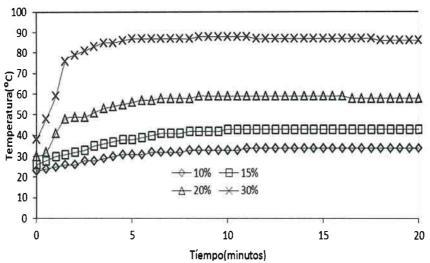


Figura 4.14. Efecto del porcentaje de sólidos y tiempo de hidratación sobre la temperatura de hidratación; ensayos realizados con una velocidad de agitación de 1084 rpm y con muestra CaO (cal viva) producida por INACESA.

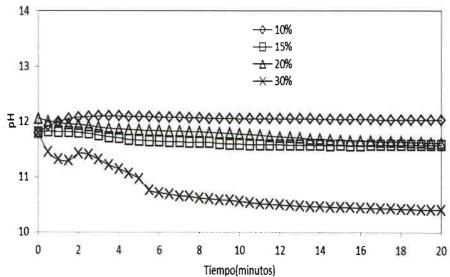


Figura 4.15. Efecto del porcentaje de sólidos y tiempo de hidratación sobre el pH; ensayos realizados con una velocidad de agitación de 1084 rpm y con muestra de CaO (cal viva) producida por INACESA.

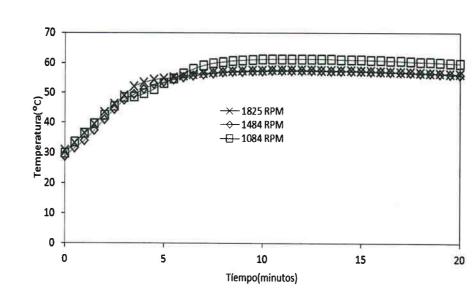


Figura 4.16. Efecto de la velocidad de agitación y tiempo de hidratación sobre la teperatura de hidratación; ensayos realizados con un porcentaje de sólidos de 20% y con muestra de CaO (cal viva) producida por INACESA.

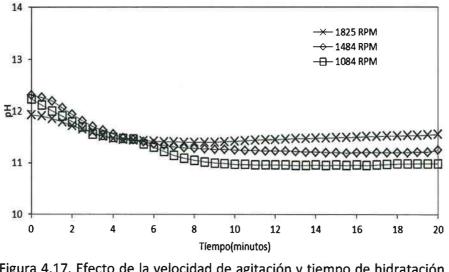


Figura 4.17. Efecto de la velocidad de agitación y tiempo de hidratación sobre el pH; ensayos realizados con un porcentaje de sólidos de 20% y con muestra de CaO (cal viva) producida por INACESA.

En la Figura 4.18 se muestra el efecto del porcentaje de sólidos sobre la distribución de tamaño de partículas en el producto de la hidratación. En la figura se observa que un aumento en el porcentaje de sólidos produce una distribución de partículas mas finas, con 20% de sólidos el 90% de las partículas tienen un tamaño inferior a 90 micrones y con 10% de sólidos el 90% de las partículas tienen un tamaño inferior a 900 micrones.

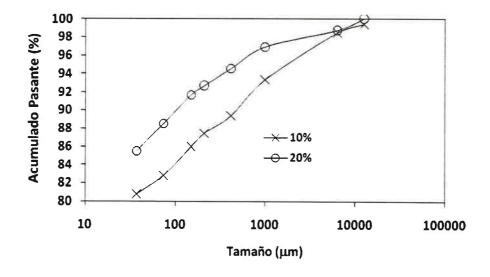


Figura 4.18. Efecto del porcentaje de sólidos sobre la distribución de tamaño de partículas de los productos de la hidratación; ensayos realizados con un porcentaje de sólidos de 20%, velocidad de agitación 1084 rmp y con muestra de CaO (cal viva) producida por INACESA.

#### 4.4 Estudios de Purificación en Hidrociclón

La Figuras 4.19 presenta los resultados de los ensayos realizados para determinar los valores de la variables de operación del hidrociclón, presión de alimentación versus flujos de alimentación, que permite remover las impurezas de mayor tamaño de la pulpa que contiene los precipitados de Ca(OH)<sub>2</sub>. En la figura se observa que cuando la presión de alimentación es inferior a 2,4 psi la alimentación pasa directamente a la descarga. Estos ensayos demuestran que se debe trabajar con presión de alimentación mayor 2,4 psi.

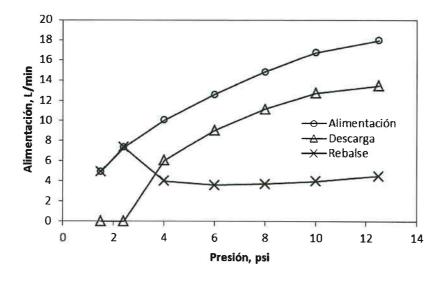


Figura 4.19. Presión de alimentación versus Flujo de alimentación.

En la Tabla 4.4 se presentan los resultados de los ensayos realizados para determinar el efecto del tamaño del hidrociclón y presión de alimentación sobre el tamaño de corte, d<sub>90</sub> y d<sub>50</sub>. En la tabla se observa que un aumento en la presión de alimentación disminuye el tamaño de corte y un incremento en el diámetro del ápex aumenta el tamaño de corte.

Tabla 4.4. Efecto del tamaño del hidrociclón y presión de alimentación sobre tamaño de corte.

Tamaño	Diámetro	Presión	d	4	
hidrociclón	Ápex	Alimentación	d <sub>50</sub>	d <sub>90</sub>	
(mm)	(mm)	(psi)	(μm)	(µm)	
50	12	9,5	10,16	29,17	
50	12	3,5	11,59	31,59	
40	7	9,0	7,40	21,02	
40	7	5,0	9,66	32,85	

Los resultados presentados en la Tabla 4.4 demuestran que para disminuir el tamaño de corte, es decir concentrar las impurezas en la descarga y los precipitados de micrométricos de Ca(OH)<sub>2</sub> en el rebalse, es necesario trabajar con el hidrociclón de 40 mm, ápex de 7 mm y presión de alimentación de 9 psi.

En la Figura 4.20 se presentan los resultados de los ensayos realizados para determinar el efecto del porcentaje de sólidos sobre el tamaño de corte. En la figura se observa que un incremento en el porcentaje se sólidos aumenta el tamaño de corte, por lo tanto, para concentrar las impurezas en la descarga se debe alimentar el hidrociclón con 5% de sólidos.

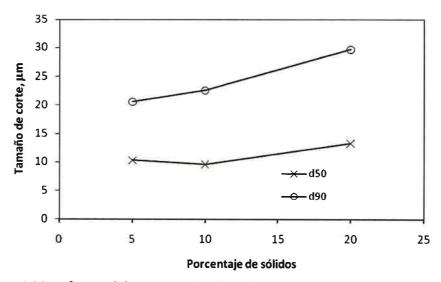


Figura 4.20. Efecto del porcentaje de sólidos sobre el tamaño de corte, Hidrociclón 40 mm.

La Tabla 4.5 compara el análisis de fluorescencia de rayos x de la muestra de mineral de carbonato de calcio colectada en la Mina Jilguero, Lote N°4, con los productos de cada una de las tres etapas de purificación realizados en hidrociclón, bajo las siguientes condiciones experimentales: porcentaje de sólidos en la alimentación al hidrociclón 5%, presión de alimentación 9 psi y flujo de alimentación de 16 L/minutos. En la tabla se observa que el contenido de hierro, sílice y aluminio disminuye después de la purificación y el contenido de calcio, magnesio e hidrógeno se incrementa; el contenido de hierro y silicio disminuye aproximadamente en 50%.

Tabla 4.5 Análisis de fluorescencia de rayos x de la muestra de mineral de carbonato de calcio colectada en la Mina Jilguero, Lote N°4 y de los productos de cada una de las tres etapas de purificación realizadas en hidrociclón

Composi			ión Química (%)		
Liementos	Lote N°4	Rebalse N° 1	Rebalse N°2	Rebalse N°3	
	INACESA	Hidrociclón	Hidrociclón	Hidrociclón	
0	47,57	39,56	44,95	47,21	
Ca	38,38	52,57	46,25	43,33	
Si	0,85	0,49	0,31	0,38	
Fe	0,66	0,34	0,29	0,24	
S	0,31	0,18	0,18	0,24	
Al	0,28	0,11	0,09	0,10	
Na	0,25	0,02	0,01	0,02	
Mg	0,13	0,19	0,26	0,39	
Cl	0,10	0,04	0,04	0,05	
Mn	0,10	0,12	0,12	0,10	
K	0,07	0,01	nd	0,00	
Ti	0,02	0,01	0,01	nd	
Р	0,03	0,01	0,01	0,01	
С	11,05	6,15	6,29	6,44	
Н	0,07	0,15	1,09	1,44	

En la Tabla 4.6 muestra los análisis de difracción de rayos x la muestra de mineral de carbonato de calcio colectada en la mina Jilguero, Lote N°4, y la de cada uno de los productos de las tres etapas de purificación en hidrociclón. En la tabla se observa que los productos de la purificación en hidrociclón contienen principalmente precipitados de Ca(OH)<sub>2</sub> y que su concentración disminuye a medida que aumenta el número de etapas de purificación esto probablemente se debe a que una fracción de éstos reaccionan con el CO<sub>2</sub> atmosférico y forma precipitados de CaCO<sub>3</sub>.

Tabla 4.6 Análisis de difracción de rayos x de la muestra de mineral de carbonato de calcio colectada en la Mina Jilguero, Lote N°4 y de los productos de cada una de las tres etapas de purificación realizados en hidrociclón.

	Lote N°4	Rebalse N° 1	Rebalse N°2	Rebalse N° 3
Nombre/Fórmula	INACESA	Hidrociclón	Hidrociclón	Hidrociclón
	(%)	(%)	(%)	(%)
Calcita/CaCO <sub>3</sub>	94,22	4,49	6,21	11,83
Portlandita/Ca(OH) <sub>2</sub>	######################################	93,12	91,39	86,32
Laumontita (zeolita)/CaAl <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>12</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>		2,39	2,40	1,85
Yeso/CaSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	2,95		*****	
Cuarzo/SiO <sub>2</sub>	2,83			

Las Tablas 4.7 y 4.8 compara el análisis de fluorescencia de rayos x de la muestra de mineral de carbonato de calcio colectada en la Mina RAMA, Lote N°1 y N°3, con el producto de la etapa N°1 y N°3 de purificación en hidrociclón, realizado bajo las siguientes condiciones experimentales: porcentaje de sólidos en la alimentación al hidrociclón 5%, presión de alimentación 9 psi y flujo de alimentación de 16 L/minutos. En las tablas se observa que el contenido de hierro, sílice y aluminio disminuye después de la purificación y el contenido de calcio, magnesio e hidrogeno se incrementa; el contenido de hierro y silicio disminuye aproximadamente en 50% en la tercera etapa de purificación en hidrociclón.

Tabla 4.7 Análisis de fluorescencia de rayos x de la muestra de mineral de carbonato de calcio colectada en la Mina RAMA, Lote N°1 y del producto de la etapa N°1 y N°3 de purificación en hidrociclón.

Elementos	Com	posición Quími	ca (%)
Elementos	Lote N°1	Rebalse N°1	Rebalse N°3
0	46,88	44,19	41,39
Ca	39,77	42,99	49,63
Si	0,52	0,79	0,17
Fe	0,31	0,15	0,10
S	0,20	0,26	0,07
ΑĬ	0,18	0,05	0,03
Na	0,05	0,13	0,01
Mg	0,81	2,49	0,79
Cl	0,02	0,12	0,02
Mn	0,08	0,12	0,07
К	0,03	0,01	0,00
Ti	0,01	0,01	ND
Р	0,02	ND	ND
С	10,93	8,39	7,65
Н	0,01	0,28	0,04

Tabla 4.8 Análisis de fluorescencia de rayos x de la muestra de mineral de carbonato de calcio colectada en la Mina RAMA, Lote N°3 y del producto de la etapa N°1 y N°3 de purificación en hidrociclón.

Flomontos	Composición Química (%)			
Elementos	Lote N°3	Rebalse N°1	Rebalse N°3	
0	46,48	43,94	46,26	
Ca	39,15	43,30	39,33	
Si	1,81	1,23	0,78	
Fe	0,81	0,83	0,34	
S	0,04	0,22	0,40	
Al	0,45	0,26	0,07	
Na	0,11	0,05	0,04	
Mg	0,47	1,39	3,29	
Cl	0,14	0,06	0,08	
Mn	0,03	0,09	0,12	
K	0,09	0,07	0,02	
Ti	0,04	0,02	nd	
P	0,06	0,02	0,00	
С	10,28	8,32	8,83	
Н	0,02	0,15	0,39	

En las Tablas 4.9 y 4.10 muestra los análisis de difracción de rayos x la muestra de mineral de carbonato de calcio colectada en la mina RAMA, Lote N°1 y N°3, y de los productos de la etapa N°1 y N°3 de purificación en hidrociclón. En la tabla se observa, de manera análoga a los resultados obtenidos con la muestra de la mina Jilguero, que los productos de la purificación en hidrociclón contienen principalmente precipitados de Ca(OH)<sub>2</sub>.

Tabla 4.9 Análisis de difracción de rayos x de la muestra de mineral de carbonato de calcio colectada en la Mina RAMA, Lote N°1 y de los productos de las etapas N°1 y N°3 de purificación en hidrociclón.

	Lote N°1	Rebalse N°1	Rebalse N°3
Nombre/Fórmula	RAMA	Hidrociclón	Hidrociclón
	(%)	(%)	(%)
Calcita/CaCO <sub>3</sub>	98,92	28,19	34,15
Portlandita/Ca(OH) <sub>2</sub>	(	70,18	60,09
Dickita/ Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>	N <del>aman</del> a.		5,76
Dolomita/ CaMg(CO3)2	0,69		
Moscovita-1T/ KAl2Si3AlO10(OH)2	0,39	1,63	

Tabla 4.10 Análisis de difracción de rayos x de la muestra de mineral de carbonato de calcio colectada en la Mina RAMA, Lote N°3 y de los productos de las etapas N°1 y N°3 de purificación en hidrociclón.

ac parmeacion en marocicion.	LOTE N°3	Rebalse N°1	Rebalse N°3
Nombre/Fórmula	RAMA	Hidrociclón	Hidrociclón
	(%)	(%)	(%)
Calcita/CaCO <sub>3</sub>	98,14	58,62	60,83
Portlandita/Ca(OH) <sub>2</sub>	2222	40,12	37,83
Moscovita-1T/KAl <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> AlO <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>		1,26	
Cal/CaO	0,59		1,34
Moscovita-	1 27		control to the contro
$3T/(K,Na)(Al,Mg,Fe)_2(Si_{3.1}Al_{0.9})O_{10}(OH)_2$	1,27		

## 4.5 Estudios de Carbonatación

En la Figura 4.21(a) exhibe una fotografía de la pulpa conteniendo los precipitados de Ca(OH)<sub>2</sub> antes de ser sometida a la etapa de carbonatación y la Figura 4.21(b) muestra una fotografía de la pulpa conteniendo los precipitados de CaCO<sub>3</sub> después de haber sido sometida a la etapa de carbonatación. Los ensayos de carbonatación fueron realizados, con la pulpa de la tercera etapa de purificación en hidrociclón, bajo las siguientes condiciones experimentales: volumen de pulpa 0,45 L; porcentaje de solidos 2%; pH inicial 10,5 a 11,5; tiempo de carbonatación 8 h; presión de carbonatación 3 bar y pH final 6,1 a 7,2. En la figura se observa que la pulpa sin carbonatar presenta coloración lechosa y la pulpa después de la carbonatación tiene una coloración beige; esta diferencia en la coloración probablemente se deba a que durante la etapa de carbonatación el hierro que contiene la pulpa hidratada se oxida.

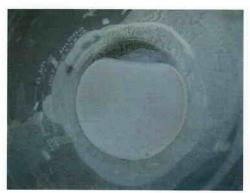




Figura 4.21(a) Pulpa conteniendo los precipitados de  $Ca(OH)_2$  antes de ser sometida a la etapa de carbonatación y (b) Pulpa conteniendo los precipitados de  $CaCO_3$  después de haber sometida a la etapa de carbonatación.

En la Tabla 4.11 y 4.12 se presentan los análisis de fluorescencia de rayos x y difracción de rayos x de una muestra del rebalse de la tercera etapa de purificación en hidrociclón y del carbonato de calcio precipitado producido carbonatando el flujo de rebalse de la tercera etapa de purificación en hidrociclón, rebalse N°3; LOTE N°4 de la mina Jilguero. El análisis de difracción de rayos x, sólo permitió identificar la presencia de cristales de calcita, las impurezas contenidas en la muestra identificadas por medio del análisis de FRX, no fueron detectadas en el análisis DRX debido a que su concentración es inferior a 1%, menor que el límite de detección del Difractómetro.

Tabla 4.11 Análisis de fluorescencia de rayos x del rebalse de la tercera etapa de purificación en hidrociclón, precipitados de Ca(OH)<sub>2</sub> y del carbonato de calcio precipitado producido.

	Composición Química (%)		
Elementos	Precipitados	Precipitados	
	Ca(OH) <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	
0	47,21	49,72	
Ca	43,33	37,38	
Si	0,38	0,17	
Fe	0,24	0,25	
S	0,24	0,10	
Al	0,10	0,07	
Na	0,02	0,02	
Mg	0,39	0,07	
Cl	0,05	0,02	
Mn	0,10	0,10	
K	0,00	0,00	
Ti	ND	0,01	
Р	0,01	0,00	
С	6,44	11,66	
Н	1,44	0,39	

Tabla 4.12 Análisis de difracción de rayos x del rebalse de la tercera etapa de purificación en hidrociclón, precipitados de  $Ca(OH)_2$  y del carbonato de calcio precipitado producido.

	Precipitados	Precipitados
Nombre/Fórmula	Ca(OH)2	CaCO3
	(%)	(%)
Calcita/CaCO <sub>3</sub>	11,83	99,90
Portlandita/Ca(OH) <sub>2</sub>	86,32	
Laumontita (zeolita)/CaAl <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>12</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	1,85	

El carbonato de calcio precipitado producido tiene un índice de blancura norma HUNTER igual a 79,1; norma ASTM E313 igual a 20; tamaño de partícula  $d_{50}$  igual a 3,42 micrómetros y  $d_{90}$  igual 9,12 micrómetros.

En la Figura 4.22 se muestra micrografías obtenidas en el microscopio electrónico de barrido de las partículas de carbonato de calcio de precipitado; se observan agregados de partículas con tamaños entre 3 y 10 micrómetros y de forma no definida.

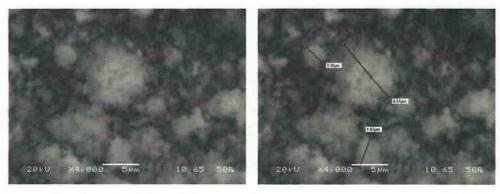


Figura 4.22 Micrografía obtenidas en el microscopio electrónico de barrido de las partículas de carbonato de calcio de precipitado.

Para eliminar el hierro que no fue posible eliminar con tres etapas de purificación en hidrociclón e incrementar el índice de blancura del carbonato de calcio precipitados se realizaron ensayos de lixiviación reductiva utilizando ácido cítrico como agente complejante. La Tabla 4.29 y 4.30 muestran el análisis de fluorescencia de rayos x y el análisis de difracción de rayos x del carbonato de calcio precipitado sin y con lixiviación.

Los resultados presentando en la Tabla 4.13 demuestran que la lixiviación con 0,54 g  $C_6H_8O_7\cdot H_2O/g$  CCP permite reducir el contenido de hierro de 0,25% a 0,13%, aumentar el índice de blancura de 20% a 67,4% Norma ASTM E313 y de 79,1% a 93,20 Norma HUNTER. El análisis de difracción de rayos x, Tabla 4.14, muestra que la lixiviación con ácido cítrico disminuye el contenido de calcita y se forman las especies cristalina hidrocalumita y heulandita.

Tabla 4.13 Análisis de fluorescencia de rayos x del carbonato de calcio precipitado con y sin lixiviación.

	Composición Química (%)	
Elementos	Precipitados de CaCO <sub>3</sub> S/Lixiviación	Precipitados de CaCO <sub>3</sub> C/Lixiviación
0	49,72	52,11
Ca	37,38	33,18
Si	0,17	0,11
Fe	0,25	0,13
S	0,10	0,10
Al	0,07	0,03
Na	0,02	0,02
Mg	0,07	0,07
Cl	0,02	0,01
Mn	0,10	0,05
K	0,00	ND
Ti	0,01	ND
Р	0,00	0,01
С	11,66	14,04
Н	0,39	0,13

Tabla 4.14 Análisis de difracción de rayos x del carbonato de calcio precipitado con y sin lixiviación.

Nombre/Fórmula	Precipitados CaCO <sub>3</sub> S/Lixiviación (%)	Precipitados CaCO <sub>3</sub> C/Lixiviación (%)
Calcita/CaCO₃	99.90	93,8
Hidrocalumita/Ca <sub>2</sub> Al(OH) <sub>6</sub> Cl·2H <sub>2</sub> O		2,37
Heulandita (zeolita)/ K <sub>6.22</sub> (Al <sub>9</sub> Si <sub>27</sub> )O <sub>72</sub>		3,83

## 4.6 Estudios de carbonatación y lixiviación

Las Figuras 4.23 y 4.24 muestran los resultados de los ensayos realizados para analizar el efecto del tiempo de carbonatación sobre la distribución de tamaño y la morfología de las partículas de carbonato de calcio precipitado producidas a partir de la calcina de INACESA (Lote N°4, mina Jilguero); el carbonato de calcio precipitado fue lixiviado con 0,5 g C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O/g CCP. Un incremento en el tiempo de carbonatación disminuye levemente el tamaño de las partículas de CaCO<sub>3</sub> precipitado, Figura 4.23 (a); un tiempo de carbonatación de 60 minutos produce precipitados con tamaños d<sub>50</sub> y d<sub>90</sub> igual a 8,49 y 17,11 micrómetros, respectivamente y un tiempo

de carbonatación 480 minutos produce precipitados con tamaños d<sub>50</sub> y d<sub>90</sub> igual a 6,75 y 14,87 micrómetros, respectivamente.

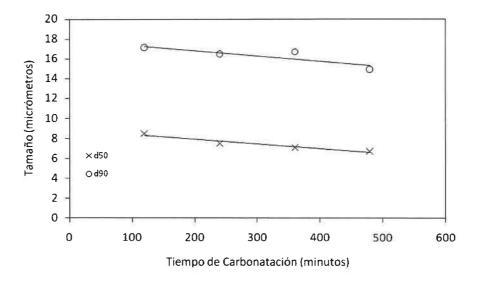


Figura 4.23 (a). Efecto del tiempo de carbonatación sobre el tamaño de las partículas de  $CaCO_3$  precipitado lixiviado con 0,54 g  $C_6H_8O_7\cdot H_2O/g$  CCP, producidas a partir de la calcina de INACESA (Lote N°4, Mina Jilguero).

La Figura 4.23 (b) muestra que la composición mineralógica de las partículas de carbonato de calcio precipitado producido con diferentes tiempos de carbonatación y lixiviado con 0,54 g  $C_6H_8O_7\cdot H_2O/g$  CCP; el contenido de CaCO $_3$  (calcita) varía entre 86,8 % y 93,8%.

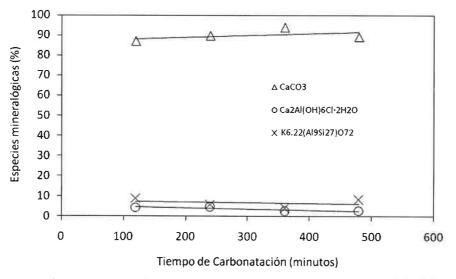


Figura 4.23 (b). Composición mineralógica del CaCO $_3$  precipitado lixiviado con 0,54 g  $C_6H_8O_7\cdot H_2O/g$  CCPproducido a partir de la calcina de INACESA (Lote N°4, Mina Jilguero).

La Figura 4.23 (c) muestra que el índice de blancura de las partículas de carbonato de calcio precipitado, producido con diferentes tiempos de carbonatación y lixiviado con 0,54 g  $C_6H_8O_7\cdot H_2O/g$  CCP, permanece constante esto se debe a que el contenido de hierro en el carbonato de calcio precipitado permanece invariable, según muestra la Figura 4.23 (d).

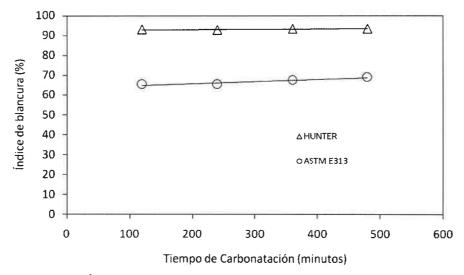


Figura 4.23 (c). Índice de blancura del  $CaCO_3$  precipitado lixiviado con 0,54 g  $C_6H_8O_7\cdot H_2O/g$  CCPproducido a partir de la calcina de INACESA (Lote N°4, Mina Jilguero).

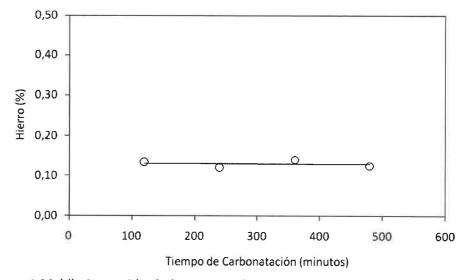


Figura 4.23 (d). Contenido de hierro en el CaCO $_3$  precipitado lixiviado con 0,54 g  $C_6H_8O_7\cdot H_2O/g$  CCPproducido a partir de la calcina de INACESA (Lote N°4, Mina Jilguero).

En la Figura 4.24 se muestran las micrografías obtenidas en el microscopio electrónico de barrido de las partículas de carbonato de calcio precipitado producido con diferentes tiempos de carbonatación y lixiviado con 0,54 g C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O/g CCP; se observa que las morfología y tamaño de partículas es similar para todo el rango de tiempos de carbonatación ensayados.

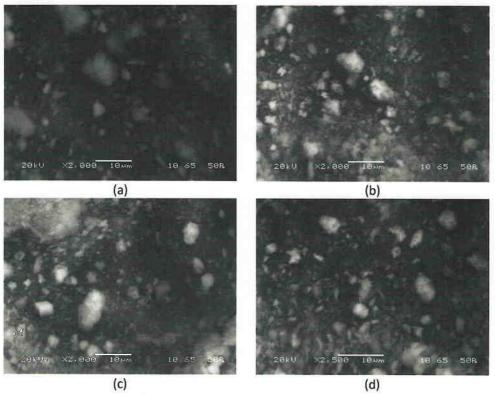


Figura 4.24 Efecto del tiempo de carbonatación sobre la morfología de las partículas de  $CaCO_3$  precipitado y lixiviado con 0,54 g  $C_6H_8O_7\cdot H_2O/g$  CCP; (a) 120 minutos, (b) 240 minutos, (c) 360 minutos y (d) 480 minutos de carbonatación.

Las Figuras 4.25 y 4.26 muestran los resultados de los ensayos realizados para analizar el efecto de la presión de carbonatación sobre la distribución de tamaño y la morfología de las partículas de carbonato de calcio precipitado producidas a partir de la calcina de INACESA (Lote N°4, Mina Jilguero); el carbonato de calcio precipitado fue lixiviado con 0,54 g  $C_6H_8O_7\cdot H_2O/g$  CCP. Un incremento en la presión de carbonatación disminuye levemente el tamaño de las partículas de CaCO $_3$  precipitado, Figura 4.25(a); una presión de carbonatación de 3 bar produce precipitados con tamaños  $d_{50}$  y  $d_{90}$  igual a 8,49 y 17,11 micrómetros, respectivamente y una presión de carbonatación 9 bar produce precipitados con tamaños  $d_{50}$  y  $d_{90}$  igual a 5,04 y 9,69 micrones, respectivamente.

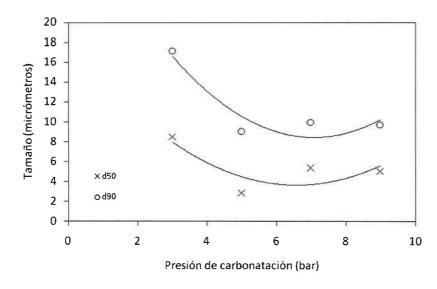


Figura 4.25 (a). Efecto de la presión de carbonatación sobre el tamaño de las partículas de  $CaCO_3$  precipitado y lixiviado 0,54 g  $C_6H_8O_7\cdot H_2O/g$  CCP;  $CaCO_3$  precipitado fueproducido a partir de la calcina de INACESA (Lote N°4, Mina Jilguero).

La Figura 4.25 (b) muestra que la composición mineralógica de las partículas de carbonato de calcio precipitado producido con diferentes presiones de carbonatación ý lixiviado con 0,54 g C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O/g CCP; el contenido de CaCO<sub>3</sub> (calcita) varía entre 86,8 % y 89,9%.

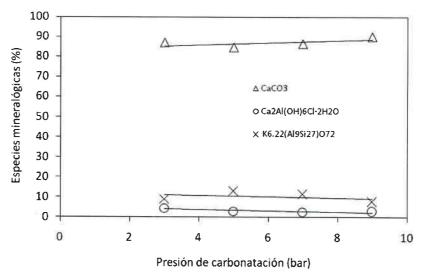


Figura 4.25 (b). Composición mineralógica del CaCO<sub>3</sub> precipitado y lixiviado con 0,54 g  $C_6H_8O_7\cdot H_2O/g$  CCP; CaCO<sub>3</sub> precipitado fueproducido a partir de la calcina de INACESA (Lote N°4, Mina Jilguero).

La Figura 4.25 (c) muestra que el índice de blancura de las partículas de carbonato de calcio precipitado, producido con diferentes presiones de carbonatación y lixiviado con 0,54 g  $C_6H_8O_7\cdot H_2O/g$  CCP, permanece constante esto se debe a que el contenido de hierro en el carbonato de calcio precipitado permanece invariable, según muestra la Figura 4.25 (d).

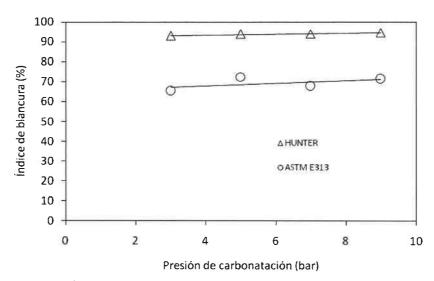


Figura 4.25 (c). Índice de blancura del CaCO3 precipitado y lixiviado con 0,54 g  $C_6H_8O_7\cdot H_2O/g$  CCP; CaCO<sub>3</sub> precipitado fueproducido a partir de la calcina de INACESA (Lote N°4, Mina Jilguero).

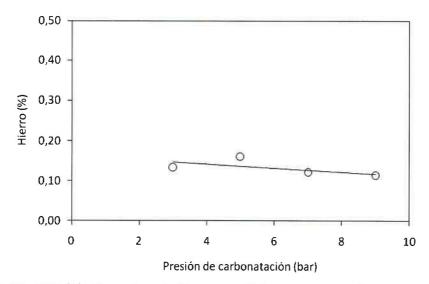


Figura 4.25 (d). Contenido de hierro en el CaCO3 precipitado y lixiviado con 0,54 g  $C_6H_8O_7\cdot H_2O/g$  CCP; CaCO $_3$  precipitado fueproducido a partir de la calcina de INACESA (Lote N°4, Mina Jilguero).

En la Figura 4.26 se muestran las micrografías obtenidas en el microscopio electrónico de barrido de las partículas de carbonato de calcio de precipitado producido con presiones de carbonatación y lixiviado con 0,54 g  $C_6H_8O_7\cdot H_2O/g$  CCP; se observa que las morfología y tamaño de partículas es similar para todo el rango de presión de carbonatación ensayados.

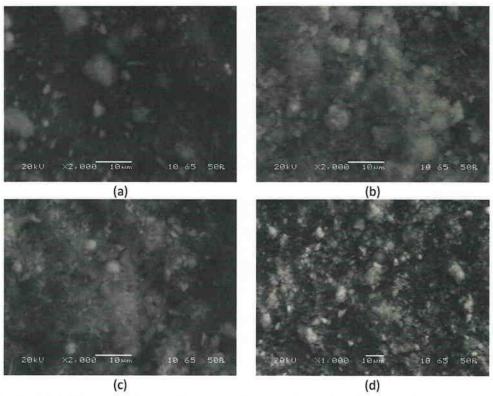


Figura 4.26 Efecto de la presión de carbonatación sobre la morfología de las partículas de  $CaCO_3$  precipitado y lixiviado con 0,54 g  $C_6H_8O_7\cdot H_2O/g$  CCP; (a) 3 bar, (b) 5 bar, (c) 7 bar y (d) 8 bar de presión de carbonatación.

Las Figuras 4.27 y 4.28 muestran los resultados de los ensayos realizados para analizar el efecto del porcentaje de sólidos en la pulpa a carbonatar sobre la distribución de tamaño y la morfología de las partículas de carbonato de calcio precipitado producidas a partir de la calcina de INACESA (Lote N°4, mina Jilguero); el carbonato de calcio precipitado fue lixiviado con 0,54 g  $C_6H_8O_7\cdot H_2O/g$  CCP. Un incremento en el porcentaje de sólidos disminuye el tamaño de las partículas de  $CaCO_3$  precipitado, Figura 4.25(a); un porcentaje de sólidos de 2% produce precipitados con tamaños  $d_{50}$  y  $d_{90}$  igual a 5,04 y 9,69 micrómetros, respectivamente y un porcentaje de sólidos de 7% produce precipitados con tamaños  $d_{50}$  y  $d_{90}$  igual a 3,04 y 7,11 micrómetros, respectivamente.

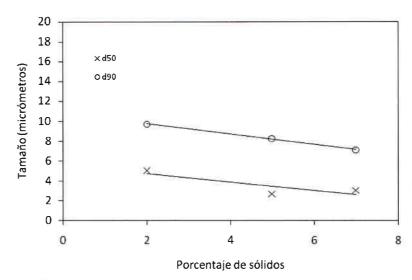


Figura 4.27 (a). Efecto del porcentaje de sólidos en la pulpa a carbonatar sobre el tamaño de las partículas de  $CaCO_3$  precipitado y lixiviado con 0,54 g  $C_6H_8O_7\cdot H_2O/g$  CCP; el CCP fueproducido a partir de la calcina de INACESA (Lote N°4, Mina Jilguero).

La Figura 4.27 (b) muestra la composición mineralógica de las partículas de carbonato de calcio precipitado producido con diferentes porcentajes de sólidos en la pulpa a carbonatary lixiviado con  $0.54 \text{ g C}_6\text{H}_8\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O/g CCP}$ ; el contenido de  $\text{CaCO}_3$  (calcita) varía entre 89,9% y 70,15%.

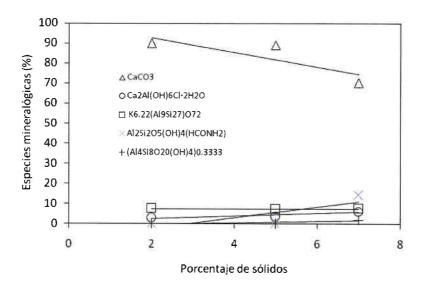


Figura 4.27 (b). Composición mineralógica del CaCO $_3$  precipitado y lixiviado con 0,54 g C $_6$ H $_8$ O $_7$ ·H $_2$ O/g CCP; el CCP fueproducido a partir de la calcina de INACESA (Lote N°4, mina Jilguero).

La Figura 4.27 (c) muestra que el índice de blancura, de las partículas de carbonato de calcio precipitado producido con diferentes porcentaje de sólidos en la pulpa a carbonatar y lixiviado con 0,54 g C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O/g CCP, permanece constante esto se debe a que el contenido de hierro en el carbonato de calcio precipitado permanece invariable, según muestra la Figura 4.27 (d).

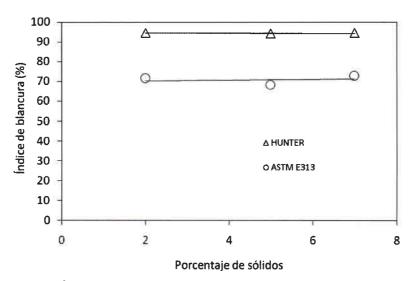


Figura 4.27 (c). Índice de blancura del CaCO3 precipitado y lixiviado con 0,54 g  $C_6H_8O_7\cdot H_2O/g$  CCP; el CCP fueproducido a partir de la calcina de INACESA (Lote N°4, Mina Jilguero).

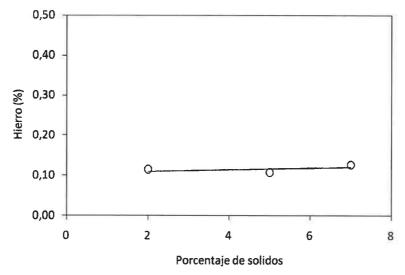


Figura 4.27 (d). Contenido de hierro en el CaCO3 precipitado y lixiviado 0,54 g  $C_6H_8O_7\cdot H_2O/g$  CCP; el CCP fueproducido a partir de la calcina de INACESA (Lote N°4, Mina Jilguero).

En la Figura 4.28 se muestran las micrografías obtenidas en el microscopio electrónico de barrido de las partículas de carbonato de calcio de precipitado producido con diferentes porcentajes de sólidos en la pulpa a carbonatar y lixiviado con 0,54 g C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O/g CCP; se observa que las morfología y tamaño de partículas es similar para todo el rango de porcentajes de sólidos ensayados.

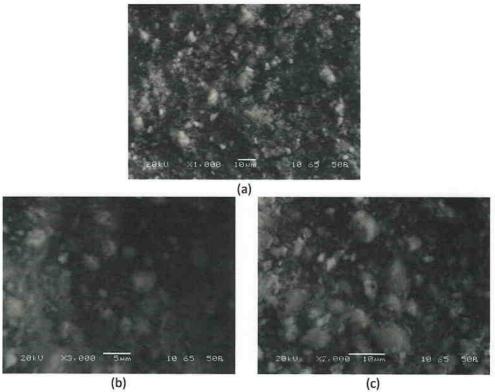


Figura 4.28. Efecto de la presión de carbonatación sobre la morfología de las partículas de  $CaCO_3$  precipitado y lixiviado con 0,54 g  $C_6H_8O_7\cdot H_2O/g$  CCP; (a) 2% de sólidos en la pulpa a carbonatar, (b) 5 % de sólidos en la pulpa a carbonatar (c) 7 % de sólidos en la pulpa a carbonatar.

En la Tabla 4.15 y 4.16 se presentan los análisis de fluorescencia de rayos x y difracción de rayos x de una muestra del rebalse de la tercera etapa de purificación en hidrociclón y del carbonato de calcio precipitado producido carbonatando el flujo de rebalse de la tercera etapa de purificación en hidrociclón, rebalse N°3; Lote N°1 de la mina RAMA; el CCP fue producido con una presión de carbonatación de 9 bar; tiempo de carbonatación de 2 horas; porcentaje de solidos 2% y pH inicial 10,5 a 11,5; posteriormente fue lixiviado con 0,54 g C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O/g CCP. El análisis de fluorescencia de rayos x confirma que la lixiviación disminuye el contenido de hierro en el carbonato de calcio precipitado y el análisis de difracción de rayos x, reafirma que al carbonatar y

posteriormente lixiviar se forman otras especies cristalinas; además del carbonato de calcio precipitado; se forma Hidrocalumita ( $Ca_2Al(OH)_6Cl \cdot 2H_2O$ ); Stellerita ( $Si_{28.04}$   $Al_{7.96}$   $Ca_{2.82}Na_{0.38}O_{72}(H_2O)_{1.28}H_{1.94}$  y Saponita-15Å ( $Ca_{0.2}$  Mg<sub>3</sub>(Si,Al)<sub>4</sub>O10(OH)<sub>2</sub> $\cdot 4H_2O$ ).

Tabla 4.15 Análisis de fluorescencia de rayos x del rebalse de la tercera etapa de purificación en hidrociclón, precipitados de  $Ca(OH)_2$  y del carbonato de calcio precipitado producido.

	Composición Química (%)		
Elementos	Precipitados	Precipitados	
	Ca(OH) <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	
0	44,19	55,17	
Ca	42,99	28,36	
Si	0,79	0,09	
Fe	0,15	0,08	
S	0,26	0,08	
Al	0,05	0,02	
Na	0,13	0,08	
Mg	2,49	0,14	
Cl	0,12	0,03	
Mn	0,12	0,03	
K	0,01	0,00	
Ti	0,01	ND	
Р	ND	ND	
С	8,39	15,68	
Н	0,28	0,21	

Tabla 4.16 Análisis de difracción de rayos x del rebalse de la tercera etapa de purificación en hidrociclón, precipitados de Ca(OH)<sub>2</sub> y del carbonato de calcio precipitado producido.

Nombre/Fórmula	Precipitados Ca(OH) <sub>2</sub> (%)	Precipitados CaCO3 (%)
Calcita/CaCO <sub>3</sub>	34,15	88,19
Portlandita/ Ca(OH) <sub>2</sub>	60,09	
Dickita/ Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> (HCONH <sub>2</sub> )	5,76	
Hidrocalumita/ Ca2Al(OH)6CI•2H2O		4,25
Stellerita (zeolita)/ Si <sub>28.04</sub> Al <sub>7.96</sub> Ca <sub>2.82</sub> Na <sub>0.38</sub> O <sub>72</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>1.28</sub> H <sub>1.94</sub>	****	4,46
Saponita-15Å/Ca <sub>0.2</sub> Mg <sub>3</sub> (Si,Al) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O		3,10

0000000000

El carbonato de calcio precipitado producido tiene un índice de blancura norma HUNTER igual a 95,2; norma ASTM E313 igual a 80,9; tamaño de partícula  $d_{50}$  igual a 4,2 micrómetros y  $d_{90}$  igual 14,32 micrómetros.

La Figura 4.29muestra micrografías obtenidas en el microscopio electrónico de barrido de las partículas de carbonato de calcio precipitado; se observan agregados de partículas con tamaños mayor a 10 micrómetros.

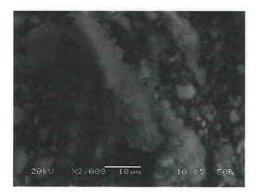


Figura 4.29 Micrografía obtenidas en el microscopio electrónico de barrio de las partículas de carbonato de calcio de precipitado.

En la Tabla 4.17 y 4.18 se presentan los análisis de fluorescencia de rayos x y difracción de rayos x de una muestra del rebalse de la tercera etapa de purificación en hidrociclón y del carbonato de calcio precipitado producido carbonatando el flujo de rebalse de la tercera etapa de purificación en hidrociclón, rebalse N°3; Lote N°3 de la mina RAMA; el CCP fue bajo las misma condiciones experimentales del Lote N°1. El análisis de fluorescencia de rayos x confirma que la lixiviación disminuye el contenido de hierro en el carbonato de calcio precipitado y el análisis de difracción de rayos x, corrobora que al carbonatar y posteriormente lixiviar se forman otras especies cristalinas, además del carbonato de calcio precipitado.

Tabla 4.17 Análisis de fluorescencia de rayos x del rebalse de la tercera etapa de purificación en hidrociclón, precipitados de Ca(OH)<sub>2</sub> y del carbonato de calcio precipitado producido.

$\bigcup f$	
U	
Û	
$\bigcirc$	
_	
(J)	
$\overline{}$	
U.S	
16	
$\cup$	
_	
$\sim$	
J.	
-1	
C	
9	
0	
Ů.	

	Composición Química (%)		
Elementos	Precipitados	Precipitados	
	Ca(OH) <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	
0	46,26	53,85	
Ca	39,33	30,81	
Si	0,78	0,22	
Fe	0,34	0,16	
S	0,40	0,14	
Al	0,07	0,04	
Na	0,04	0,05	
Mg	3,29	0,28	
Cl	0,08	0,02	
Mn	0,12	0,05	
К	0,02	0,01	
Ti	ND	ND	
Р	0,00	0,00	
С	8,83	13,86	
Н	0,39	0,48	

Tabla 4.18 Análisis de difracción de rayos x del rebalse de la tercera etapa de purificación en hidrociclón, precipitados de  $Ca(OH)_2$  y del carbonato de calcio precipitado producido.

	Precipitados	Precipitados
Nombre/Fórmula	Ca(OH) <sub>2</sub>	CaCO₃
	(%)	(%)
Calcita/CaCO₃	37,83	64,80
Portlandita/ Ca(OH) <sub>2</sub>	60,83	200020
Dickita/ Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> (HCONH <sub>2</sub> )	1,34	16,60
Hidrocalumita/ Ca2Al(OH)6Cl·2H2O	*****	6,70
Glaucofana/ Na <sub>2</sub> Mg <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>22</sub> (OH) <sub>2</sub>	- AMILEAN	2,00
Saponita-15 $\text{Å}/\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_3(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2\cdot4\text{H}_2\text{O}$		2,90
Dolomita/ CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		5,00
Hidrogrossularia/ Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub>		2,00

El carbonato de calcio precipitado producido tiene un índice de blancura norma HUNTER igual a 88,85; norma ASTM E313 igual a 56,72; tamaño de partícula  $d_{50}$  igual a 7,73 micrómetros y  $d_{90}$  igual 33,50 micrómetros.

La Figura 4.30 muestra micrografías obtenidas en el microscopio electrónico de barrio de las partículas de carbonato de calcio de precipitado; se observan agregados de partículas con tamaños mayores a 10 micrómetros.

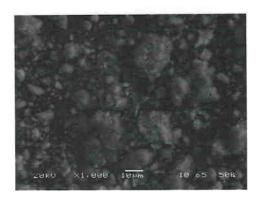


Figura 4.30 Micrografía obtenida en el microscopio electrónico de barrido de las partículas de carbonato de calcio precipitado.

Para eliminar el hierro que no fue posible eliminar lixiviando el carbonato de calcio precipitado con 0,54 g C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O/g CCP se realizaron ensayos de lixiviación con una mayor concentración de ácido cítrico, 3,7 g C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O/g CCP, adicionado además 0,32 g Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O/g CCP. Estos ensayos permitieron incrementar el índice de blancura del carbonato de calcio precipitado producido a partir del Lote N° 1, mina Rama, a 99,3 Norma Hunter y a 95,2 Norma ASTM E313; el índice de blancura del carbonato de calcio precipitado producido a partir del Lote N° 4, INACESA mina Jilguero, a 99,7 Norma Hunter y a 98,9 Norma ASTM E313.

## 5. CONCLUSIONES

Sobre las condiciones experimentales bajo las cuales se desarrolló este proyecto de investigación se pueden establecer las siguientes conclusiones:

- a) Los análisis DRX demostraron que la ley de CaCO<sub>3</sub>, para las muestras colectadas en la Mina "RAMA", son del orden de 98% y para las muestras colectas en la Mina "Jilguero" varía entre 94% y 96%; los análisis químico por FRX indicaron que el contenido de hierro para las muestras colectadas en ambas minas fluctúan entre 0,31% y 0,81% y el contenido de sílice varía entre 0,4% y 1,85%.
- b) Los estudios de calcinación, realizados en un horno eléctrico, demostraron que la temperatura y tiempo óptimo de calcinación que permite obtener una calcina apta para producir una pulpa hidratada de color blanco es 900°C y 30 minutos, respectivamente.
- c) Los ensayos de hidratación demostraron que para convertir el CaO en Ca(OH)<sub>2</sub> es necesario un tiempo de hidratación mayor a 5 minutos, porcentaje de sólidos de 20% y velocidad de agitación igual o mayor a 1084 revoluciones por minuto.
- d) La etapa de purificación en hidrociclones en tres etapas reveló que solo es posible eliminar un 50% del hierro y sílice cuando se operó el hidrociclón con los valores optimizados de la variables analizadas: presión de alimentación 9 psi, diámetro del ápex 7 mm y porcentajes de sólidos 5%.
- e) Los resultados de los estudios de carbonatación demuestran que es posible producir CCP con pureza >98%, tamaño de partícula  $d_{50}$  del orden 3,4 micrómetros y tamaño de partícula  $d_{90}$  de 9,1 micrómetros e índice de blancura igual a 20 Norma ASTM E313, valor muy inferior a especificado por la industria papelera, mayor a 91.
- f) Para incrementar el índice de blancura es necesario eliminar todo el hierro debido a que su presencia torna de color beige los precipitados de carbonato de calcio. Dado que el hierro se encuentra encapsulado para eliminarlo de manera eficiente es necesario incluir una etapa de lixiviación.

- g) Los estudios de lixiviación indican que para disminuir el contenido de hierro e incrementar índice de blancura a 67,4 Norma ASTM E313 es necesario lixiviar el CCP con 0,55 g  $C_6H_8O_7\cdot H_2O/g$  CCP y para aumentar el índice de blancura a 95,2 Norma ASTM E313 es necesario lixiviar el CCP con 3,65 g  $C_6H_8O_7\cdot H_2O/g$  CCP y 0,3 g  $Na_2S_2O_3\cdot 5H_2O/g$  CCP.
- h) La lixiviación del CCP trae como consecuencia reducción de la ley de CaCO<sub>3</sub> en el CCP y la formación de otras especies cristalinas que contienen calcio que es necesario evaluar sí limitan su uso en la industria papelera.

## 6. BIBLIOGRAFÍA

Aduana (2010) "Estadísticas de Comercio Exterior" Servicio Nacional de Aduanas-Chile, Disponible desde:http://200.72.160.89/estacomex/asp/importaciones.asp

Bleakley, I. and Jones, T.,(1994), "Precipitated calcium carbonate", ECC International Limited, United Status Patent Number: 5,242,600, United Status.

Bauman, H. and Williams, S., (1966), "Manufacture of calcium carbonate", P.H.Glatfter Company, United States Patent Number 3,268,288, United States.

Bunger, J and Cogswell, D. (1999) "Apparatus and process for purifying highly impure calcium hydroxide and for producing high-value precipitated calcium carbonate and other calcium products", James W Bunger and Associates Inc, United States Patent Number: 5,997,833, United States.

Bunger, J. and Cogswell, D., (1997), "Purifying Highly impure calcium hydroxide and producing high-value precipitated calcium carbonate and other calcium products", James W. Bunger and Associates Inc., WO 97/13723, International.

Casciani, F., Bauman, H.D., Rock, G. and Williams R., (1966), "Manufacture of calcium carbonate", P.H Glatfelter Company, Patent Number: 3,268,387, United States.

COCHILCO (2004) "Listado de Producción Mineros no Metálicos Producidos y/o utilizados en Chile" Comisión Chilena del Cobre, Disponible desde: <a href="http://www.cochilco.cl/productos/fr\_otros.html">http://www.cochilco.cl/productos/fr\_otros.html</a>

Conama, disponibledesde: <a href="http://www.conama.cl">http://www.conama.cl</a>

Derek, R. and Woode, A., (1977), "Production of calcium carbonate", Imperial Chemical Industries Limited, United Patent Number: 4,018,877, United States.

Dickinson, S., Henderson, G., McGrath, K., "Controlling the kinetic versus thermodynamic crystallization of calcium carbonate", J. Crystal Growth 244 (2002) 369-378.

Domingo, C., García-Carmona, J., Loste, E., Fanovich, A., Fraile, J., and Gomez-Morales J. "Control of calcium carbonate morphology by precipitation in compressed and supercritical carbon dioxide media" J. Cryst. Growth.271 (2004) 268-273.

Domingo, C., Loste, E., Gómez-Morales, J., García Carmona, J. and Fraile, J., "Calcite precipitation by a high-pressure CO2 carbonation route", J. Supercrit. Fluids 36 (2006) 202-215.

Eastaugh, N., Walsh, V. and Sidall, R., (2004), "Pigment compendium: a dictionary of historical pigments", Elsevier Butterworth Heinemann, United Kingdoms, p. 75.

Echegaray, C. y Tossetti, A. (1998), Tesis Ingeniería Civil Industrial, Universidad de Atacama, Chile.

Fernandez, T., Saenz, F. and Palacios, C., (1991) "Procedimiento de obtención de carbonato cálcico de alta pureza, a partir de cualquier mineral que contenga calcio. "Empresa Auxiliar de la Industria, auxini, S.A. (AUXINI), Clasificación Principal: CO1F11/18, C22B26/20, España.

Gajardo, A. "El Potencial económico en carbonato de calcio de la secuencia sedimentaria neocomiana III Región, Chile", Segundo Congreso Geológico Chileno, Arica, 1979, C478-C504.

Gao, C., Dong, Y., Zhang, H. and Zhang, J. "Utilization of distiller waste and residual mother liquor to prepare precipitated calcium carbonate", J. of Cleaner Production 15 (2007) 1419-1425.

García-Carmona, J., Gómez J. and Rodríguez R., "Morphological control of precipitated calcite obtained by adjusting the electrical conductivity in the Ca(OH)2-H20-CO2 system", J. Crystal Growth 249 (2003) 561-571.

Han, Y., Handiko, G., Fuji, M. and Takahashi, M. "Crystallization and transformation of vaterite at controlled pH", J. Crystal Growth 289 (2006) 269-274.

Henderson, G., Murray, B. and McGrath, K. J. "Controlled variation of calcite morphology using simple carboxylic acids". Crystal Growth 31 (2008) 4190-4198. IM (2008), IM prices, industrial minerals, November 2008.

Industrial Minerals (2006). "Omya/Huber merger would erode MTI's dominance of world PCC industry." FocusonPigments, June 2006, p.2.

Inversiones y Asesorías Bonanza Ltda. (2000), "Estudio de innovación tecnológica para desarrollar el proceso para producir carbonato de calcio precipitado", Proyecto FONTEC.

Jada, A., Akbour, R., Jacquemet, C., Suau J. and Guerret O. J. "Effect of sodium polyacrylate molecular weight on the crystallogenesis of calcium carbonate", Crystal Growth 3006 (2007) 373-382.

Kaufman, D and Ile, G., (1971). "Calcium carbonate product", Wyandotte Chemicals Corporation, United States Patent Number: 3,597,251, United States.

Kitamura M., "Controlling factor of polymorphism in crystallization process", J. Cryst.Growth 237-239 (2002) 2205-2214.

Kntrec J., Kralj D., Brecevic L., Falini G., Fermani S., Nothing-Laslo V. And Mirosavljevié K., "Incorporation of Inorganic Anions in Calcite", Eur. J. Inorg.Chem (2004) 4579-4585. Kosin, J., Andrews, C., (1989), "Process for producing calcium carbonate and products thereof", J.M Huber Corporation, United States Patent Number: 4,888,160, United States.

Kralj D., Kontrec J., Brecevic L., Falini G. And Nothing-Laslo V., "Effect of inorganic anions on the Morphology and Structure of Magnesium Calcite", Chem. Eur. J. 10 (2004) 1647-1656.

Kralj D., Brecevic L. and Kontrec J. "Varite growth and dissolution in aqueous solution III.Kinetics of transformation", J. Cryst. Growth 177 (1977) 248-257.

Marín, J., and Alcalde, I., (1994) "Análisis Preliminar de Oportunidades de Negocio del Carbonato de Calcio, III Región" CORFO.

Martínez-Carrillo, D., Uribe-Salas, A., "An experimental study of the recovery of hydrophilic silica fines in columna flotation, Minerals Engineering, 21 (2008) 1102-1108.

Mathut, V. K. (2001). "High speed manufacturing process for precipitated calcium carbonate employing sequential pressure carbonation", G. R. International, Inc., United States Patent Number: 6,251,356 B1, United States.

Montes-Hernández, G., Renard, F., Geoffroy, N., Charlet, L. and Pironon J., "Calcite Precipitation from CO2-H2O-CA(OH)2 slurryunder high pressure of CO2", J. Crystal Growth 308 (2007) 228-236.

Nover, C. and Dillenburg, H. (2002), "Process for the continuous production of precipitated calcium carbonate", Rheinberg, Patent Application Number: 2002/0172636 A1, United States.

Rafton, H. and Brooks, A. (1933) "Colloidal calcium carbonate", Raffold process Corporation, United States Patent Number: 2,058,503, United States.

Ramsay, J. (1997) "Calcium carbonate precipitation method", Pretoria Portland Cement Company Limited, European Patent Number: 0812300 B1, Europe Union.

Rozas, E. (1996). "Procedimiento de obtención de carbonato de calcio precipitado por solvencia del calcio con xantato propílico de sodio desde cal apagada, y posterior precipitación con CO2", Rozas Elgueta, Eduardo del Rosario, Número de patente: 39075, Chile.

Saez, V. y Urrutia, C. (1998). "Método de obtención de carbonato de calcio, que comprende mezclar un material que contiene carbonato de calcio con una sal de amonio, calentar dicha mezcla; condensar los vapores para obtener carbonato de amonio; y utilizarlo para precipitar carbonato de calcio desde la porción no evaporada de la mezcla", Cementos Polpaico S.A., Estado: abandonada, Chile.

SERNAGEOMIN (2010) "Anuario de la minería de Chile 2009". Servicio Nacional de Geología y minería, pp. 7-81.

SIGEO (2008), "Catálogo SIGEO: Sistema de información geológica en Internet 1996-2004" Servicio nacional de geología y minería, disponible desde: http://www.coreconsultingroup.com/fact\_sheets/cabn/CABN.pdf>

Spaepen, H., "Production of products containing precipitated calcium carbonate", ECC International Ltd., Europeal Patent Application EP 0936185 A1, Europe Union.

Takahashi, K., Kanai, K., Nanri, Y., Okamoto, y. (2001) "Process for preparing calcium carbonate", NopponPape Industries Co., Ltd., United States Patent Number 6,190,633 B1, United States.

Teir, S., Eloneva, S., and Zevenhoven, R. "Production of precipitated calcium carbonate from calcium silicates and carbon dioxide", Energy Conversion and Management 46 (2005) 2954-2979.

Ukrainczyk M., Kontrec J., Babic-Ivancic V., Brecevic L. and Kralj D. "Experimental desing approach to calcium carbonate precipitation in a semicontinuous process", Powder Technology 171 (2007) 192-199.

Virtanen, P.(2003), "Precipitated calcium carbonate and method for the production thereof", FPPigmentsOy, United States patents number: 6,602,484 B1, United States.

Viswanatan, V., Ramana, D. and Kumar, K. "A process for separation of silica from siliceous magnesianlimestones", Int. J. Minner. Process. 7 (1980) 137-146.

Wei, H., Shen, Q., Zhao, Y., Zhou, Y., Wang, D. and Xu, D., "On the crystallization of calcium carbonate modulated by anionic surfactans", J. Crystal Growth 279 (2005) 439-446.

Xie, A., Shen, Y., Zhang, C., Yuan, Z., Zhu, X. and Yang, Y., "Crystal growth of calcium carbonate with various morphologies in different amino acid systems", J. Crystal Growth 285 (2005) 436-443.

Yu, J., Lei, M., Cheng, B.And Zhao, X. J., "Effects of PAA additive and temperature on morphology of calcium carbonate particles", Solid State Chem. 177 (2004) 681-689.