



PRODUCCIONES CIENTÍFICAS. Sección: Ciencias de la Ingeniería, Agronomía y Tecnología.

Disolución de Boratos en Agua con Dioxido de Carbono Disuelto.

Autores: *Morales, Graciela; Capretto, María; Mercado Fuentes, Lorgio y Quiroga, Oscar.*

Dirección: gmorales@unsa.edu.ar – oquiroya@unsa.edu.ar
Facultad de Ingeniería. Instituto de Investigaciones para la Industria Química (INIQUI). Consejo de Investigación, Universidad Nacional de Salta.
Avenida Bolivia 5150. (4400) Salta (Argentina).

Introducción:

Ulexita, hidroboracita y colemanita, son minerales borados cuya composición química puede expresarse como $[cCaO.gMgO.nNa_2O.bB_2O_3.wH_2O]$. Valores de b, c, g, n y w, se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1: Coeficientes de composición de minerales borados

Mineral	B	c	g	n	w
Ulexita	5	2	0	1	16
Hidroboracita	3	1	1	0	6
Colemanita	3	2	0	0	5

Estos minerales constituyen la principal materia prima para producir ácido bórico, mediante procesos de lixiviación con ácidos minerales. A través de estos procesos, además de ácido bórico, se obtienen cantidades importantes de líquidos y de barros ácidos altamente contaminantes. Desde el punto de vista de la preservación del medio ambiente, la disolución de estos minerales borados en agua con dióxido de

carbono disuelto, es potencialmente un proceso alternativo para la producción de ácido bórico. Su factibilidad se basa sobre diferentes estudios básicos realizados anteriormente por: Gulensoy y Kocakerim, 1978; Kocakerim M. et al., 1993; Alkan M. et al., 1985 y 1991; Morales G. et al., 2000.

Es importante destacar que, en general, los trabajos encontrados en la bibliografía sobre la disolución de boratos en agua con dióxido de carbono (CO_2) disuelto, se realizan utilizando soluciones sólido/líquido altamente diluidas y temperaturas menores que $50\text{ }^\circ\text{C}$. En este trabajo se estudia la disolución niveles próximos a la saturación del agua y a temperaturas de reacción hasta $70\text{ }^\circ\text{C}$. Esto permite considerar una situación mas realista desde el punto de vista industrial.

Por otra parte, la disolución de minerales borados en agua con CO_2 disuelto es una reacción heterogénea de tipo gas-líquido-sólido reactivo compleja, debiendo hacerse notar que para el tratamiento cinético de este tipo de reacciones, la información bibliográfica es bastante escasa.

Esta reseña muestra la necesidad y la importancia del trabajo que se presenta y que consiste en realizar estudios cinéticos de la disolución ulexita, hidroboracita y colemanita en agua con CO_2 disuelto, para obtener ácido bórico; investigando los efectos que, sobre la velocidad de la disolución, tienen el tamaño de partícula, la velocidad de agitación, la temperatura de reacción; la relación sólido/líquido y la temperatura de tratamiento térmico del mineral.

Parte Experimental:

Las muestras de los minerales ulexita, hidroboracita y colemanita que se utilizaron durante la experimentación, provienen de yacimientos ubicados en la Puna Argentina, meseta que se encuentra a 4000 metros sobre el nivel del mar y abarca parte de las provincias de Salta, Jujuy y Catamarca. Dichas muestras, cuyas composiciones químicas se presentan en la Tabla 2, contienen impurezas insolubles (cuarzo, arcilla, silicatos varios, yeso y cenizas volcánicas) y solubles (comúnmente cloruro de sodio y sulfatos, principalmente de calcio).

Parámetro	Ulexita	Hidroboracita	Colemanita
Insolubles (%)	15.94*	20.14**	13.40**
Agua Total (%)	23.36	-	-
Cloruro (%)	9.20	0.014	0.019
B ₂ O ₃ (%)	24.82	36.44	41.70
Sodio (% Na ₂ O)	4.41	-	-
Sodio (% Na)	5.96	-	-
Potasio (% K ₂ O)	0.66	-	-
CaO (%)	9.26	10.11	22.39
Hierro (% Fe)	0.03	-	-
Humedad (%)	-	0.74	1.63
Sulfatos (%)	-	1.47	0.47
MgO (%)	-	6.96	7.22

* Insoluble en ácido nítrico (1:5)/ ** Insoluble en agua

Los resultados de la Tabla 2, corresponden a muestras de minerales sin tratar, y se obtuvieron mediante: espectrometría de emisión atómica, espectrometría de absorción molecular, volumetría argentimétrica y gravimetría.

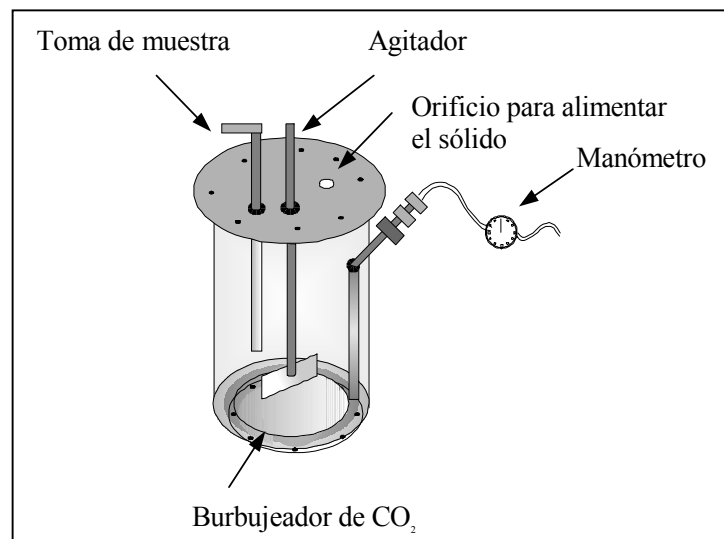


Figura 1: Esquema del reactor experimental.

Las muestras sólidas sometidas a disolución se obtuvieron moliendo los minerales en un molino a martillos y seguido de un tamizado mediante el empleo de Tamices Tyler, seleccionándose las fracciones siguientes:

- 1ª fracción: 18-25 M ($d_p = 0.774$ mm)
- 2ª fracción: 30-50 M ($d_p = 0.326$ mm)
- 3ª fracción: 60-100 M ($d_p = 0.163$ mm)

indicándose con d_p el diámetro medio de la muestra.

En la mayoría de los casos se utilizaron muestras de mineral virgen, sin que sea sometido a ningún proceso de purificación ni tratamiento fisicoquímico, con el propósito de aproximar los experimentos al proceso industrial. En todos los casos, su ley correspondiente fué determinada antes de realizar el experimento.

Para seguir el curso de la disolución se utilizó la conversión, o grado de transformación del mineral, la cual, en función de la masa de B_2O_3 que se halla disuelta en la fase líquida, puede expresarse del modo siguiente:

$$X = M_{B(L)} / M^o_B \quad (1)$$

donde $M_{B(L)}$ es la masa de B_2O_3 que se halla disuelta en agua a un tiempo dado; y M^o_B es la masa inicial de B_2O_3 que contiene la muestra sólida.

A tiempos de reacción previamente programados se tomaron muestras de la mezcla reaccionante, las cuales fueron inmediatamente filtradas. Del líquido filtrado se tomó una alícuota y se la diluyó con agua destilada. La solución diluida se agitó con un agitador magnético, para eliminar el exceso de dióxido de carbono, y se analizó mediante volumetría con hidróxido de sodio 0.075 N.

Se estudió la influencia que tiene sobre la velocidad de la disolución cada uno de los siguientes factores: temperatura, T; tamaño de partícula, d_p ; velocidad de agitación, n_r ; y relación sólido/líquido, $Ra = M^o$ (masa inicial de sólido) / V_L (volumen inicial de agua) y; T_{cal} , temperatura de tratamiento térmico del mineral. Sus correspondientes niveles se presentan en la Tabla 3.

Tabla 3: Factores y niveles	
Tamaño de partícula: d_p (mm)	0.163 ; 0.326 ; 0.774
Temperatura: T (°C)	25 ; 50 ; 60 ; 70
Velocidad de agitación: n_r (rpm)	520 ; 900 ; 1320 ; 1880
Relación sólido/líquido: Ra (g/ml)	0.01 ; 0.10 ; 0.14
Temperatura de calcinación: T_{cal} (°C)	150 ; 200 ; 300 ; 400 ; 500

Análisis de Resultados:

Comparación de velocidades de disolución en agua pura y en agua con dióxido de carbono disuelto:

En la Figura 2 se presentan resultados experimentales de la disolución de ulexita (puntos: ○ y ●), hidroboracita (puntos: □ y ■) y colemanita (puntos: ◇ y ◆) en agua pura (puntos: ○ □ ◇) y en agua con dióxido de carbono disuelto (puntos: ● ■ ◆), que se obtuvieron a: $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$; $d_p = 0.774\text{ mm}$; $R_a = 0.01\text{ g/ml}$; y $n_r = 520\text{ rpm}$.

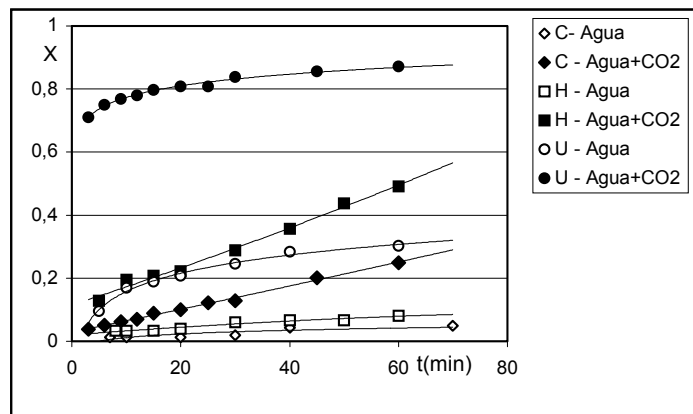


Figura 2: Disolución de minerales borados en agua pura y en agua con CO_2 .

Comparando entre sí las curvas de la Figura 2, se observa lo siguiente:

- i) el CO_2 disuelto en agua favorece considerablemente la velocidad de disolución de los minerales, con respecto a su velocidad de disolución en agua pura;
- ii) en cualquier medio disolvente, la velocidad de disolución de la ulexita es mucho mayor que la de la hidroboracita, y la de ésta es aún mayor que la de la colemanita.

El hecho de que la presencia de dióxido de carbono provoque un aumento en el grado de disolución del mineral, ha sido explicado por Alkan y Kocakerim (1987), Kum C., et al. (1994) y Kunkul A., et al. (1997). Estos autores consideran que el ácido carbónico que se produce durante la absorción de dióxido de carbono en agua, origina mejores condiciones de reacción al cambiar el pH.

Influencia de la velocidad de agitación:

Con el objeto de estudiar la influencia de la velocidad de agitación sobre la velocidad de disolución de los minerales borados en agua con dióxido de carbono disuelto, se programó y se realizó un conjunto de experimentos a los niveles de n_r que se indican en la Tabla 3, manteniendo los factores restantes a un nivel fijo. Los resultados de estos experimentos nos permitieron inferir que la velocidad de agitación no tiene un efecto significativo sobre la velocidad de disolución.

Ulexita - Influencia del tamaño de partícula:

En la Figura 3 se presentan gráficamente los resultados de la disolución de ulexita que se obtuvieron a: $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$; $R_a = 0.01\text{ g/ml}$; $n_r = 520\text{ rpm}$; y a distintos tamaños de partícula. En esta figura se observa que la velocidad de la disolución aumenta a medida que disminuye el tamaño de la partícula. Este mismo efecto también ha sido observado a distintas temperaturas y relaciones sólido/líquido, y es común a todas las transformaciones fluido-sólido reactivo en los que no hay control por difusión en los poros.

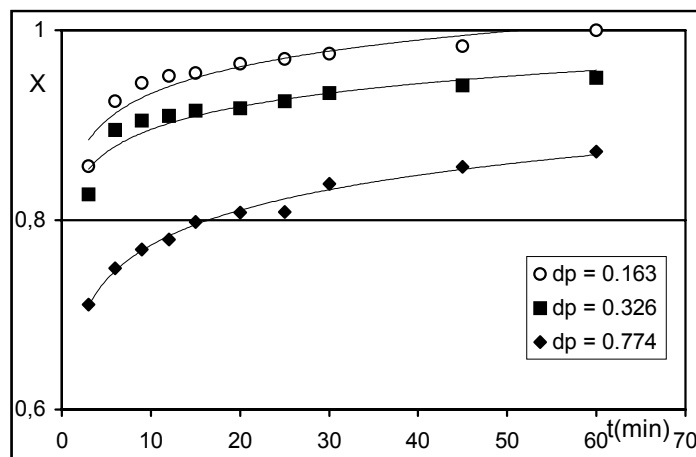


Figura 3: Ulexita - Efecto del tamaño de partícula.

Ulexita - Influencia de la temperatura:

La influencia de la temperatura sobre la velocidad de disolución de ulexita, se muestra en la Figura 4, cuyos datos se obtuvieron a: $d_p = 0.396\text{ mm}$; $R_a = 0.01\text{ g/ml}$; $n_r = 520\text{ rpm}$. En esta figura se observa que a medida que aumenta la temperatura aumenta la velocidad de disolución del mineral; y no hay una diferencia notable entre los datos que se obtuvieron a $50\text{ }^\circ\text{C}$ y a $70\text{ }^\circ\text{C}$, lo cual puede explicarse por el hecho de que la concentración de equilibrio de CO_2 en la fase líquida disminuye al aumentar la temperatura.

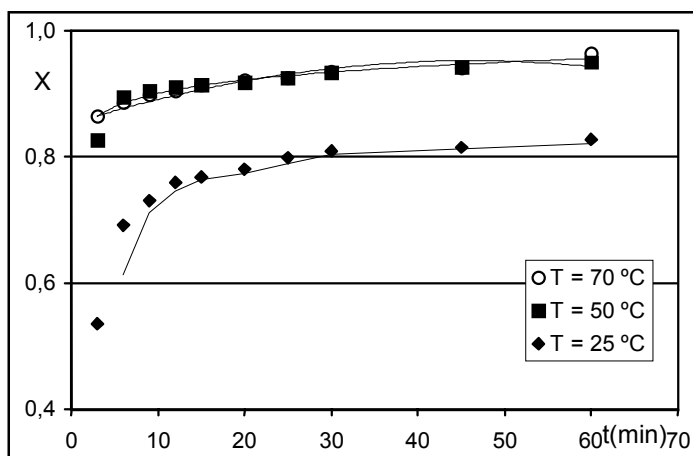


Figura 4: Ulexita - Efecto de la temperatura.

Ulexita - Influencia de la relación sólido/líquido, Ra:

En la Figura 5 se presentan resultados de experimentos realizados a: T = 70 °C; $d_p = 0.163$ mm; $n_r = 520$; y a distintas relaciones sólido/líquido. En ella se observa que a medida que aumenta Ra, la velocidad de la disolución disminuye.

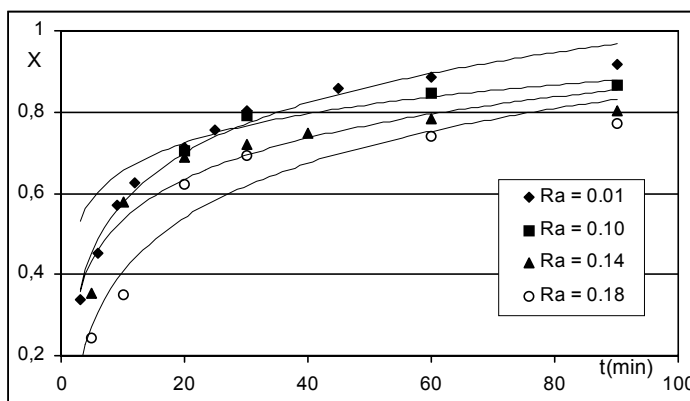


Figura 5: Ulexita -Efecto de la relación sólido - líquido, Ra.

El efecto observado de Ra sobre la velocidad de la disolución, puede explicarse a través del factor estequiométrico: $Re = M_C^0/M_C$, donde M_C^0 es el número de moles iniciales de CO_2 que contiene la fase líquida, y M_C es el número de moles que se requieren para disolver una masa dada de mineral. Mediante cálculos estequiométricos se deduce que por cada mol de ulexita se requieren 4 moles de CO_2 , es decir que $M_C = 4 M^0 L_M/m_U$, siendo L_M la ley del mineral, m_U el peso molecular de la

ulexita y M^o la masa inicial de la muestra sólida; y a partir de datos de saturación de CO_2 , obtenemos que $M_C^o = V_L C_{CO_2}$, donde C_{CO_2} es la concentración molar de saturación de CO_2 , cuyo valor depende de la temperatura, y V_L es el volumen inicial de agua. Por consiguiente resulta:

$$Re = M_C^o / M_C = m_U C_{CO_2} / 4 Ra L_M \quad (2)$$

debiendo hacerse notar que Re es inversamente proporcional a Ra .

Para un experimento dado, si $Re > 1$, entonces la reacción se realiza en condiciones de exceso estequiométrico de CO_2 , y, en tales casos, la velocidad de absorción de CO_2 resulta irrelevante. En cambio, para $Re < 1$, la reacción se inicia con defecto de CO_2 , y por consiguiente su velocidad de absorción jugará un rol importante debiendo esperarse, en algunos casos, que actúe como etapa controlante de la velocidad del proceso.

Ulexita - Efecto del tratamiento térmico:

Con el objeto de investigar el efecto que tiene el tratamiento térmico de la ulexita sobre su velocidad de disolución, se realizaron experimentos con muestras calcinadas durante 5 horas a una temperatura de 300 °C. Los resultados experimentales se muestran en la Figura 6 para un diámetro de partícula de 0.326 mm, una relación sólido/líquido de 0.01 g/ml y distintas temperaturas de disolución. En ella se observa que a 50 °C no hay diferencias apreciables entre la velocidad de la disolución de ulexita sin calcinar y calcinada, mientras que a 70 °C la velocidad de la reacción de la ulexita calcinada es sensiblemente mayor que la de la muestra sin calcinar. Este efecto también ha sido observado para otros tamaños de partículas.

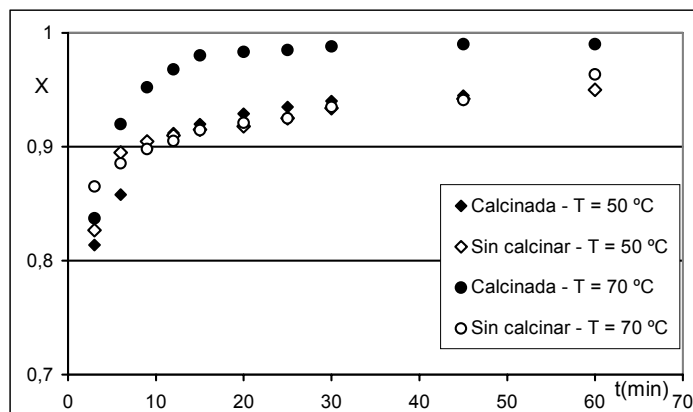


Figura 6: Ulexita - Efecto del tratamiento térmico.

Ulexita - Efecto del burbujeo de CO₂ sobre la velocidad de disolución:

El efecto que tiene el burbujeo de dióxido de carbono sobre la velocidad de la disolución fué estudiado cualitativamente mediante algunos experimentos. Estos fueron realizados con agua inicialmente saturada con CO₂, y a partir del momento en que los reactivos se ponían en contacto se interrumpió su burbujeo. En la Figura 7 se muestran los resultados de uno de los experimentos realizados (puntos: ○), y, con el propósito de comparar resultados, se han incluido en dicha figura los datos de disolución de ulexita en agua pura (puntos: ◆) y en agua con burbujeo continuo de CO₂ durante todo el experimento (puntos: ■). De los resultados obtenidos se infiere que el mineral se disuelve hasta que se agota el CO₂ que contiene inicialmente el agua, y a partir de ese momento la velocidad de disolución se hace prácticamente nula.

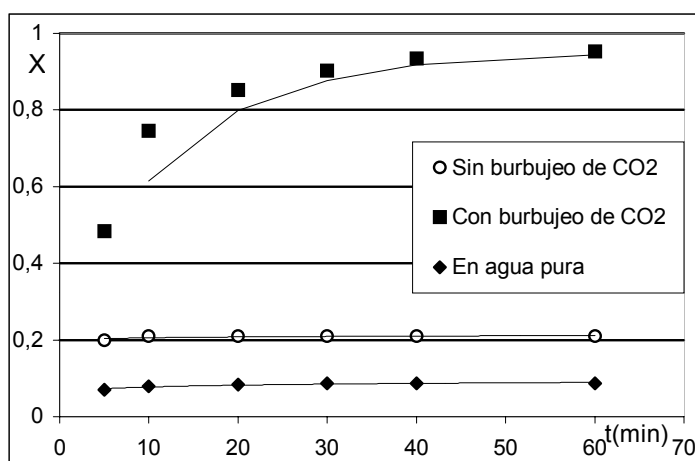


Figura 7: Ulexita - Efecto del burbujeo de CO₂.

Hidroboracita - Influencia del Tamaño de Partícula:

En la Figura 8 se presentan gráficamente los resultados de la disolución de hidroboracita que se realizaron a: T = 50 °C; Ra = 0.01 g/ml; n_r = 520 rpm; y a distintos tamaños de partícula. En ella puede observarse que, al igual que en el caso de la ulexita, la velocidad de la disolución aumenta al disminuir el diámetro de la partícula.

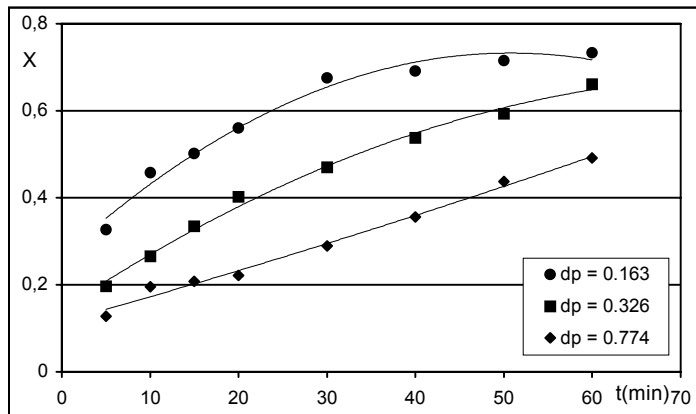


Figura 8: Hidroboracita - Efecto del tamaño de partícula.

Hidroboracita - Influencia de la temperatura:

La influencia de la temperatura sobre la velocidad de disolución de hidroboracita, se muestra en la Figura 9. Estos datos se obtuvieron a: $d_p = 0.396$ mm; $R_a = 0.01$ g/ml; $n_r = 520$ rpm. En ella se observa que, al igual que en el caso de la ulexita, la velocidad de la disolución aumenta con el aumento de la temperatura.

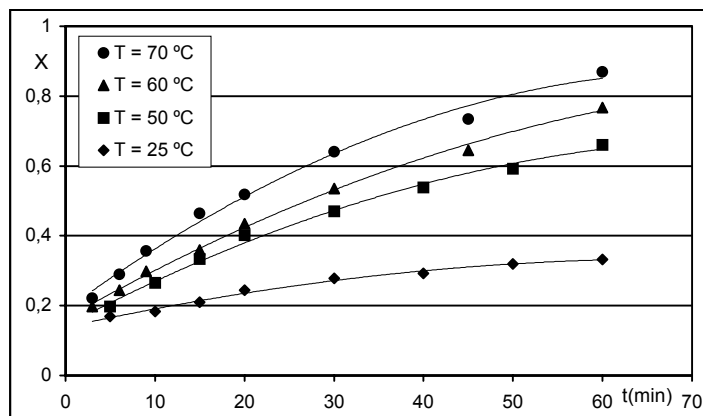


Figura 9: Hidroboracita - Efecto de la temperatura.

Hidroboracita - Efecto de la relación sólido/líquido, R_a :

En la Figura 10 se presentan los resultados de los experimentos realizados a: $T = 70$ °C; $d_p = 0.163$ mm; $n_r = 520$; y a distintas relaciones sólido/líquido.

Según puede observarse en la Figura 10, a medida que aumenta R_a la velocidad de la disolución disminuye considerablemente, efecto que también hemos observado anteriormente en la disolución de la ulexita, y puede explicarse aquí también a través del factor estequiométrico Re .

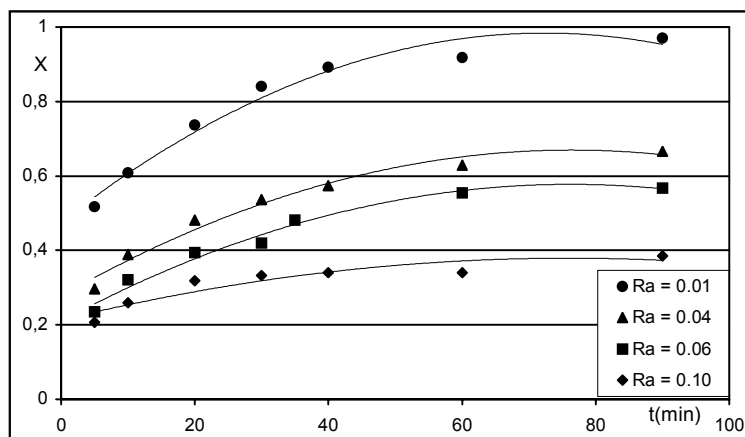


Figura 10: Hidroboracita -Efecto de la relación sólido/líquido, Ra.

Hidroboracita - Efecto del tratamiento térmico:

El efecto que tiene el tratamiento térmico de la hidroboracita sobre su velocidad de disolución, fué analizado mediante experimentos que se realizaron con muestras calcinadas durante 5 horas a las siguientes temperaturas: 300 °C; 400 °C; 500 °C; y 600 °C. Los resultados de estos experimentos se muestran en la Figura 11, correspondientes a un diámetro de partícula de 0.163 mm, una relación sólido/líquido de 0.1 g/ml y una temperatura de disolución igual a 70 °C. En ella se observa que la velocidad de disolución de las muestras de hidroboracita calcinada es mayor que la de la muestra sin calcinar. También se observa que la velocidad aumenta a medida que crece la temperatura de calcinación, alcanzando su valor máximo para una temperatura de calcinación igual a 500 °C, y a partir de allí comienza a disminuir.

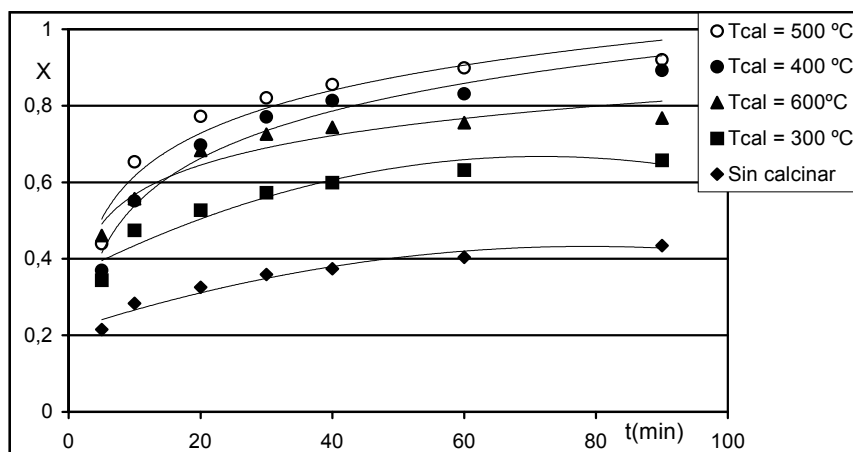


Figura 11: Hidroboracita – Efecto del tratamiento térmico.

Colemanita - Disolución en agua con CO₂ disuelto:

Dada la baja solubilidad de la colemanita y su lenta velocidad de disolución, se hicieron pocos experimentos cinéticos de este mineral. Los resultados de algunos de ellos se muestran en las Figuras 12 y 13. En la primera, puede observarse el efecto del tamaño de la partícula, y, en la segunda, el efecto de la temperatura. A través de estas figuras se concluye que los efectos de ambos factores son los mismos que se observaron en la disolución de ulexita y de hidroboracita, y son coincidentes con los efectos que señalaron Alkan, M. et al.; 1985.

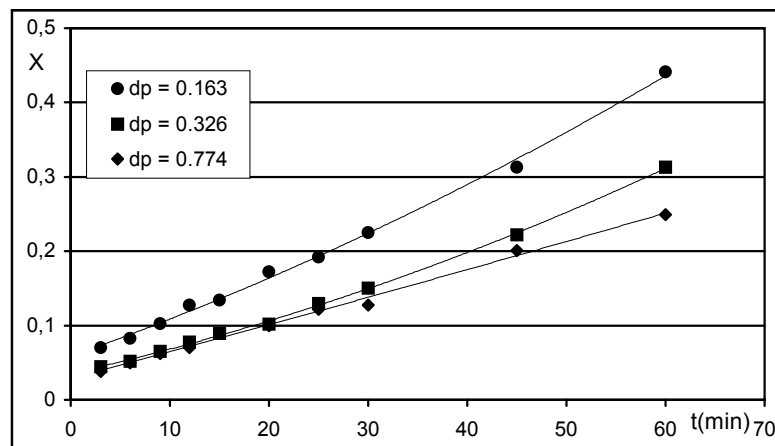


Figura 12: Colemanita - Efecto del tamaño de partícula - T = 50 °C.

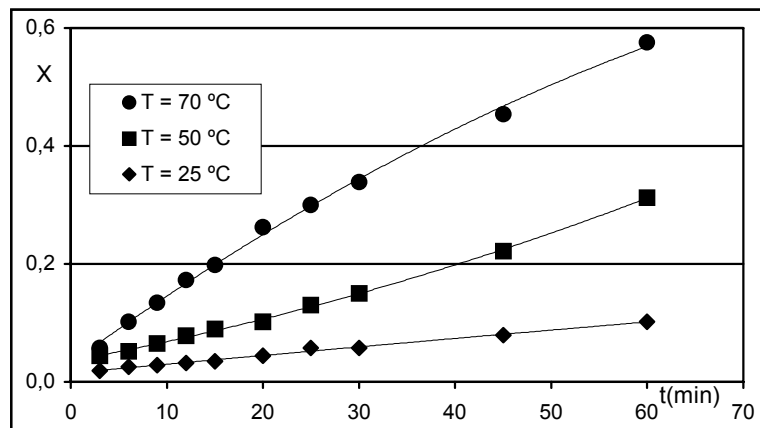


Figura 13: Colemanita. Efecto de la temperatura - d_p = 0,326 mm.

Cálculo de la velocidad inicial r_s^0 :

La influencia que tienen los factores T y d_p sobre la velocidad observada de la disolución, fueron cuantificados a través de la velocidad inicial:

$$r_s^0 = A e^{-E^0/RT} / d_p^a. \quad (3)$$

Tanto r_s^0 como los coeficientes A, E^0 y a , se estimaron de datos experimentales mediante regresión lineal, para conjuntos de experimentos realizados a distintos niveles de T y d_p , y a un mismo nivel de factores restantes. Si bien es cierto que en el tratamiento de sistemas fluido-sólido reactivo la ec.(3) no es totalmente exacta, hemos podido comprobar que a través de las estimas de los coeficientes E^0 y a , es posible inferir cuáles son las etapas controlantes más probables del proceso.

Parametros Adjuntos a r_s^0 :

En la Tabla 4 se presentan las estimas de los parámetros cinéticos E^0 y a , adjuntos a la ec. (3), para los tres minerales y a distintos niveles de Ra. Los valores de E^0 corresponden a los de una energía de activación aparente, por cuanto incluyen a la energía de activación correspondiente a la absorción de CO_2 en agua.

Ra (g/ml)	Ulexita		Hidroboraquita		Colemanita	
	E^0	a	E^0	a	E^0	a
0.01	1651	0.185	3432	0.579	6796	0.471
0.14	2689	0.209	3330	0.342	---	---

Según puede observarse en la Tabla 4, las estimas de E^0 y a , dependen del tipo de mineral y de Ra. A través de las estimas de a , cuyos valores son menores que 1, puede inferirse que la velocidad de la disolución está controlada, en algunos casos, por mecanismos difusivos y, en otros, por la velocidad de los cambios estructurales internos y externos que experimenta la partícula.

Conclusiones:

Se estudió experimentalmente la disolución de ulexita, hidroboracita y colemanita en agua con dióxido de carbono disuelto, a distintos niveles de los factores: Ra, relación sólido/líquido; T, temperatura de disolución; d_p , tamaño de partícula; n_r , velocidad de agitación y; T_{cal} , temperatura de calcinación del sólido. Del análisis de los resultados experimentales se concluye lo siguiente:

- 1°. El dióxido de carbono disuelto en agua favorece considerablemente la velocidad de disolución de los minerales borados, con respecto a sus correspondientes velocidades de disolución en agua pura. Este hecho, como ha sido explicado por Alkan y Kocakerim, 1987; Kum C. et al., 1994 y Kunkul A. et al., 1994, se debe al cambio de pH que se origina durante la absorción de dióxido carbono en agua.
- 2°. El aumento observado de la velocidad de disolución de todos los minerales a medida que crece la temperatura y disminuye el diámetro de la partícula, es un hecho esperado en la mayoría de las reacciones fluido-sólido reactivo.
- 3°. La disminución que experimenta la velocidad de disolución de todos los minerales a medida que aumenta Ra, puede explicarse a través del factor Re, el cual, para cualquiera de los minerales borados, puede calcularse como: $Re = M_C^0/M_C = m_M C_{CO_2}/\nu_{CO_2} Ra L_M$; donde m_M es el peso molecular del mineral y ν_{CO_2} es el coeficiente estequiométrico del CO_2 . Si $Re > 1$, entonces la reacción se realiza en condiciones de exceso estequiométrico de CO_2 . En tales casos, la velocidad de absorción de CO_2 resulta irrelevante. En cambio, para $Re < 1$, la reacción se inicia con defecto de CO_2 , y por consiguiente su velocidad de absorción jugará un rol importante debiendo esperarse que actúe como etapa controlante de la velocidad del proceso.
- 4°. Las causas de la escasa influencia que tiene la velocidad de agitación sobre la velocidad de la disolución de los tres minerales borados, pueden ser diversas, debiendo esperarse en principio que tenga mucho que ver con la velocidad de la etapa controlante de la reacción.
- 5°. En cuanto al tratamiento térmico del mineral se observa:
 - i) a 50 °C no hay diferencias apreciables entre la velocidad de la disolución de ulexita sin calcinar y calcinada, mientras que a 70 °C la velocidad de la reacción de la ulexita calcinada es sensiblemente mayor que la de la muestra sin calcinar;

- ii) la velocidad de disolución de las muestras de hidroboracita calcinada es mayor que la de las muestras sin calcinar; observándose que dicha velocidad aumenta a medida que crece la temperatura de calcinación, alcanzando su valor máximo para una temperatura de calcinación igual a 500 °C, y a partir de allí comienza a disminuir.
- 6°. Las estimas de los valores del parámetro a , de la ec. (3), permiten inferir que la velocidad de la disolución está controlada, en algunos casos, por mecanismos difusivos y, en otros, por la velocidad de los cambios estructurales internos y externos que experimenta la partícula.

Bibliografía:

- Alkan M., Kocakerim M. M. y Colak S., 1985, "Dissolution kinetics of colemanite in water saturated by carbon dioxide", J. Chem. Tech. Biotechnol., **35A**, 382-386.
- Alkan M. y Kocakerim M. M., 1987, "Dissolution kinetics of ulexite in water saturated by sulphur dioxide", J.Chem. Tech. Biotechnol., **40**, 215-222.
- Alkan M., Oktay M., Kocakerim M. M. y Karagolge Z., 1991, "Dissolution kinetics of some borates mineral in CO₂ - saturated water", Hydrometallurgy, **26**, 255-262.
- Gulensoy H. y Kocakerim M. M., 1978, "Solubility of ulexite mineral in CO₂ - containing water and geological formation of this mineral", Bull. Miner. Res. Explor. Turkey, **90**, 1-19.
- Kocakerim M. M., Colak S., Davies T. y Alkan M., 1993, "Dissolution kinetics of ulexite in CO₂-saturated water", Canadian Metallurgical Quarterly, **32**, 4, 393-396.
- Kum C., Alkan M. y Kocakerim M. M., 1994, "Dissolution kinetics of calcinated colemanite in ammonium chloride solution", Hydrometallurgy, **36**, 259-268.
- Kunkul A., Yapici S., Kocakerim M. M. y Copur M., 1997, "Dissolution kinetics of ulexite in ammonia solution saturated with carbon dioxide", Hydrometallurgy, **44**, 135-145.
- Morales G. V., Capretto M. E., Mercado Fuentes L., Quiroga O. D., 2000, "Dissolution kinetics of hydroboracite in water saturated with carbon dioxide", Hydrometallurgy, **58**, 127-133.