

Lixiviación de colemanita a bajas
temperaturas

Leaching colemanite at low
temperatures

Adolfo Riveros^{1,2,3}

Leung Kwok^{2,3}

Martin Bonini^{3,4}

Tomás Mendioroz^{1,3}

¹ Facultad de Ingeniería, Av. Bolivia 5150, 4400, Argentina.

² Consejo de Investigación de la U.N.Sa. (CIUNSa), Av. Bolivia 5150, 4400, Argentina.

³ Instituto de Beneficio de Minerales (INBEMI), Av. Bolivia 5150, 4400, Argentina.

⁴ Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, INIQUI, 4400, Argentina.



RESUMEN

Argentina es uno de los principales productores de boratos a nivel mundial, si bien su posición líder en la región ha decaído en los últimos años, continua la explotación en la región del noroeste del país. Son cuatro los boratos explotados, a saber, ulexita, tincal, hidroboracita y colemanita. Una parte de la producción es destinada a la fabricación de ácido bórico, la que se realiza a partir de ulexita (borato de sodio y calcio) y recientemente a partir de hidroboracita (borato de calcio y magnesio).

La producción de ácido bórico se localiza principalmente en la provincia de Salta, en todos los casos se realiza por lixiviación en tanque agitado, a temperatura cercana a los 70 °C, siendo la materia prima clásica la ulexita, y ácido sulfúrico como lixivante. La sustitución de ulexita como materia prima boratada, se debe fundamentalmente a la reducción de las reservas, por un consumo excesivo. El reemplazo de la ulexita por hidroboracita, requiere en la etapa de reducción de tamaño de un mayor consumo energético [1].

El empleo de colemanita (borato de calcio) como materia prima boratada presenta ventajas respecto de la hidroboracita, ya que consume menos energía en la etapa de reducción de tamaño, además de que no produce especies solubles como subproducto de reacción.

Los ensayos de lixiviación fueron realizados en columna, a temperatura ambiente, con recirculación del agente lixivante, variando los rangos granulométricos de mena. Se empleó la cantidad de agua necesaria para mantener disuelto el ácido bórico; se realizó un ensayo empleando una menor cantidad de agua, y con lavados del lecho con agua caliente.

Se estudia el efecto del tamaño de partícula, obteniendo mayor conversión para la fracción más fina (70%), pero con taponamiento parcial del lecho por la generación de finos.

Palabras Clave: Procesamiento de minerales, hidrometalurgia, lixiviación, Colemanita.

ABSTRACT

Argentina is one of the main producers of borates worldwide, although its leading position in the region has declined in recent years,

exploitation continues in the northwest region of the country.

There are four exploited borates, namely, ulexite, tincal, hydroboracite and colemanite. A part of the production is destined to the production of boric acid, which is made from ulexite (sodium and calcium borate) and recently from hydroboracite (calcium and magnesium borate).

The production of boric acid is located mainly in the province of Salta, in all cases it is carried out by hot leaching method in stirred tank, being the classic raw material for the process the ulexite, and sulfuric acid as a leaching agent.

The substitution of ulexite as a borated raw material is mainly due to the reduction of reserves due to excessive consumption. The replacement of ulexite with hydroboracite requires a greater energy consumption in the size reduction stage [1].

The use of colemanite (calcium borate) as a borated raw material has advantages over hydroboracite, due to lower energy consumption in the size reduction stage, besides that it does not produce soluble species as a reaction by-product.

The leaching tests were carried out in column, at room temperature, with recirculation of the leaching agent, varying the ore granulometric ranges. The amount of water necessary to keep the boric acid dissolved was used; a test was carried out using a smaller amount of water, and with bed washes with hot water.

The effect of the particle size is studied, obtaining greater conversion for the finer fraction (70%), but with partial plugging of the bed by the generation of fines.

Keywords: Mineral processing, hydrometallurgy, leaching, colemanite.

INTRODUCCIÓN

La producción boratera de Argentina (fig. 1) se concentra mayoritariamente en las provincias de Salta y Jujuy, posicionando históricamente como el tercer productor mundial [2], situación que ha cambiado en los últimos años, ubicándose en la quinta posición actualmente [6, 7].

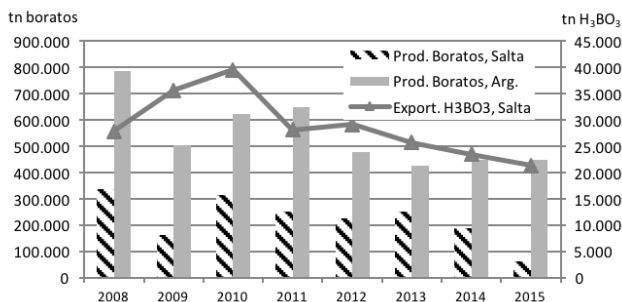


Fig. 1: Evolución de la producción de boratos de Argentina y de Salta; exportación de ác. bórico de Salta [6, 7].

Son cuatro los boratos explotados, a saber, ulexita, tincal, hidroboraquita y colemanita. Una parte de la producción boratera es destinada a la fabricación de ácido bórico, producción que se localiza principalmente en la provincia de Salta [4, 5]. La figura 1 muestra la evolución de las exportaciones argentinas, para la posición arancelaria 28.10.00.10.000.A correspondiente al ácido bórico, donde se observa una caída sostenida de las exportaciones.

El método empleado para fabricar ácido bórico inicia con la reducción por tamaños de la mena, clasificación por tamaños, luego una etapa de concentración magnética, donde el rechazo magnético es la corriente rica en el borato (diamagnético), a continuación la fracción < 1mm es alimentada a un reactor tanque agitado, donde procede la lixiviación ácida a 70 °C, luego se separan los insolubles en un filtro prensa [2].

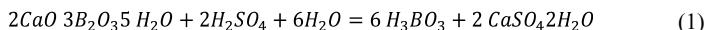
La solución filtrada caliente es enfriada, cristalizando el ácido bórico, el que se filtra y seca, mientras que el líquido filtrado (aguas madres) es recirculado al reactor.

La materia prima clásica para el proceso es la ulexita (borato de sodio y calcio) y el ácido sulfúrico como lixiviante. Actualmente una de las empresas productoras local, ha reemplazado la ulexita por hidroboraquita (borato de calcio y magnesio), lo que trae aparejado mayores consumos energéticos en la etapa de reducción de tamaño, puesto que la hidroboraquita presenta un índice de trabajo de 12,5 kWh/tc, mayor al correspondiente a la ulexita, que es de 6 kWh/tc [1].

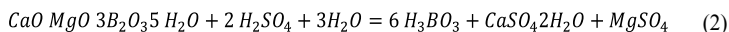
La colemanita (borato de calcio), cuyo índice de trabajo es de 9

kWh/tc [2], a la fecha no se emplea como materia prima para elaborar ácido bórico, pero no existe limitación técnica para su empleo, por lo que se estudia su aplicación.

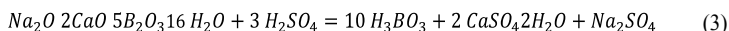
La lixiviación de colemanita (ec. 1) produce además del ácido bórico, sulfato de calcio (yeso) como subproducto de la reacción.



En el caso de empleo de hidroboracita (ec. 2), se produce además del yeso, sulfato de magnesio, el que es parcialmente soluble, lo que representa un problema de calidad del ácido bórico al cristalizarlo posteriormente [2].



Para el caso de ulexita como materia prima (ec. 3), se obtiene sulfato de sodio, sal parcialmente soluble, la que se concentra en las aguas madres y representa también un problema para la calidad del ácido bórico.



La cantidad de agua que se emplea es la necesaria para mantener disuelto el ácido bórico producido, logrando así la separación de los insolubles por filtración en caliente.

En la tabla 1, se presentan datos estequiométricos comparativos para la producción de ácido bórico a partir de los distintos tipos de boratos disponibles en la región.

Tabla 1. Comparación de producción de ácido bórico para 100 kg de mineral puro [3].

<i>Especie</i>	<i>Tincal</i>	<i>Ulexita</i>	<i>Hidroboracita</i>	<i>Colemanita</i>
<i>Mineral puro, kg</i>	100	100	100	100
<i>Ac. Sulfúrico, kg</i>	25,7	36,3	47,7	47,7
<i>Insolubles (*), kg</i>	0	42,5	41,6	83,7
<i>Solubles, kg</i>	37,2	17,5	29,1	0
<i>H₃BO₃, kg</i>	64,8	76,3	89,8	90,2

(*) Para una mena real debe adicionarse la masa de insolubles de la ganga.

Nótese en la tabla 1, que para el caso de colemanita, no se producen sales solubles, lo que repercute en una mejor calidad del ácido bórico producido. Como desventaja, es la reacción que genera mayor cantidad de insolubles, los que deben sumarse a la ganga presente en la mena, y que deben ser dispuestos adecuadamente.

La lixiviación de colemanita, a 70 °C, y tamaño de partícula de 0,25 mm, logra una conversión superior al 90% en 30 minutos, disminuyendo la conversión a medida que aumenta el tamaño de partícula a lixiviar [2].

En el presente trabajo se muestran los resultados de ensayos de lixiviación de colemanita en columna, a temperatura ambiente, con recirculación del agente lixivante, variando los rangos granulométricos empleados, con el objetivo de determinar el tiempo de reacción para las condiciones antes citadas.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Lixiviación en columna 1

Se dispuso de una determinada masa de mena de colemanita de ley 39% B_2O_3 , de granulometría acotada, en una columna de acrílico, de volumen total 5 L, por la que mediante una bomba de diafragma se alimenta la solución lixivante por la parte superior, a razón de 0,22 L/cm² h. La columna posee un falso fondo, de manera de retener el lecho de mineral y lograr la evacuación del lixiviado, que además evacua una parte de los finos producidos.

Se opera con ciclos de riego y drenaje, controlados por un temporizador mecánico. Se estableció el tiempo de riego de 15 minutos y un secado de 30 minutos. La figura 2 muestra el esquema del equipo empleado y la imagen correspondiente.

La solución lixivante, constituida por ácido sulfúrico y agua, se preparó con el 75% del ácido sulfúrico correspondiente al estequiométrico y agua necesaria para disolver la totalidad del ácido bórico a producir, resultando una concentración inicial del lixivante 0,20 molar.

Se realizaron ensayos para tres granulometrías distintas, a saber, $Dp_1 = 2,7$ mm, $Dp_2 = 3,7$ mm y $Dp_3 = 1,84$ mm. En todos los casos con igual masa de mineral y concentración de lixivante. El tiempo de lixiviación fue de 26 horas, de las cuales 8,5 hs. correspondieron a

riego y 17,5 hs. a drenaje/secado.

Se tomaron aproximadamente 10 muestras líquidas durante cada ensayo, determinando para cada muestra el contenido de B_2O_3 , monitoreando paralelamente el pH del lixiviado.

Cuando el pH del lixiviado crece por encima de 3,7, se agrega más ácido sulfúrico, a razón de un 5% del estequiométrico por cada alicuota, repitiendo el procedimiento hasta que el pH se mantenga constante y sea inferior a 3,7, considerando en tal caso finalizado el ensayo.



Figura 2. Lixiviación de colemanita en columna, escala planta piloto.

Por otro lado, cuando el yeso producido en la reacción provoca el anegamiento de la columna, se descarga la pila y se da por concluido el ensayo de columna.

A los fines de consumir el ácido residual en el lixiviado, se lleva el sólido agotado y las aguas madres a un tanque agitado, prosiguiendo la reacción, con calefacción y agitación mecánica. Al finalizar el ensayo, se filtra el sistema, llevando el residuo sólido a estufa y las aguas madres a evaporación solar, de manera de insaturar el sistema y provocar la precipitación de ácido bórico.

Se determinó B_2O_3 por titulación, tanto en las muestras líquidas tomadas a lo largo de cada ensayo, de las aguas madres finales y del residuo sólido agotado, de manera de seguir el curso de la reacción y calcular la conversión η_i (ec. 4).

$$\eta_i(\%) = \frac{g \text{ ácido bórico disuelto}}{g \text{ ácido bórico equivalente alimentado}} 100$$

Evaporación

476 Los ensayos de evaporación de las aguas madres (lixiviado), se

realizaron con un concentrador solar del tipo Parabólico (fig. 4), de 1,4 m de diámetro, con una potencia efectiva de aproximadamente 500 Watts. La muestra de agua madre fue dispuesta en una bandeja de vidrio pyrex, de sección elíptica, de volumen máximo 3 litros.

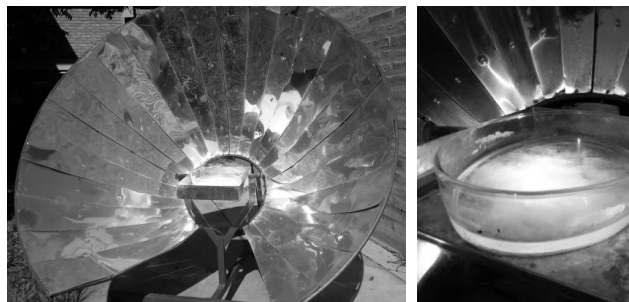


Figura 3. Concentrador solar parabólico, evaporación y cristalización de ácido bórico

El volumen dispuesto de agua madre para evaporar fue sometido a evaporación en condición estática, al evaporar el agua, se produce la cristalización del ácido bórico. Una vez evaporado cerca del 80% del agua, se realizó la separación sólido líquido por filtración al vacío, a temperatura ambiente. Los cristales fueron secados en estufa a 50 °C. Las tasas de evaporación alcanzadas fueron del orden de los 5 mL/min, con máximas tasas de 9 mL/min.

Lixiviación en columna 2

Se realizó el ensayo a temperatura ambiente, empleando una masa de mena 6 veces superior a los anteriores ensayos, con el objetivo de estudiar la factibilidad de emplear menor cantidad de agua fresca. Se inició el ensayo con el 30% del agua necesaria para mantener disuelto el ácido bórico a producir. Los periodos de riego fueron de 1 hora y de drenaje de 1 hora. La solución lixivante se preparó inicialmente con el 40% del requerimiento estequiométrico del ácido sulfúrico, es decir 0,6 molar. Una vez consumido el ácido, se fueron agregando alícuotas del 10% del requerimiento estequiométrico.

Se efectuaron cuatro lavados del lecho de mineral lixiviado con agua fresca, que permitió recuperar el ácido bórico cristalizado y además la remoción de parte del yeso producido. Se descarga el mine-

ral agotado cuando se produce el anegamiento total de la columna provocado por el yeso. Finalmente se lleva a tanque agitado, continuando con la lixiviación en caliente, con agregado del resto de ácido hasta pH constante y menor a 3,7.

RESULTADOS Y DISCUSION

El tiempo de lixiviación para todos los ensayos en columna, a temperatura ambiente (20°C) fue de aproximadamente 26 hs., logrando conversiones del 58% para la granulometría mayor y 70% para las fracciones más finas. El anegamiento del lecho de mineral provocada por la formación de finos (yeso) inicia por lo general a las 20 hs. de ensayo, provocando una disminución de la conversión (fig. 4).

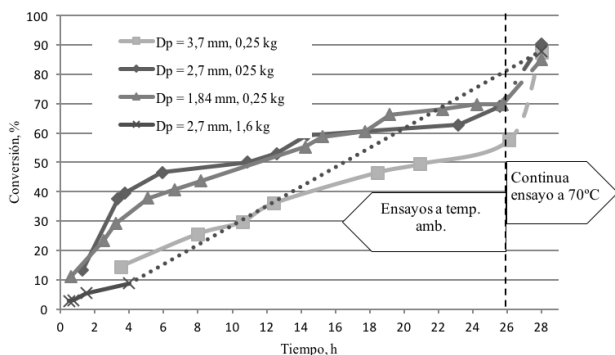


Figura 4. Conversión vs. Tiempo de reacción, ensayos en columna, a temperatura ambiente

La lixiviación del mineral por agitación mecánica y calefacción (70°C) posterior al ensayo en columna, posibilitó mayores conversiones, en todos los casos, cercanas al 87%. Esto último provocado por el desprendimiento del yeso superficial, que dificulta el ataque ácido en la columna. Cabe señalar que la disgregación de las partículas de mineral, provocada por el ataque del lixivante en la columna, posibilita continuar la lixiviación en tanque agitado, sin necesidad de una etapa adicional de reducción de tamaño. La fracción gruesa residual es inferior al 5% de la masa total de mena.

Para el ensayo que emplea menor cantidad de agua, si bien la conversión final es similar al resto de los ensayos, el anegamiento per-

manente del lecho dificulto el desarrollo del mismo, provocado por el yeso formado y la cristalización del ácido bórico en el lecho mineral, en las mangueras y bomba de recirculación. La recuperación de cristales por lavado con agua fresca fue insuficiente, debido a canalizaciones en el lecho, provocando una menor recuperación.

CONCLUSIONES

La lixiviación ácida de colemanita, en frío es posible, logrando conversiones de hasta el 70%.

El tiempo requerido para la lixiviación en frío es muy superior al proceso convencional.

El método requiere menos energía a consumir en la etapa de reducción de tamaño del mineral.

La evaporación del agua para provocar la cristalización del ácido bórico producido requiere de energía adicional, la que se logra por evaporación solar, método factible de aplicar gracias a las condiciones climáticas en la región de la puna.

REFERENCIAS

1. H. Flores. “Industrialización de los Boratos del NOA”, Ed. Gofica. Salta. 2002.
2. H. Flores. “El Beneficio de los Boratos”. Crisol Ediciones. 2004.
3. A. Riveros Z., H. Flores, L. Kwok. “Obtención de ácido bórico mediante lixiviación con Hidroboracita”, XIII JATRAMI. Mendoza, Argentina. 2016.
4. D. Sanchez Fernandez. “Anuario Estadístico Provincia de Salta 2013”. Dirección General de Estadísticas de la provincia de Salta. 1ra ed. 2014.
5. N. Itzcovich. “Anuario Estadístico de la República Argentina”. INDEC. 1ª Ed. 2014.
6. R. D. Crangle. “Boron”. Minerals Yearbook. U.S. Geological Survey. 2016.
7. S. Wacaster. “The Mineral Industry of Argentine”. Minerals Yearbook, Argentine Advance Release. U.S. Geological Survey. 2015.