

Estudios Cinéticos de la Disolución de Hidroboracita en Soluciones de Ácido Clorhídrico y Ácido Sulfúrico

Graciela V. Morales y Oscar D. Quiroga

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

Resumen

Se realizan estudios cinéticos de la disolución de hidroboracita en soluciones de ácido clorhídrico y ácido sulfúrico en un reactor tanque agitado discontinuo de acero inoxidable, a presión atmosférica. Se investiga el efecto de la temperatura, el tamaño de partícula, la relación sólido/líquido y la concentración de ácido sobre la velocidad de disolución. Los resultados experimentales permiten observar que la velocidad de disolución aumenta con el incremento de la concentración del ácido y de la temperatura, y disminuye con el aumento del tamaño de partícula y con la relación sólido/líquido. La energía de activación aparente calculada para la disolución de hidroboracita en soluciones de ácido clorhídrico es 44.9 kJ/mol, lo cual no permite inferir cual es la etapa controlante del proceso; mientras que la energía de activación aparente calculada para la disolución de hidroboracita en soluciones de ácido sulfúrico es 14.6 kJ/mol, lo cual permite inferir que el proceso ocurre con control difusivo.

Palabras claves: hidroboracita, ácido bórico, disolución, estudios cinéticos

Dissolution Kinetics of Hydroboracite in Hydrochloric Acid and Sulphuric Acid Solutions

Abstract

The dissolution kinetics of hydroboracite in hydrochloric acid and sulphuric acid solutions was investigated. The experiments were carried out in a steel batch reactor equipped with a mechanical stirrer, at atmospheric pressure. The effect of reaction temperature, particle size, solid/liquid ratio and acid concentration on the dissolution rate was determined. It was found that the dissolution rate increased with increasing the acid concentration and reaction temperature. However, the increase of particle size and solid/liquid ratio decreased the dissolution rate. The activation energy for the hydroboracite dissolution in hydrochloric acid was calculated as 44.9 kJ/mol, which does not permit to know the process controlling step. The activation energy for the hydroboracite dissolution in sulphuric acid was found to be 14.6 kJ/mol, which indicates that the dissolution is a diffusion controlled process.

Keywords: hydroboracite, boric acid, dissolution kinetics, kinetics studies

INTRODUCCIÓN

La hidroboracita es un borato de calcio y magnesio hexahidratado ($\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). La provincia de Salta (Argentina) ocupa el primer lugar internacional en producción y exportación de hidroboracita, mineral que se explota en los yacimientos de la sierra de Sijes, en la Puna salteña (Alonso, 1986; Ortí y Alonso, 2000). El borato se presenta en cristales que forman agregados fibrosos y paralelos de brillo sedoso. Se caracteriza porque los agregados compactos son muy tenaces y los niveles mineralizados varían desde algunos milímetros hasta 2 m de espesor. La hidroboracita es insoluble en agua fría y caliente, pero se disuelve en agua acidificada. Sus usos están relacionados con la industria de los fertilizantes y otros compuestos para la agricultura, también se aplica en preparados de cerámicas especiales y como fundente en hornos metalúrgicos para la reducción de menas de titanio (Alonso, 1986).

Algunos investigadores han estudiado la disolución de boratos en soluciones ácidas. Imamutdinova (1967), estudió la disolución de ulexita en soluciones de H_2SO_4 , H_3PO_4 , HNO_3 y HCl . Demostró que en todos los casos el proceso de disolución es controlado por la difusión y que la velocidad de disolución es mayor en soluciones de HNO_3 y menor en soluciones de H_2SO_4 . En el caso de la disolución en soluciones de H_2SO_4 indicó que el proceso difusivo fue afectado negativamente por la formación de CaSO_4 y $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en adición al H_3BO_3 . Por otra parte, Yapice et al. (1990) y Kocakerim et al. (1993), estudiaron la disolución de ulexita en soluciones acuosas de CO_2 . Ellos encontraron que el proceso de disolución es controlado por la difusión de CO_2 en la solución. Künkül et al. (2003), estudiaron la disolución de ulexita en soluciones de sulfato de amonio y determinaron que, en este caso, la disolución es controlada también por mecanismos difusivos. Tunç et al. (1999), estudiaron la disolución de ulexita en H_2SO_4 y HCl y determinaron que la velocidad de disolución es mayor en soluciones de HCl que en soluciones H_2SO_4 debido a que, en este último caso tal como lo determinó Imamutdinova (1967), la película de producto que se forma sobre la superficie de mineral afecta la velocidad de disolución. Alkan et al. (2004), estudiaron los mecanismos cinéticos de la disolución de ulexita original y calcinada en soluciones de ácido oxálico y determinaron que la velocidad de disolución es controlada, también, por la difusión en la capa de producto; y Demirkiran y Künkül (2007), estudiaron la disolución de ulexita en soluciones de ácido perclórico. Por otra parte, Kurtbas et al. (2006), estudiaron la disolución de colemanita en soluciones acuosas de SO_2 y ácido bórico. Ellos determinaron que la conversión del mineral puede ser bien correlacionada con el modelo de Avrami. Con respecto a la disolución de hidroboracita Morales et al. (2000), estudiaron la disolución de hidroboracita en agua con dióxido de carbono disuelto en soluciones diluidas (bajas relaciones sólido/líquido). Ellos observaron que el aumento de la temperatura favorece la velocidad de disolución del mineral, cualquiera sea el tamaño de la partícula, y que la velocidad de disolución se halla influenciada por fenómenos de transporte de masa de reactivos y/o productos.

En este trabajo se estudia la disolución de hidroboracita en soluciones diluidas de ácido clorhídrico (HCl) y de ácido sulfúrico (H_2SO_4). Se compara la velocidad de disolución del mineral en ambas soluciones ácidas y se investiga el efecto que tienen los principales factores (temperatura, tamaño de partícula, relación sólido/líquido y concentración de ácido) sobre la velocidad de disolución del mineral. Se evalúan los parámetros cinéticos: factor de frecuencia y energía de activación para la disolución de hidroboracita en las soluciones de HCl y H_2SO_4 .

METODOLOGIA

Los experimentos de disolución de hidroboracita, se llevaron a cabo en un reactor de tipo tanque agitado discontinuo, de acero inoxidable, a escala laboratorio. La tapa del reactor posee: a) un orificio central por donde se introduce el eje de un agitador mecánico; b) un orificio descentralizado, que se utiliza para cargar la muestra de mineral y c) un tubo soldado que se utiliza para tomar las muestras de la fase líquida. Durante la experimentación el reactor se introdujo en un baño termostático con temperatura controlada y se mantuvo el medio agitado mecánicamente. Los experimentos fueron programados sobre la base de un diseño factorial a dos niveles, habiéndose seleccionado como factores (variables independientes) a los siguientes: T (temperatura), d_p (diámetro de partícula); Ra (relación masa de sólido a volumen de líquido) y C_A (concentración del ácido). En la Tabla 1 se muestran los niveles de los factores usados en los experimentos.

Tabla 1: Factores y sus valores usados en los experimentos

Tamaño de partícula (mm); d_p	0,326; 0,774
Temperatura (°C): T	60; 70
Relación sólido/líquido (g(S)/ml(L)): Ra	0,01; 0,02
Concentración del ácido (N): C_A	0,115; 0,230

Se mantuvo la velocidad de agitación constante e igual a 520 rpm después de verificar que la misma no tiene efectos significativos sobre la velocidad de disolución del mineral.

Se eligió como única respuesta del sistema al grado de transformación que experimenta el reactivo sólido con respecto de la masa de B_2O_3 , y se la definió como:

$$X = \frac{M_B^0 - M_B}{M_B^0} \quad (1)$$

donde M_B^0 es la masa inicial de B_2O_3 asociada a la partícula y M_B es la masa asociada en un tiempo dado. Considerando que todos los experimentos se realizaron en un contactor de tipo tanque agitado discontinuo, entonces X puede expresarse en función de la masa de B_2O_3 que se halla disuelta en la fase líquida:

$$X = \frac{M_{B(L)}}{M_B^0} \quad (2)$$

donde $M_{B(L)} = M_B^0 - M_B$ es la masa de B_2O_3 que se halla disuelta en la solución en un tiempo dado.

La definición de X dada por la ec. (2), fue precisamente la que se utilizó para seguir el curso de la disolución. Para ello, 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 analizó mediante volumetría.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Fig. 1 se presentan los resultados experimentales de la disolución de hidroboracita en soluciones de HCl (0,23 N) y H_2SO_4 (0,23 N) a temperaturas de 60 °C y 70 °C, para un diámetro de partícula $d_p = 0,774$ mm y una relación sólido/ líquido, $Ra = 0,02$ g(S)/ml(L). Se observa que la velocidad de disolución del mineral es mayor en la solución de HCl para ambas temperaturas de disolución. Esta misma tendencia se presenta con el tamaño de partícula $d_p = 0,326$ mm y, para la relación sólido/líquido $Ra = 0,01$ g(S)/ml(L).

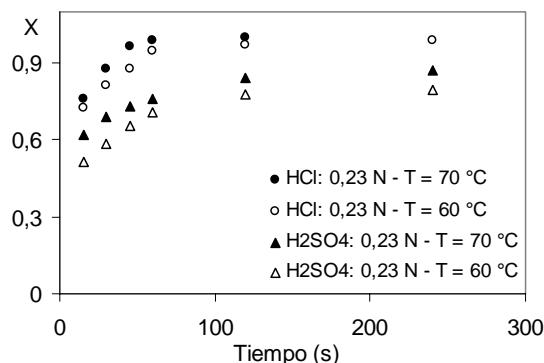
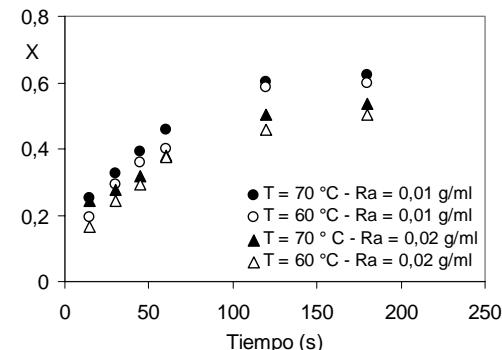
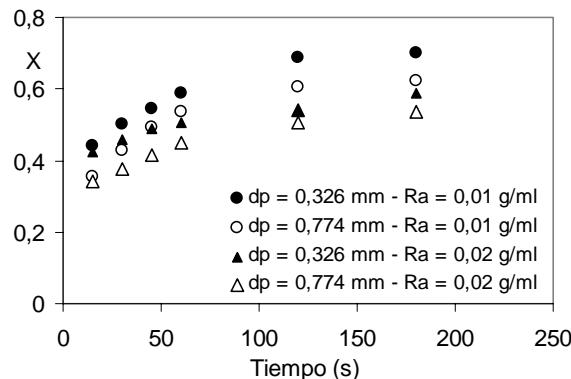
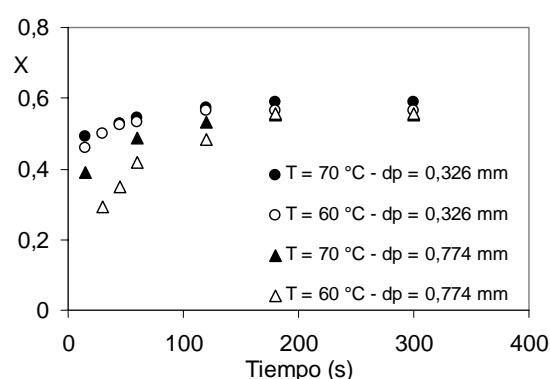
Fig. 1: Disolución de hidroboracita en HCl y H_2SO_4 

Fig. 2: Disolución en HCl. Efecto de T y Ra

Por otra parte, en la Fig. 2 se presentan los resultados experimentales de la disolución de hidroboracita en HCl (0,115N) que se obtuvieron a 60 °C y 70 °C, $d_p = 0,774$ mm y $Ra = 0,01$

$g(S)/ml(L)$. Se presentan, también, los datos de la disolución de hidroboracita en HCl a iguales temperaturas, igual diámetro de partículas, igual concentración de ácido y a la relación sólido/líquido $Ra = 0,02 g(S)/ml(L)$. Comparando entre sí cada una de las curvas de la Fig. 2, se observa que velocidad de la disolución aumenta con el incremento de la temperatura, y que a menor dilución, $Ra = 0,01 g(S)/ml(L)$, hay un mayor rendimiento de la transformación del mineral.

Fig. 3: Disolución en HCl. Efecto de d_p y Ra Fig. 4: Disolución en H_2SO_4 . Efecto de T y d_p

En la Fig. 3 se presenta la influencia del tamaño de partícula sobre la disolución de hidroboracita en HCl (0,115 N) a 70 °C y las relaciones sólido/líquido $Ra = 0,01 g(S)/ml(L)$ y $Ra = 0,02 g(S)/ml(L)$. Se observa, en ambos casos, que la velocidad de disolución aumenta con la disminución del tamaño de partícula del mineral. Este mismo efecto se manifiesta a 60 °C. Se puede observar, también en este caso, que a menor relación sólido/líquido hay un mayor rendimiento de la disolución del mineral.

Por otra parte, en la Fig. 4 se presentan los resultados experimentales de la disolución de hidroboracita en H_2SO_4 (0,115 N) que se obtuvieron a 60 °C y 70 °C, $d_p = 0,326 \text{ mm}$ y $Ra = 0,01 g(S)/ml(L)$. Se presentan, también, los datos de la disolución de hidroboracita en H_2SO_4 (0,115 N) que se obtuvieron a iguales temperaturas y un diámetro de partícula de $d_p = 0,774 \text{ mm}$. Se observa que la velocidad de disolución del mineral aumenta con el incremento de la temperatura y con la disminución del tamaño de partícula del mineral para ambas temperaturas.

Se realizaron, también, experimentos para investigar el efecto de la relación sólido/líquido en la disolución de hidroboracita en soluciones de H_2SO_4 . Se observó que un aumento en la relación sólido/líquido hace disminuir el grado de transformación del mineral. Sin embargo, un incremento en la misma del doble hizo disminuir el grado de transformación del mineral únicamente en un 7 %.

Cálculo de parámetros cinéticos

En términos generales se sabe que la velocidad observada, r_s^o , de una transformación fluido-sólido reactivo dada, depende de numerosos factores como por ejemplo: la temperatura, T , el diámetro de partícula, d_p , la concentración del reactivo fluido, C_A y la relación sólido/líquido, Ra . La influencia que tienen estos factores del sistema experimental sobre la velocidad inicial observada del proceso, puede resumirse cuantitativamente mediante la ecuación siguiente (Morales, 2002):

$$r_s^o = k^o \exp(-E/RT) C_A^n d_p^a Ra^b \quad (3)$$

donde k^o es el coeficiente factor de frecuencia, E es el coeficiente energía de activación aparente y n , a y b son coeficientes exponenciales. Estos coeficientes se estiman a partir de datos de la velocidad inicial calculados para cada uno de los niveles de los factores. Si bien es cierto que la ec. (3) no es totalmente exacta, a través de las estimaciones de sus coeficientes es posible inferir cuál es la etapa controlante del proceso. Por ejemplo, para una reacción fluido-sólido reactivo, a través de los valores de la energía de activación, E , puede inferirse si una reacción procede en régimen de control químico, difusivo ó mixto.

Para el cálculo de r_s^o en función de los principales factores se ha seguido el procedimiento siguiente:

i) Para un nivel dado de los factores, se correlacionan los datos X-t mediante el siguiente polinomio:

$$X = b_1 t + b_2 t^2 + b_3 t^3 + b_4 t^4 + \dots \quad (4)$$

donde t es el tiempo y los coeficientes b_1 , b_2 , etc., se estiman por regresión lineal.

ii) Se deriva la ec. (4) con respecto de t, se la evalúa en $t = 0$ y se define la velocidad inicial de reacción:

$$\left. \frac{dX}{dt} \right|_{t=0} = r_s^o = b_1 \quad (5)$$

iii) Para el conjunto de experimentos realizados se formula r_s^o como:

$$b_1 = r_s^o = \frac{k^o \exp(-E/RT) C_A^n}{d_p^a R a^b} \quad (6)$$

se estiman los coeficientes k^o , E , n , a , b .

Caso 1) Disolución de hidroboracita en ácido clorhídrico

Para procesar los datos experimentales se ha desarrollado un software específico, obteniéndose los siguientes resultados:

$$\text{Velocidad inicial: } r_s^o = 2,53 \times 10^7 \exp\left(\frac{-5402}{T}\right) \frac{C_A^{1,072}}{d_p^{0,601} R a^{0,118}} \quad \text{con} \quad E = 44,9 \text{ kJ/mol}$$

Se observa que: a) la velocidad inicial, r_s^o , es inversamente proporcional al tamaño de partícula, d_p , elevado a la potencia de 0,601. Este valor, menor que uno, permite inferir que la velocidad de disolución puede ser en algunos casos controlada por mecanismos difusivos y en otros por la velocidad de cambios estructurales internos de la partícula; b) la energía de activación aparente, E , es igual a 44,9 kJ/mol. Este valor corresponde al valor de una pseudo energía de activación que no permite, en este caso, inferir cual es la posible etapa controlante del proceso.

Caso 2) Disolución de hidroboracita en soluciones de ácido sulfúrico

Los datos experimentales fueron procesados por el software desarrollado, obteniéndose los siguientes resultados:

$$\text{Velocidad inicial: } r_s^o = 11,39 \exp\left(\frac{-1762}{T}\right) \frac{C_A^{0,840}}{d_p^{1,039} R a^{0,880}} \quad \text{con} \quad E = 14,6 \text{ kJ/mol}$$

Se observa que: a) la velocidad inicial, r_s^o , es inversamente proporcional al tamaño de partícula, d_p , elevado a la potencia de 1,039; b) la energía de activación aparente, E , es igual a 14,6 kJ/mol. Este valor permite inferir que en este caso la velocidad de disolución es controlada por efectos difusivos. Esto puede explicarse por el hecho de que la formación de iones sulfato, SO_4^{2-} da lugar a la precipitación de $CaSO_4$ y $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ sólido sobre la superficie de la partícula (Tunç et al., 1999). Esta capa de producto sólido crea una dificultad para que los iones H_3O^+ difundan al mineral, disminuyendo su velocidad de disolución.

CONCLUSIONES

Se han realizado experimentos de disolución de hidroboracita en soluciones de ácido clorhídrico y ácido sulfúrico. Todos ellos se llevaron a cabo con los siguientes factores en diferentes niveles: Ra,

relación sólido/líquido; T, temperatura de disolución; d_p , diámetro de partícula; concentración del ácido, C_A y velocidad de agitación, n_r . Se observa que el proceso de disolución en HCl es el que mas depende de la temperatura. Así para que la velocidad de disolución en HCl se duplique basta elevar la temperatura 15 °C, mientras que en medio ácido sulfúrico se debe elevar 50 °C.

En relación a la influencia de los factores R_a , d_p y T sobre la velocidad de disolución, se encontró que la misma aumenta con el aumento de la temperatura y la disminución del tamaño de partícula, y disminuye con el incremento de la relación sólido/líquido. Básicamente, esto concuerda con los aspectos teóricos generales de las reacciones líquido/sólido reactivo. Con respecto a la velocidad de agitación, estudios preliminares han mostrado que no tiene influencia sobre la velocidad de disolución. Los cálculos de los valores de las energías de activación aparente, E, permiten deducir lo siguiente: a) la disolución de hidroboracita en soluciones de ácido clorhídrico presenta una energía de activación aparente de 44,9 kJ/mol, que no permite inferir cual es la etapa controlante del proceso; b) el valor de la energía de activación aparente para la disolución de hidroboracita en soluciones de ácido sulfúrico 14,7 kJ/mol, permite inferir que el proceso ocurre con control difusivo.

REFERENCIAS

- Alkan M., M. Dogan y H. Namli; *Dissolution kinetics and mechanism of ulexite in oxalic acid solutions*, Ind. Eng. Chem. Res.: 43, 1591-1598 (2004).
- Alonso R.N.; *Ocurrencia y posición estratigráfica y génesis de los depósitos de boratos de la Puna argentina*, Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias Naturales, Universidad Nacional de Salta: 1-196 (1986).
- Imamutdinova, V. M.; *Kinetics of dissolution of borates in mineral acid solutions*, Zh. Prikl. Khim.: 40 (11), 2593-2596 (1967).
- Demirkiran N. y A. Künkül; *Dissolution Kinetics of ulexite in perchloric acid solutions*, International Journal of Mineral Processing: 83, 76-80 (2007).
- Kocakerim M.M., S. Çolak, T. Davies y M. Alkan; *Dissolution kinetics of ulexite in CO₂-saturated water*, J. Metall. Q: 32 (4), 393-396 (1993).
- Künkül A., N. Demirkiran y A. Baysar; *Dissolution kinetics of ulexite in ammonium sulfate solutions*, Ind. Eng. Chem. Res.: 42, 982-986 (2003).
- Kurbas A., M.M. Kocakerim, Ö. Küçük y A. Yartasi; *Dissolution of colemanite in aqueous solutions saturated with both sulfur dioxide (SO₂) and boric acid*, Ind. Eng. Chem. Res.: 45, 1857-1862 (2006).
- Morales G.V., M.E. Capretto, L. Mercado Fuentes y O.D. Quiroga; *Dissolution kinetics of hydroboracite in water saturated with carbon dioxide*, Hydrometallurgy: 58, 127-133 (2000).
- Morales G.V.; *Estudios básicos para el desarrollo de una nueva tecnología para producir ácido bórico en la Argentina*, Tesis Doctoral, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Salta: 1- 246 (2002).
- Ortí, F. y R.N. Alonso; *Gypsum-Hydroboracite. Association in the Sijes Formation (Miocenom N W Argentine)*, Journal of Sedimentary Research: 70 (3), 664-681(2000).
- Tunç M., Kocakerim, M. M., Yapıcı, S. e Y.S. Bayrakceken, *Dissolution of ulexite in H₂SO₄ solution*, Hydrometallurgy: 51, 359-370 (1999).
- Yapıcı S., M.M. Kocakerim, A. Künkül; *Optimization of production of H₃BO₃ from ulexite*, Tr. J. Eng. Environ. Sci: 18, 91-94 (1990).