



UNIVERSITAT DE
BARCELONA

Procedimiento para la obtención de hidromagnesita: estudio cinético

Ana Inés Fernández Renna

ADVERTIMENT. La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX (www.tdx.cat) i a través del Dipòsit Digital de la UB (diposit.ub.edu) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX ni al Dipòsit Digital de la UB. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX o al Dipòsit Digital de la UB (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA. La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR (www.tdx.cat) y a través del Repositorio Digital de la UB (diposit.ub.edu) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR o al Repositorio Digital de la UB. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR o al Repositorio Digital de la UB (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING. On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX (www.tdx.cat) service and by the UB Digital Repository (diposit.ub.edu) has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized nor its spreading and availability from a site foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository is not authorized (framing). Those rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.



U

UNIVERSITAT DE BARCELONA

B

FACULTAT DE QUÍMICA

Departament d'Enginyeria Química i Metal·lúrgia

Programa: Ciencia de los Materiales Metálicos

Bienio: 1997-99

**PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE
HIDROMAGNESITA. ESTUDIO CINÉTICO.**

Memoria presentada por
Ana Inés Fernández Renna
para optar al grado de
Doctor en Química

Barcelona, diciembre 1999

Ferran Espiell Alvarez, Catedrático de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Química del Departament d'Enginyeria Química i Metal·lúrgia de la Universitat de Barcelona, y Josep M^a Chimenos Ribera, Doctor por la Universitat de Barcelona.

CERTIFICAN:

Que el presente trabajo titulado "*Procedimiento para la Obtención de Hidromagnesita. Estudio Cinético*" ha sido realizado en el Departament d'Enginyeria Química i Metal·lúrgia por la Sra. Ana Inés Fernández Renna, y constituye su Memoria de Tesis Doctoral.

Barcelona, diciembre 1999.



Dr. Ferran Espiell Alvarez



Dr. Josep M^a Chimenos

*A mis padres Hugo y Ana María
y a mi querida familia*

A Xavier,

*por tu apoyo incondicional,
en definitiva por ser como eres.*

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quiero expresar mi más sincero agradecimiento al Dr. Ferran Espiell, por haberme dado la oportunidad de realizar el presente trabajo y su inestimable ayuda en la realización del mismo.

Al Dr. Josep Maria Chimenos le agradezco así mismo su ayuda y horas dedicadas. También quiero expresar mi agradecimiento a los Dres. Mercè Segarra y Miquel Angel Fernández, a Araceli Esparducer y Carme Navas, así como los demás integrantes del equipo de investigación que se han ido sumando a lo largo de este tiempo, por los agradables momentos compartidos dentro y fuera del laboratorio.

Mi más sincero agradecimiento a Magnesitas Navarras, a los Sres. Jaime Gonzalo, Jesús Hernández, Francisco Gómez Silva y Luis García Balari, por haber contribuido a la financiación del presente trabajo y la colaboración prestada en todo momento, imprescindible para la realización del mismo.

Mi agradecimiento a los profesores, doctorandos y personal del Departament d'Enginyeria Química i Metal·lúrgia por todos los conocimientos y la colaboración recibida.

Mi agradecimiento al personal de los Serveis Científic Tècnics de la Universidad de Barcelona, en especial al Servei de Difracció de Rayos X por su colaboración.

Finalmente mi más sincero agradecimiento a Horacio, por la oportunidad de continuar mis estudios en Barcelona, y a él y Paquita por su amistad. A mi familia catalana, gracias por todo.

ÍNDICE	Página
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Antecedentes	1
1.2. Descripción del proceso	3
1.3. Objetivos	5
1.4. Presentación del trabajo	5
CAPÍTULO 2. CONSIDERACIONES CINÉTICAS	7
2.1. Factores que afectan las reacciones heterogéneas	10
2.1.1. Velocidad de agitación	11
2.1.2. Temperatura	12
2.1.3. Cálculo de la energía de activación	13
2.1.4. Concentración de reactivos	14
2.1.5. Tamaño de partícula	14
2.2. Modelos cinéticos para reacciones heterogéneas	15
2.2.1. Modelo para reacciones sólido-fluido sin formación de capa de producto	16
2.2.2. Modelo para reacciones sólido-fluido con formación de capa de producto	18
CAPITULO 3. LIXIVIACIÓN DE ÓXIDO DE MAGNESIO	21
3.1. Antecedentes	21
3.1.1. Fuentes de óxido de magnesio	21
3.1.2. Lixiviación con anhídrido carbónico	23
2.1.3. Lixiviación a presión	27
3.1.4. Aspectos cinéticos de la carbonatación de MgO	28
3.2. Objetivos	29
3.2.1. Estudio de las variables que afectan la velocidad de reacción.	29
3.2.2. Mecanismo	30
3.3. Procedimiento Experimental	30
3.3.1. Materiales y equipos	30

3.3.2. Determinación de interferencias	34
3.3.3. Diseño de experimentos	35
3.4. Resultados Experimentales	37
3.4.1. Caracterización de las muestras	37
3.4.2. Temperatura y tiempo de calcinación	42
3.4.3. Efecto de la superficie específica	46
3.4.4. Tamaño de partícula	48
3.4.5. Velocidad de agitación	54
3.4.6. Efecto de la presión parcial de CO ₂	60
3.4.7. Efecto de la relación de pulpa S/L	65
3.4.8. Efecto del caudal de CO ₂	69
3.4.9. Efecto de la temperatura	72
3.5. Cinética y mecanismo	76
3.5.1. Aplicación de modelos cinéticos	76
3.5.2. Cálculo de la Energía de Activación	78
3.5.3. Mecanismo	80
3.5.4. Estudio de la formación de carbonato de magnesio en la superficie de las partículas	84
3.6. Conclusiones	88
3.7. Bibliografía	92
CAPITULO 4. PRECIPITACIÓN DE HIDROMAGNESITA	95
4.1. Antecedentes	95
4.1.1. Fuentes de hidromagnesita	95
4.1.2. Aplicaciones	98
4.1.3. Aspectos termodinámicos	99
4.1.4. Aspectos cinéticos	104
4.2. Objetivos	105
4.2.1. Estudio de las variables que afectan la velocidad de reacción.	105
4.2.2. Mecanismo	106
4.3. Procedimiento Experimental	106
4.3.1. Materiales y equipos	107
4.3.2. Seguimiento de la reacción	108
4.4. Resultados Experimentales	111
4.4.1. Caracterización de las muestras	111

4.4.2. Efecto de la superficie específica	115
4.4.3. Tamaño de partícula	119
4.4.4. Velocidad de agitación	125
4.4.5. Efecto de la concentración de MgO precipitante	133
4.4.6. Efecto de la concentración inicial de $Mg(HCO_3)_2$	142
4.4.7. Efecto de la temperatura	146
4.5. Cinética y mecanismo	152
4.5.1. Aplicación de modelos cinéticos	152
4.5.2. Cálculo de la Energía de Activación	154
4.5.3. Mecanismo	157
4.6. Conclusiones	162
4.7. Bibliografía	164
CAPITULO 5. CARACTERIZACIÓN DEL PRODUCTO	167
5.1. Análisis químico	167
5.2. Análisis Termogravimétrico	168
5.3. Difracción de Rayos X	170
5.4. Espectroscopía Infrarroja	174
5.5. Análisis Elemental	179
5.6. Conclusiones	181
5.7. Bibliografía	182
CAPITULO 6. APLICACIONES Y RESUMEN DE RESULTADOS	183
6.1. Planta Piloto	183
6.1.1. Utilización de diversas materias primas	187
6.2. Aplicaciones	191
6.2.1. Carbonato básico de magnesio	192
6.2.2. Fuente de óxido de magnesio	193
6.2.3. Solución de bicarbonato de magnesio	194
6.3. Resumen de conclusiones	195
BIBLIOGRAFIA ADICIONAL	199

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1. Antecedentes

La presente tesis doctoral se inscribe dentro del proyecto de colaboración de la empresa Magnesitas Navarras S.A. con el grupo de investigación dirigido por el Dr. Ferran Espiell Álvarez, del Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia de la Universidad de Barcelona. En el proyecto se desarrolla un procedimiento para la obtención de hidromagnesita de elevada pureza, utilizando como material de partida un subproducto generado en la propia actividad industrial de la empresa. Se ha realizado, conjuntamente con la empresa, un diseño de experimentos y, sobre la base de los resultados preliminares obtenidos, ésta ha puesto en marcha una planta piloto en la que se están desarrollando con éxito las pruebas para su posterior fabricación.

La hidromagnesita $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ es uno de los carbonatos básicos de magnesio de fórmula general $x\text{MgO} \cdot y\text{CO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ que se producen por hidrólisis alcalina del carbonato. Se encuentra en la naturaleza en depósitos geológicos como el de British Columbia en Canadá, y asociado con huntita

($3\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$) en Grecia. El producto sintético se conoce también con el nombre de magnesia alba y sus primeras aplicaciones fueron en la industria farmacéutica.

Actualmente el carbonato básico de magnesio de elevada pureza tiene aplicaciones industriales variadas. Se utiliza en gran parte como precursor en la obtención de sales de magnesio y óxido de magnesio de elevada pureza, con aplicaciones analíticas, en catálisis etc. La utilización de carbonatos sintéticos como aditivos y cargas en las industrias del papel, polímeros y tintas está siendo cada vez mayor, por ejemplo como sustituto de compuestos de mayor toxicidad como es el caso del TiO_2 en las pinturas. El carbonato de magnesio de grado farmacéutico se utiliza en la fabricación de dentífricos y antiácidos, así como en la industria cosmética.

En la actualidad la obtención industrial de carbonato básico de magnesio se lleva a cabo básicamente a través de dos vías de síntesis. La primera es por precipitación en caliente, a partir de una sal de magnesio como puede ser sulfato o cloruro, y por adición posterior de carbonato de sodio. La segunda de las vías es la que aprovecha la alta solubilidad del bicarbonato de magnesio, y que permite la separación de impurezas por lixiviación con CO_2 de la magnesita y/o dolomita calcinada. Posteriormente se obtiene el carbonato básico de magnesio

por descomposición hidrotermal de la solución de bicarbonato de magnesio, o por precipitación con un carbonato alcalino, usualmente Na_2CO_3 .

1.2. Descripción del proceso

Al igual que otros procesos actualmente utilizados para la obtención de carbonato básico de magnesio a escala industrial, el proceso estudiado, y que posteriormente se ha llevado a escala piloto, también tiene lugar en dos etapas bien diferenciadas, tal y como se ha representado en el diagrama de flujo de la Figura 1.1.

En primer lugar, la lixiviación selectiva del óxido de magnesio contenido en el producto de partida, realizada a presión atmosférica y utilizando anhídrido carbónico como agente lixivante. Como materia prima se utiliza un subproducto generado por la empresa, resultado de la etapa de atemperación de los polvos de ciclón que se recogen a la salida de los hornos, denominado hidrato.

En segundo lugar, una etapa de precipitación del carbonato básico de magnesio, utilizando como agente precipitante un óxido de magnesio de elevada pureza (>95%).

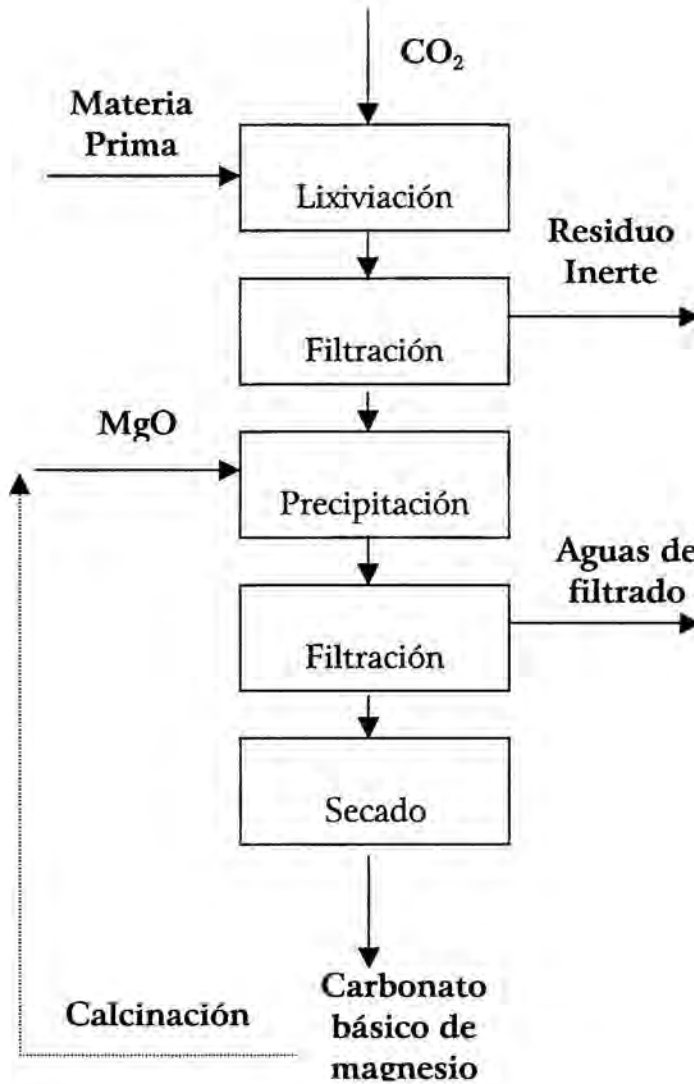


Figura 1.1. Diagrama de flujo del proceso

La utilización de óxido de magnesio como agente precipitante obedece a una serie de motivos que hacen que el proceso sea original. El primero de ellos, es que proporciona el pH adecuado para la formación de carbonato básico de magnesio. Por otro lado, evita la introducción de iones ajenos al proceso, por lo que se genera un caudal de aguas residuales que pueden ser vertidas sin un

tratamiento de depuración posterior, recirculadas en la propia planta, en la etapa de lixiviación, o reutilizadas para otros fines en la instalación industrial, como puede ser el apagado de los polvos de ciclón, flotación de la magnesita, etc. Otro motivo es la posibilidad que tiene la planta de autoabastecerse en la etapa de precipitación, mediante la calcinación de parte de la hidromagnesita obtenida.

1.3. Objetivos

El objetivo principal del presente trabajo es el estudio cinético de las etapas que tienen lugar en el proceso anteriormente descrito. Para ello, se han estudiado separadamente las etapas de lixiviación y de precipitación del carbonato básico de magnesio, determinando en cada caso los parámetros cinéticos con el fin de establecer las condiciones óptimas para llevar a cabo cada una de ellas. Se propone así mismo, y para cada una de las etapas estudiadas, un mecanismo acorde con los resultados experimentales obtenidos.

Como objetivos secundarios se han planteado la posibilidad de utilizar otras materias primas de baja ley en magnesio, así como la caracterización del producto junto con una revisión de sus aplicaciones tecnológicas y su utilización como precursor de otros compuestos de magnesio de elevada pureza.

1.4. Presentación del trabajo

Inicialmente en el Capítulo 2 se hace una revisión de los conceptos y modelos cinéticos utilizados en el presente trabajo. A fin de cumplir los objetivos antes descritos, el trabajo se ha dividido en capítulos que tratan separadamente la lixiviación del óxido de magnesio, Capítulo 3, y la precipitación del carbonato básico de magnesio, Capítulo 4. Cada uno de ellos consta de una revisión de la bibliografía, una descripción del procedimiento experimental utilizado, los resultados obtenidos así como la discusión de los mismos, y las conclusiones. En el Capítulo 5 se describe la caracterización del producto de síntesis. Por último en el Capítulo 6 se expone un estudio de las posibilidades de aplicación del producto obtenido con este proceso, así como resultados obtenidos utilizando diferentes materias primas y un resumen de los resultados del presente trabajo.

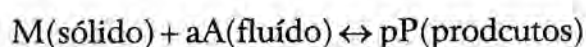
CAPÍTULO 2

CONSIDERACIONES CINÉTICAS

En este capítulo se hace una breve revisión de los conceptos, ecuaciones y modelos cinéticos utilizados en el presente trabajo para el tratamiento y discusión de los resultados experimentales obtenidos.

Las etapas implicadas en el proceso de obtención de hidromagnesita, lixiviación y precipitación, constituyen un sistema heterogéneo en el que se tienen partículas en el seno de un fluido. Existe pues una interfase donde generalmente tiene la reacción química, de forma que la velocidad de la reacción puede expresarse como el número de moles transferidos por unidad de tiempo y de superficie.

Para la siguiente reacción heterogénea:



puede expresarse la velocidad según la siguiente ecuación

$$v = -\frac{1}{S} \frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{S} \frac{d[P]}{dt} \quad (2.1)$$

donde S es el área de la superficie del sólido y [A], [P] las concentraciones de reactivo y producto respectivamente.

Puesto que un sólido en solución está rodeado por una película de fluido, interfase o capa de Nernst, se puede describir la reacción sólido-fluido de acuerdo con las siguientes etapas:

1. Difusión de los reactivos desde el seno de la solución hasta la superficie del sólido.
2. Adsorción de los reactivos en la interfase
3. Reacción química en la superficie del sólido
4. Desorción de los productos de reacción
5. Difusión de los productos a través de la película de líquido

De manera que, según cual de las etapas anteriores sea la más lenta en las condiciones de trabajo, se tendrá alguna de las tres situaciones: el proceso presenta control químico, difusivo o mixto.

Control químico

Este tiene lugar cuando la velocidad de reacción es más lenta que las etapas de transferencia de masa a través de la película de fluido.

La velocidad viene dada por:

$$v = \frac{1}{S} \frac{d[P]}{dt} = k_q [A]^\alpha [P]^\beta \quad (2.2)$$

siendo α y β los órdenes de reacción respecto a A y P, y k_q la constante de reacción química.

Control difusivo

Cuando la velocidad de la reacción química es por el contrario, más rápida que la difusión de los reactivos o los productos, esta última será la etapa controlante. Así pues $[A]_i$ en la interfase ha de ser muy próxima a cero, por lo que no existe prácticamente gradiente de concentración de $[A]$ en la película de fluido, siendo $[A]$ la del seno del fluido.

De esta forma, según la ley de Fick se tiene:

$$v = \frac{1}{S} \frac{d[A]}{dt} = \frac{D}{\delta} ([A] - [A]_i) = k_d [A] \quad (2.3)$$

donde D es el coeficiente de difusión de A , δ el grosor de la capa de Nernst y k_d la constante de difusión.

Control mixto

Este tiene lugar cuando el control del proceso es intermedio, y las velocidades de difusión y de reacción química son muy similares y ninguna de ambas predomina sobre la otra. Se puede describir en este caso la velocidad del proceso según la siguiente ecuación:

$$v = k_d ([A] - [A]_i) = k_q [A]^\alpha \quad (2.4)$$

asumiendo $\alpha = 1$

$$[A]_i = \frac{k_d}{k_d + k_q} [A] \quad (2.5)$$

de manera que sustituyendo $[A]$, en la ecuación de velocidad se tiene,

$$\text{velocidad} = \frac{k_q k_d}{k_d + k_q} [A] \quad (2.6)$$

$$\text{velocidad} = k[A] \quad (2.7)$$

siendo k la constante de velocidad aparente, función de la k_d constante de difusión, y de k_q de reacción química.

Si $k_d \ll k_q$, k es aproximadamente igual a k_d y el proceso estará controlado por difusión. Cuando $k_q \ll k_d$, k es aproximadamente igual a k_q y el proceso estará controlado por reacción química.

2.1. Factores que afectan la cinética de las reacciones heterogéneas

Las reacciones heterogéneas no catalizadas involucran procesos tanto químicos como físicos, por lo que la velocidad está influenciada por factores que afectan ambos tipos de procesos, como son las características de difusión de la fase fluida, la velocidad de agitación, la temperatura, la energía de activación, la concentración de los reactivos y el tamaño o superficie de las partículas.

2.1.1. Velocidad de agitación

Para procesos con control difusivo, la velocidad del proceso depende inversamente del grosor de la capa de Nernst δ , ecuación 2.3. Al aumentar la velocidad del fluido respecto al sólido con la agitación, δ disminuye y, por lo tanto, la velocidad del proceso aumenta. La velocidad del proceso puede expresarse en función de la velocidad de agitación mediante la siguiente expresión,

$$\text{velocidad del proceso} \propto [\text{velocidad de agitación (rpm)}]^a \quad (2.8)$$

Mediante la representación gráfica del logaritmo neperiano de la velocidad frente al logaritmo neperiano de la velocidad de agitación puede obtenerse, a partir de la pendiente, el exponente a , donde " a " es menor o igual que la unidad. Un aumento de la velocidad de difusión puede hacer que ésta supere la velocidad de la reacción química, por lo tanto a partir de este punto el control pasa a ser por reacción química y la velocidad del proceso pasa a no depender de la velocidad de agitación.

2.1.2. Temperatura

Mientras que la velocidad de los procesos controlados por difusión no presenta una gran dependencia con la temperatura, no pasa lo mismo con los procesos controlados por reacción química. Esto se debe a la dependencia exponencial de la constante de velocidad química con la temperatura, según la siguiente ecuación,

$$k_q = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.9)$$

donde k_0 es el factor de frecuencia, R la constante de los gases, T la temperatura y E_a la energía de activación.

En cambio, el coeficiente de difusión y por tanto la constante de velocidad en un proceso difusivo, es linealmente dependiente de la temperatura. Puesto que la ecuación de Stokes-Einstein describe la difusión de una molécula A esférica en un solvente B según:

$$D_{AB} = \frac{RT}{6\pi\eta_B r_A} \quad (2.10)$$

por lo tanto, a partir de la ecuación 2.3, puede escribirse

$$k_d \propto T \quad (2.11)$$

Empíricamente se ha encontrado que la energía de activación de los procesos controlados por difusión es menor a 20 kJ/mol, mientras que la de los procesos controlados por reacción química está normalmente comprendida entre 40 y 167 kJ/mol. En consecuencia, entre 20 y 40 kJ/mol se encuentran controles de velocidad mixtos en los que no predomina ninguno de los anteriores.

2.1.3. Cálculo de la energía de activación

Esta puede calcularse a partir de la velocidad experimental obtenida de variar la temperatura manteniendo constantes los demás parámetros. A partir de las ecuaciones 2.2 y 2.9 y aplicando logaritmos puede escribirse:

$$\ln v = -\frac{E_a}{RT} + \ln k_0 + \alpha \ln[A] + \beta \ln[P] \quad (2.12)$$

agrupando los términos independientes de la temperatura se tiene finalmente

$$\ln v = -\frac{E_a}{RT} + \ln k' \quad (2.13)$$

Mediante la representación gráfica de Arrhenius $\ln v$ vs $1/T$ se puede calcular la energía de activación a partir de la pendiente de la recta obtenida.

Puesto que en los procesos heterogéneos frecuentemente se observan transiciones entre procesos por control químico y difusivo, la representación del

ln v frente a $1/T$ no siempre es una línea recta, y la energía de activación puede depender de la temperatura. En estos casos es posible calcular la energía de activación en función de la temperatura ya que, derivando la ecuación 2.13 y reagrupando términos se obtiene,

$$E_a(T) = -R \frac{d \ln v}{d\left(\frac{1}{T}\right)} \quad (2.14)$$

2.1.4. Concentración de reactivos

El control del proceso puede cambiar según la concentración de reactivos. Para bajas concentraciones la velocidad de difusión determina la del proceso, mientras que para concentraciones elevadas, la velocidad de difusión aumenta de manera que la velocidad de la reacción química es en este caso la etapa controlante del proceso.

2.1.5. Tamaño de partícula

Dado que la velocidad del proceso es la conversión por unidad de tiempo y de superficie, es evidente que será mayor cuanto mayor sea la superficie de sólido que se rodea de la capa de fluido; se observará una velocidad mayor cuanto

menor sea el tamaño medio de las partículas, o cuando para un mismo tamaño, las partículas presenten una superficie con más sitios activos (una mayor superficie específica).

2.2. Modelos cinéticos para reacciones heterogéneas

Se han mencionado en el apartado anterior, algunos de los múltiples factores que pueden afectar la velocidad de una reacción heterogénea no catalizada. Un modelo cinético que tenga en cuenta todas y cada una de ellas resultaría de complejo tratamiento. El objetivo es la utilización de modelos sencillos que describan adecuadamente el comportamiento de las partículas reactantes y que impliquen un tratamiento matemático sencillo, por lo que necesariamente se han de realizar simplificaciones. Para la correcta elección del modelo es necesario el estudio previo de las características de la reacción. Algunas de ellas son:

- Presencia de productos sólidos o no
- Características del sólido, que incluyen saber si es poroso o no, el tamaño, la densidad y la forma del mismo.
- La evolución del sólido durante la reacción, por ejemplo si aumenta la porosidad o la superficie reaccionante durante la reacción.

2.2.1. Modelo para reacciones sólido-fluido sin formación de capa de producto sólido

En este tipo de reacciones al no formarse capa de producto sólido, la partícula se reduce de tamaño durante la reacción. Sucede generalmente cuando el control del proceso es por reacción química en la superficie del sólido; por lo tanto puede plantearse la velocidad del mismo según

$$v = -\frac{1}{S} \frac{dn}{dt} = kC_i \quad (2.15)$$

donde el término de concentraciones C_i representa la concentración de reactivos en la fase fluida elevadas a sus respectivos órdenes de reacción y multiplicadas entre sí. Así por ejemplo, para una partícula esférica puede deducirse que el radio de la misma varía con el tiempo según la siguiente expresión:

$$\frac{dr}{dt} = -\left(\frac{S}{V} 2r\right) \frac{kC_i}{6\rho} \quad (2.16)$$

siendo S y V la superficie y el volumen de la esfera respectivamente, ρ la densidad molar, teniendo en cuenta que el número de moles es $n=V\rho$.

El seguimiento de la reacción se hace mediante la conversión X que es el tanto por uno de sólido reaccionado

$$X = \frac{W_0 - W_t}{W_0} \quad (2.17)$$

donde W_0 es el peso inicial y W_t el peso a un tiempo t . La relación entre X y r se establece según,

$$X = \frac{\left(\frac{4}{3} \pi r_0^3 \rho\right) - \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \rho\right)}{\left(\frac{4}{3} \pi r_0^3 \rho\right)} = 1 - \left(\frac{r}{r_0}\right)^3 \quad (2.18)$$

transformando la ecuación 2.18 se obtiene,

$$r = r_0(1 - X)^{1/3} \quad (2.19)$$

derivando esta ecuación, sustituyendo en la ecuación 2.16 y reagrupando se obtiene,

$$\frac{dX}{3(1 - X)^{2/3}} = -\left(\frac{S}{V} 2r\right) \frac{kC_i dt}{6\rho r_0} \quad (2.20)$$

por lo que finalmente puede escribirse,

$$\frac{r_0}{V} \left[1 - (1 - X)^{1/3}\right] = kC_i t \quad (2.21)$$

siendo $\bar{V} = \frac{1}{\rho}$ el volumen molar del sólido.

La ecuación 2.21 es válida para partículas esféricas; una generalización de la misma para partículas isométricas puede realizarse al considerar el factor de forma K_s , tal que se cumple,

$$K_s = \frac{S}{V} d_e = \frac{4vr^2}{\frac{4}{3}vr^3} d_e \quad (2.22)$$

siendo v una medida de la forma del cuerpo y d_c el diámetro de una esfera de igual volumen que el cuerpo isométrico considerado. Si durante la reacción la interfase avanza a velocidad constante hacia el centro de la esfera inscrita en el cuerpo, los sólidos isométricos no varían su forma, por lo que la ecuación 2.21 generalizada a sólidos isométricos es,

$$\frac{6}{K_s} \frac{r_0}{V} \left[1 - (1-X)^{1/3} \right] = kC_i t \quad (2.23)$$

Para el caso de control por reacción química en la superficie del sólido, se verifica que la representación gráfica del término $1-(1-X)^{1/3}$ frente al tiempo da una línea recta.

2.2.2. Modelo para reacciones sólido-fluido con formación de capa de producto sólido

Este modelo se aplica cuando la etapa controlante del proceso es la difusión a través de la capa de producto. En este caso la velocidad del proceso puede expresarse según,

$$v = -\frac{1}{S} \frac{dn}{dt} = D \frac{d[A]}{dr} \quad (2.24)$$

Para una partícula esférica esta ecuación se convierte en

$$-\frac{dn}{dt} \frac{dr}{r^2} = 4\pi D d[A] \quad (2.25)$$

La ecuación 2.24 se integra entre r y r_0 , asumiendo además que la concentración de $[A]_i$ en la interfase es despreciable frente al valor de $[A]$, puede deducirse

$$\frac{dn}{dt} = 4\pi D[A] \frac{r r_0}{(r_0 - r)} \quad (2.26)$$

donde teniendo en cuenta que el número de moles es $n=V\rho$, sustituyendo y reordenando se obtiene,

$$\rho \left(\frac{r_0 - r}{r_0} \right) r dr = D[A] dt \quad (2.27)$$

para expresar r con respecto a la conversión se utiliza nuevamente la ecuación 2.18 junto con su derivada,

$$X = 1 - \frac{r^3}{r_0^3} \quad (2.18)$$

$$\frac{dX}{dt} = -\frac{3r^2}{r_0^3} \frac{dr}{dt} \quad (2.28)$$

que combinadas con la ecuación 2.27 se obtiene una expresión de la velocidad en función de X según,

$$\frac{dX}{dt} = \frac{3\sqrt[3]{VD}[A]}{r_0^2} \frac{(1-X)^{1/3}}{1-(1-X)^{1/3}} \quad (2.29)$$

de manera que integrando se obtiene

$$1 - \frac{2}{3}X - (1-X)^{2/3} = \frac{2\sqrt[3]{VD}[A]}{r_0^2} t \quad (2.30)$$

La representación gráfica del término de la izquierda frente al tiempo es lineal cuando se cumple el modelo de control difusivo a través de la capa de producto.

Cabe destacar que para la deducción de ambos modelos se han hecho simplificaciones que en muchas ocasiones pueden no cumplirse. Tal es el caso de la concentración, que en ambos casos se ha supuesto constante. Por otro lado, se ha supuesto que el sólido reaccionante no es poroso, ya que el modelo cinético que tiene en cuenta la porosidad del sólido considera la difusión de los reactivos en los poros. La ecuación 2.30 tiene una restricción añadida, que es la de considerar igual la densidad del producto que la del sólido reaccionante.

Es recomendable que la aplicación de ambos modelos en sistemas multipartículas se lleve a cabo para tiempos de reacción bajos, puesto que aparecen desviaciones importantes debidas a la geometría a partir de tiempos de reacción por encima de $\tau/3$, siendo τ el tiempo necesario para conversión total.

Aún y así, ya que ambos modelos se ajustan a un gran número de procesos hidrometalúrgicos, son los que se han considerado en este trabajo.

CAPÍTULO 3

LIXIVIACIÓN DE ÓXIDO DE MAGNESIO

3.1. Antecedentes

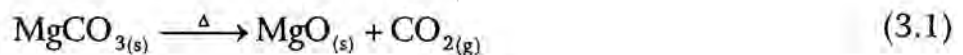
3.1.1. Fuentes de óxido de magnesio

La magnesia, MgO , se encuentra en la naturaleza de forma aislada, con diversos contenidos de Fe_2O_3 como el mineral periclasa, y como cristales diseminados en mármoles. No es sin embargo un mineral común en la naturaleza, ya que se altera fácilmente mediante la acción de agentes atmosféricos para dar brucita, $Mg(OH)_2$ o hidromagnesita $4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 4H_2O$. En la industria, la principal fuente de obtención del óxido de magnesio es por calcinación de minerales de magnesio como son la magnesita, dolomita o hidróxido de magnesio. Por otro lado el óxido de magnesio sintético se produce mayoritariamente por descomposición térmica de otras sales de magnesio como el cloruro, sulfato y carbonato. La magnesia cáustica (calcinada entre 700-1000°C) es tanto un producto final como un intermediario de productos de magnesio, y se estima su consumo mundial (año 1997) en 700-800 kTm

anuales. Los productos de magnesio utilizados más frecuentemente, comprenden el magnesio metálico, el óxido sinterizado a muerte (calcinado entre 1500-2000°C) para aplicaciones en refractarios y los compuestos de magnesio como hidróxido, sulfato, cloruro, etc. El uso final de estos productos es muy diverso e incluye alimentación animal, tratamiento de aguas y en general aplicaciones medioambientales, y en la industria de polímeros como cargas ignífugas o retardadores de llama. Estas dos últimas aplicaciones han experimentado un crecimiento notable en los últimos cinco años, siendo un ejemplo Japón, donde el consumo para desulfurización de gas significa 180-200 kTm/año de MgO [1].

Las propiedades fisico-químicas del óxido de magnesio dependen en gran medida de su origen, la temperatura y tiempo de calcinación, y las impurezas [2]. En consecuencia, éstos son algunos de los parámetros que se deberán tener en cuenta en la preparación y caracterización previa del material de partida.

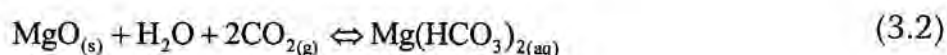
La reacción de descomposición térmica es para el caso de la magnesita la siguiente:



La magnesita natural contiene como principales impurezas SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 y calcio, este último en forma de silicatos, carbonatos y óxidos.

3.1.2. Lixiviación con anhídrido carbónico

La carbonatación de óxido de magnesio ha sido extensamente estudiada como un método de lixiviar el magnesio contenido en dolomitas o magnesitas de baja ley, ya que la alta solubilidad del bicarbonato de magnesio permite la lixiviación selectiva del magnesio, dejando el resto de los elementos sin lixiviar. Esta reacción se puede expresar según la ecuación:



El anhídrido carbónico se disuelve en agua para formar un ácido débil. La solubilidad de éste en agua depende de la presión y la temperatura. Así pues, en un rango de temperaturas entre 0-120°C y presiones por debajo de 20 MPa (200 atm) la solubilidad aumenta al disminuir la temperatura [3]. En la Tabla 3.1. se encuentran algunos valores de solubilidad de CO₂ en agua.

La velocidad a la cual el CO₂ llega al equilibrio con el H₂CO₃ y sus productos de disociación es lenta mientras que la neutralización de H₂CO₃ y HCO₃⁻ con OH⁻ es instantánea. En función del pH los equilibrios se expresan con las siguientes reacciones [4]:

para $\text{pH} < 8$



para $\text{pH} > 10$



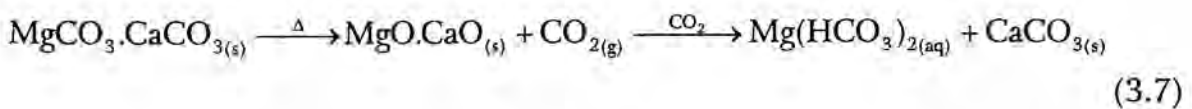
a pH entre 8-10 ocurren ambos mecanismos prevaleciendo el HCO_3^- como el anión en solución.

Tabla 3.1. Solubilidad de CO_2 en H_2O en función de la presión y de la temperatura

Presión (kPa)	Solubilidad de CO_2 en H_2O (mL, kg)		
	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)		
	10	20	30
101	1137	835	634
507	1103	804	620
1013	1062	778	602
1521	1024	753	587
2027	987	732	570

También se ha reportado la lixiviación de magnesia utilizando como agentes lixiviantes ácidos comunes como son el ácido sulfúrico, clorhídrico o nítrico [5,6]. Sin embargo, la utilización de anhídrido carbónico presenta como ventajas el hecho de que la selectividad del CO_2 reduce la cantidad de impurezas en la solución de bicarbonato que se forma. Por otro lado, y no menos importante, el CO_2 como agente lixivante tiene un reducido poder contaminante ya que los residuos generados no necesitan un tratamiento posterior como sería el caso de los residuos generados con los ácidos minerales comunes, y el exceso es de fácil eliminación.

Durante el siglo XIX, en el denominado proceso Pattinson [7], se ha descrito la preparación de compuestos de magnesio a partir de dolomita calcinada mediante una etapa de carbonatación, según la siguiente ecuación general:



Ya a mediados de este siglo, tanto Evans y St. Clair [8] como Horiguchi [9], han centrado las investigaciones sobre este tema en el estudio de las condiciones para la preparación de soluciones sobresaturadas de bicarbonato de magnesio. Así pues, han observado principalmente que estas soluciones se forman en presencia de un exceso de anhídrido carbónico, y que la estabilidad de estas soluciones de

bicarbonato de magnesio disminuye significativamente con el aumento de temperatura por encima de 25°C.

Posteriormente, Telitchenko [10] ha determinado que la temperatura óptima de trabajo para la preparación de soluciones de bicarbonato de magnesio mediante la carbonatación de suspensiones es de 13.5°C.

Smithson y Bakhshi [11] han trabajado en unas condiciones experimentales en las que han observado los siguientes dos fenómenos: la formación de una solución de bicarbonato de magnesio, y la aparición de un precipitado.

Judd ha descrito dos métodos de obtención de compuestos puros de magnesio. El primero [12], mediante la carbonatación de una suspensión acuosa que contiene bicarbonato de magnesio, carbonato de magnesio y carbonato de calcio. El segundo [13], a partir de polvos de ciclón provenientes de un horno de calcinación de dolomita, basado en la selectividad para formar la solución de bicarbonato de magnesio.

3.1.3. Lixiviación a presión

Los estudios más recientes sobre la carbonatación de suspensiones de óxido de magnesio se han centrado en la utilización de anhídrido carbónico a presión elevada en autoclave, y su posterior aplicación en el ámbito industrial para el beneficio tanto de magnesitas como de dolomitas de baja ley. Sheila et al. [14] han determinado los valores óptimos para la extracción de óxido de magnesio de magnesitas de baja ley y de residuos.

Amer [15] ha descrito la aplicabilidad de la lixiviación a presión para la producción de óxido de magnesio de elevada pureza a partir de dolomitas de baja ley. Ha observado una mejora tanto en el rendimiento como en la velocidad de reacción con presiones de CO_2 del orden de 600-700 kPa.

Canterford et al [16] han estudiado el efecto de la relación magnesita/dolomita al lixiviar a presión muestras de distintas composiciones magnesita/dolomita utilizando una relación de pulpa de 3% en sólidos, 15.5°C y una presión de CO_2 de 700kPa.

3.1.4. Aspectos cinéticos de la carbonatación de MgO

Smithson y Bakhshi [11] han hecho un estudio cinético de la carbonatación de diversas muestras de MgO. A partir de los resultados obtenidos, han representado gráficamente el término $1-(1-X)^{1/3}$ de la ecuación integrada de velocidad frente al tiempo. La representación gráfica que han obtenido con sus resultados experimentales no es lineal, hecho que ha sido atribuido a la dispersión de tamaños en los rangos de tamaño de partícula utilizados. Los datos cinéticos por ellos obtenidos, se ajustan linealmente a una ecuación de velocidad del tipo $-\ln(1-X) = kt$. A partir de los experimentos cinéticos a distintas temperaturas han calculado el valor de energía de activación obteniendo un valor de 30.1 kJ/mol.

Sheila et al. [14] y Amer [15] en sus estudios sobre carbonatación a presiones elevadas han sugerido que la cinética de la reacción está controlada por reacción química en la superficie de las partículas, y los resultados obtenidos se ajustan a la ecuación $-\ln(1-X) = kt$ descrita por Smithson y Bakhshi anteriormente.

Los valores de energía de activación por ellos obtenidos son de 26.4 kJ/mol [14], y entre 20 y 32 kJ/mol [15].

3.2. Objetivos

Dentro de éste capítulo de lixiviación de óxido de magnesio, se plantean los siguientes objetivos:

3.2.1. Estudio de las variables que afectan la velocidad de reacción

Determinación de los parámetros cinéticos y las condiciones experimentales óptimas para lixiviar con anhídrido carbónico a presión atmosférica el MgO. Ésta última condición ha sido impuesta en el presente trabajo, luego de evaluar la viabilidad económica de una futura instalación a escala industrial. Es indudable que se obtienen mejores resultados lixiviando el MgO en reactores a presión, según se describe en las referencias antes mencionadas, pero también lo es el hecho de que los equipos e instalaciones necesarios tienen un coste mayor. No solamente porque es necesario el uso de autoclaves, sino porque se ha de mantener todo el circuito a presión, de lo contrario se produce una precipitación prematura y por lo tanto una obstrucción de las conducciones.

3.2.2. Mecanismo de reacción

Como se verá más adelante en el desarrollo de los resultados experimentales, la precipitación de carbonato de magnesio durante la lixiviación juega un papel determinante en el proceso global. Se ha planteado como objetivo el proponer un mecanismo de reacción, con el fin de esclarecer como afecta la formación de carbonato de magnesio precipitado a la cinética de lixiviación.

3.3. Procedimiento experimental

3.3.1. Materiales y equipos

Las muestras de óxido de magnesio utilizadas en este estudio han sido obtenidas por calcinación de magnesita natural, proveniente de la explotación minera que la empresa Magnesitas Navarras S.A. tiene en la localidad de Zubiri, Navarra.

Para todos los experimentos de lixiviación el tamaño de las partículas ha sido acotado mediante un tamizado de las mismas con tamices de 0.250, 0.200, 0.150, 0.090, 0.063 y 0.056 mm DIN 4188.

Estos experimentos de carbonatación se llevaron a cabo en un reactor de vidrio de un litro de capacidad, a presión atmosférica. El anhídrido carbónico utilizado, de 99% de pureza, se introdujo en el reactor a través de un embudo de vidrio invertido, sumergido en 500 mL de agua desionizada, de forma que al estar agitado magnéticamente, el gas se distribuyese homogéneamente en toda la suspensión. El esquema del dispositivo experimental utilizado es el que se observa en la Figura 3.1.

El caudal de gas ha sido regulado durante el transcurso de la reacción con un rotámetro, previamente calibrado para CO_2 con un fluxímetro de burbuja de jabón.

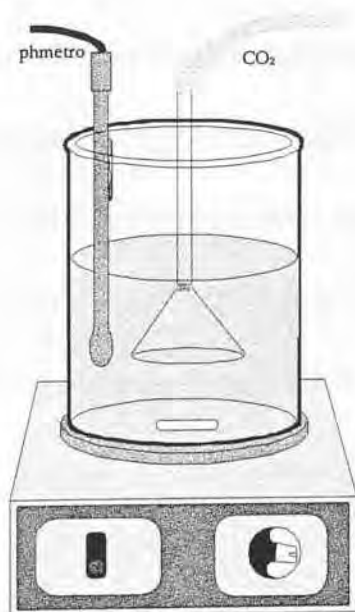


Figura 3.1. Esquema del reactor de lixiviación utilizado en los experimentos de carbonatación.

El pH y la temperatura han sido medidos simultáneamente durante el transcurso de la reacción con un pHmetro con sensor de temperatura. Los experimentos se han llevado a cabo a una temperatura inicial de 20°C, y se ha observado un incremento de la temperatura de la suspensión durante la reacción de lixiviación.

La adición del MgO se realizó siempre luego de burbujear CO₂ durante algunos minutos, siendo el valor de pH alcanzado el de una solución saturada de CO₂ (alrededor de 3.7 a 20°C)[3].

Los experimentos donde la temperatura ha sido el factor controlado, se han realizado sumergiendo el reactor en un baño de agua termostatzado.

El seguimiento de la reacción se ha realizado por la valoración del Mg²⁺ presente en la solución. El análisis volumétrico se ha realizado mediante complexometría utilizando EDTA (la sal disódica del ácido etilendiaminotetracético) como reactivo complejante [17], negro de eriocromo T como agente indicador y solución auxiliar de NH₄/NH₄Cl a pH 10 como regulador del pH. El viraje del indicador en el punto final de la valoración se observa al cambiar éste de color de azul a rosa.

La toma de muestra se ha realizado a distintos intervalos de tiempo, de forma que cada muestra ha sido inmediatamente filtrada, utilizando papel con un tamaño de poro 0.45 micras, y alícuotas de 2 mL valoradas con EDTA.

Como se discutirá con más detalle en la presentación de resultados, se han realizado algunos experimentos en los que se ha formado un precipitado de carbonato de magnesio en el transcurso de la reacción. Para calcular la conversión de magnesio, en estos casos ha sido necesario determinar por un lado el magnesio en solución, tal y como se describió en el párrafo anterior, y por otro el magnesio precipitado como carbonato, siendo el magnesio total reaccionado la suma de ambos. La determinación del MgO que está en forma de carbonato se ha realizado un análisis termogravimétrico de cada una de las muestras, determinándose de esta manera la pérdida de peso correspondiente a la emisión de CO₂ durante la descomposición del carbonato. Esta pérdida de peso ha sido observada en el intervalo de 300-550°C, según se reporta también en la bibliografía [18]. Para los termogravimétricos se ha utilizado el dispositivo que se muestra a continuación en la Figura 3.2.

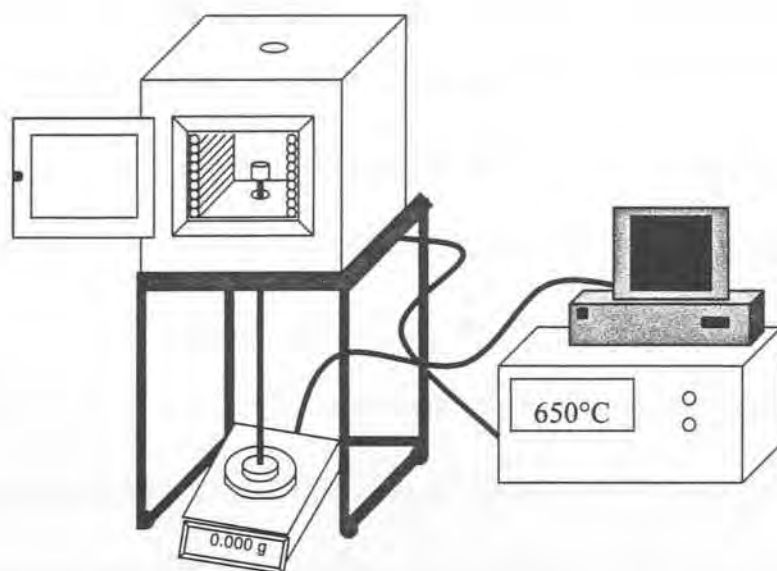


Figura 3.2. Esquema del dispositivo experimental para la realización de termogramas.

3.3.2. Determinación de interferencias

Dado que en las condiciones anteriormente descritas para la valoración del Mg^{2+} con EDTA, se valoran también otros cationes que puedan existir en solución, como es el caso del Ca y Fe, previamente se ha hecho el análisis cuantitativo de algunas soluciones de bicarbonato de magnesio obtenidas por lixiviación del óxido mediante la técnica de ICP-AES. El contenido medio de estas soluciones, se muestra en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Contenido medio de impurezas mayoritarias en soluciones de bicarbonato de magnesio

	mg/L	V _{EDTA} 0.1M (mL)
Ca	67	0.03
Fe	3	0.001
Ba	0.2	3E-5

Los valores obtenidos en la Tabla 3.2 representan en todos los casos analizados un error menor que el error experimental que se comete en la valoración complexométrica, ya que ésta se realiza utilizando una microbureta cuya lectura mínima es de 0.02 mL. Además, se ha de tener en cuenta también la desviación de la pipeta utilizada y el error del punto final.

3.3.3. Diseño de experimentos

Durante la carbonatación de suspensiones de MgO han sido observados dos procesos diferentes; por un lado la formación de una solución de bicarbonato de magnesio y, dependiendo de las condiciones experimentales, la formación de carbonato de magnesio precipitado.

De acuerdo con lo mencionado anteriormente, se han establecido las condiciones experimentales que permitan estudiar ambos procesos y las variables

que los afectan, por separado. En el primero de los procesos estudiados, correspondiente a la formación de la solución de bicarbonato de magnesio, se ha trabajado con concentraciones iniciales de MgO inferiores a las que pueden ser totalmente lixiviadas, formando una solución estable a 20°C con un exceso de CO₂. Estas condiciones corresponden a una relación de pulpa menor que 10 g/L MgO [11], y un exceso de CO₂. Este exceso se fija como el doble del caudal de CO₂ que corresponde a la concentración que establece la estequiometría de la reacción (ecuación 3.2), durante una hora. Así pues, para una concentración de 10 g/L la cantidad de CO₂ estequiométrica se obtiene con un caudal de 11.1 L/h/L.

En el estudio del segundo de los procesos, correspondiente a la formación de la solución de bicarbonato de magnesio junto con la aparición paralela de un precipitado de carbonato de magnesio, se han llevado a cabo algunos experimentos en los que las condiciones utilizadas favorecen la aparición de dicho precipitado. De este modo, se han utilizado relaciones de pulpa mayores a 10 g/L MgO y un defecto de CO₂. Es decir, caudales de CO₂ que proporcionan una concentración cercana a la concentración estequiométrica de acuerdo con la reacción descrita en la ecuación 3.2.

3.4. Resultados experimentales

3.4.1. Caracterización de las muestras

3.4.1.1 Análisis químico

La magnesita natural utilizada, que contiene como impurezas principales dolomita $MgCO_3 \cdot CaCO_3$, SiO_2 , Fe_2O_3 y Al_2O_3 , fue inicialmente molturada en mortero de ágata y posteriormente tamizada a través de un tamiz de malla 1mm DIN 4188. El mineral tamizado fue calcinado posteriormente a $650^\circ C$ durante 10 horas en un horno eléctrico tipo mufla. La elección del tiempo y de la temperatura de calcinación será discutida detalladamente en la sección 3.4.2.

En la Figura 3.3.1 se observa en primer lugar una muestra de mineral en la que se aprecian los cristales blancos y entre ellos carbón formando capas, que desaparece durante la calcinación del mineral formando CO_2 . Al ser calcinado, presenta un aspecto como el que se observa en la Figura 3.3.2, con una coloración rojiza debida al Fe_2O_3 , lo que sugiere que en el mineral de origen el Fe puede estar presente en la red cristalina en posiciones sustitucionales y con estado de oxidación Fe^{+2} .

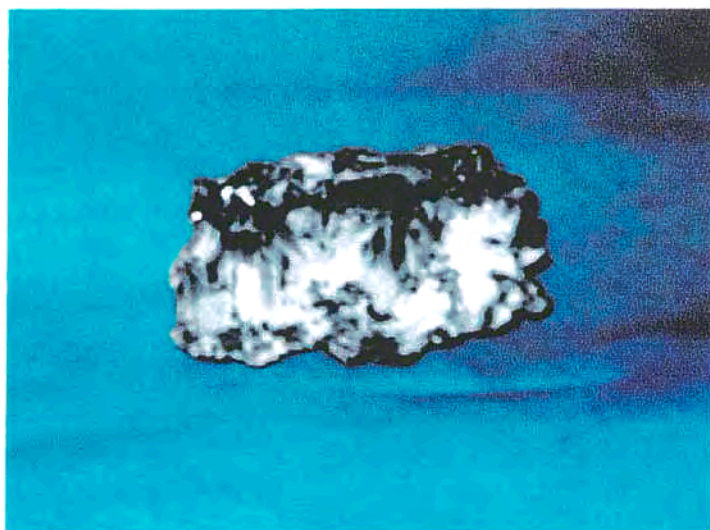


Figura 3.3.1. Muestra de magnesita natural.



Figura 3.3.2. Fracción de tamaño 200-150 μm de magnesita calcinada a 650°C durante 10 horas.

La magnesita calcinada fue analizada de acuerdo con el método descrito por Proske [19]. La solución resultante del ataque ácido fue analizada por ICP-AES. Los resultados obtenidos del análisis químico son los que se detallan a continuación en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3. Composición química de la magnesita calcinada.

	(%)	(mg/kg)
MgO	89.3	
CaO	3.8	
Fe ₂ O ₃	2.6	
Insoluble	3.0	
Al		1560
Mn		1200
P		215
Ti		67
Ba		67
Sr		75
As		12
Pb		3

3.4.1.2 Análisis termogravimétrico

Otro tipo de análisis utilizado para la caracterización de la magnesita ha sido el análisis termogravimétrico. El mismo se ha realizado a una velocidad de calentamiento de 1°C/min y con aproximadamente 2g de muestra, utilizando el dispositivo anteriormente descrito (Figura 3.2). A ésta velocidad de calentamiento y con la cantidad de muestra utilizada es posible asegurar una homogeneidad térmica del sistema [20]. El termograma obtenido está representado en la Figura 3.4. Se observa que la descomposición térmica del

mineral comienza alrededor de los 400°C y es completa a 650°C. La pérdida de peso correspondiente a la emisión de CO₂ es aproximadamente un 54% en peso, siendo el valor teórico de 52.2% para MgCO₃ puro.

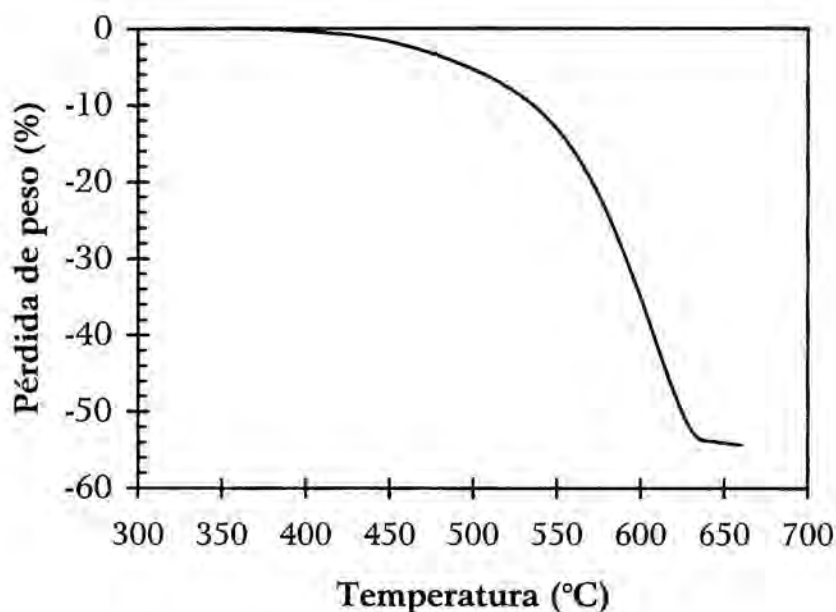


Figura 3.4. TGA de magnesita natural. Velocidad de calentamiento 1°C/min.

3.4.1.3 Difracción de Rayos X

Paralelamente, se ha realizado el análisis de las fases cristalinas presentes en el mineral natural así como del producto calcinado. En la Figura 3.5.1 está representado el espectro de difracción de Rayos X de polvo, de la magnesita molturada y tamizada. En la Figura 3.5.2 está representado a su vez el espectro de DRX del óxido de magnesio, producto de la calcinación de la magnesita

natural. Como puede observarse en el difractograma del mineral de partida, la principal impureza es dolomita, mientras que en la magnesita calcinada la fase principal es el MgO y presenta como impurezas dolomita y sílice.

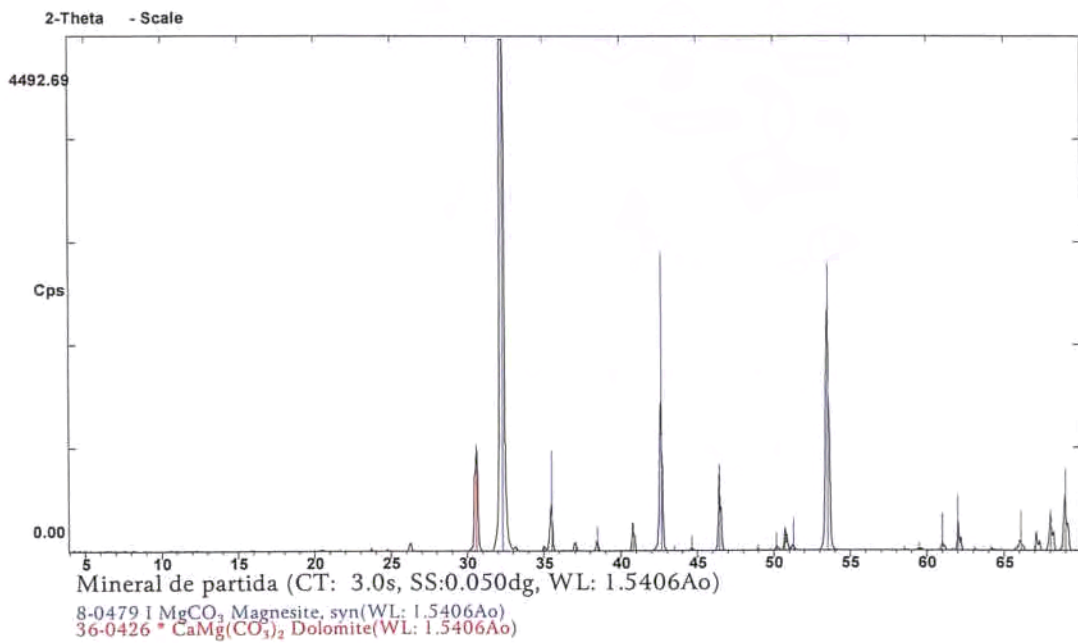


Figura 3.5.1. Difractograma de polvo cristalino de magnesita natural.

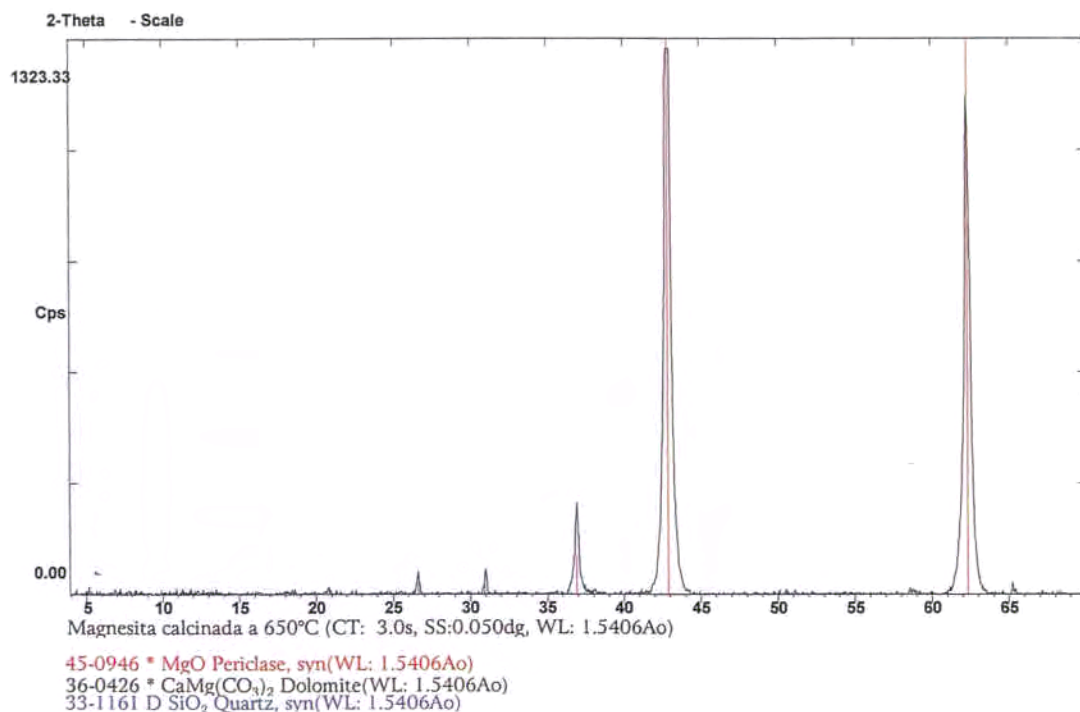


Figura 3.5.2. Difractograma de polvo cristalino de magnesita calcinada.

3.4.1.4 Observación al microscopio

La caracterización de la muestra se ha completado con la observación por microscopía electrónica de barrido (SEM). Esta proporciona información sobre la morfología que presentan las partículas, así como de la topografía de la superficie, revelando partículas muy porosas como se observa en la Figura 3.6.

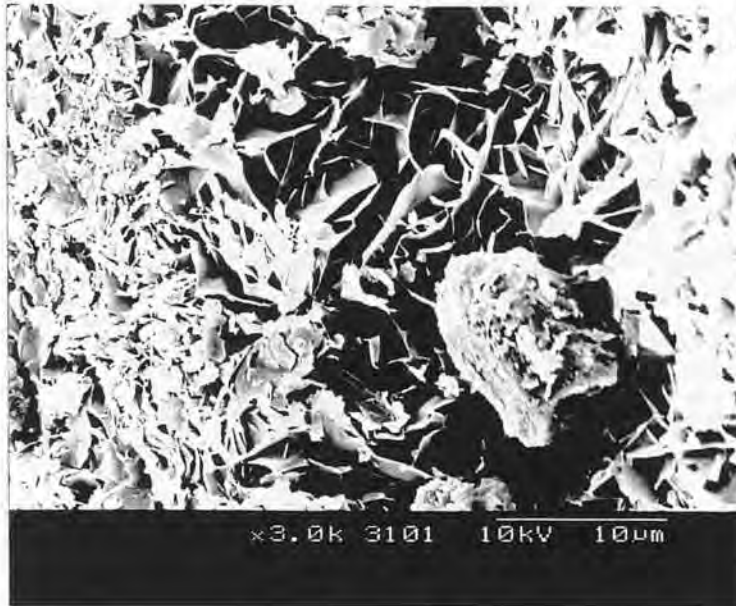


Figura 3.6. Imagen de SEM de partículas de MgO obtenidas por calcinación de magnesita natural.

3.4.2. Temperatura y tiempo de calcinación

La reactividad que presenta el MgO proveniente de la calcinación de MgCO_3 [2] depende en gran medida de las condiciones de calcinación. Se ha tomado como medida representativa de este parámetro la superficie específica, dado que está directamente relacionada con la reactividad del MgO, siendo el tiempo y la temperatura de calcinación, para un mismo tamaño de partícula, los factores principales que afectan su magnitud.

3.4.2.1 Determinación de la superficie específica

Teniendo en cuenta el resultado del análisis termogravimétrico descrito anteriormente, se han realizado distintos experimentos de calcinación fijando temperatura y tiempo según se indica en la Tabla 3.4. y, para cada par de valores se ha medido la superficie específica por el método de punto único BET. Los resultados obtenidos están representados en la Figura 3.7.

Tabla 3.4. Resultados de la superficie específica BET según tiempo y temperatura de calcinación

Tiempo (h)	Superficie específica (m ² /g)			
	Temperatura (°C)			
	650	750	900	1000
2	81.2	22.6	7.2	2.5
5	55.1	21.5	6.3	3.0
8	46.3	20.3	5.0	1.8
10	43.1	19.0	4.9	
15	36.6	17.1		

De los resultados representados puede concluirse que un aumento tanto del tiempo como de la temperatura de calcinación provocan una disminución drástica del valor de superficie específica, y en consecuencia de la reactividad del óxido de magnesio.

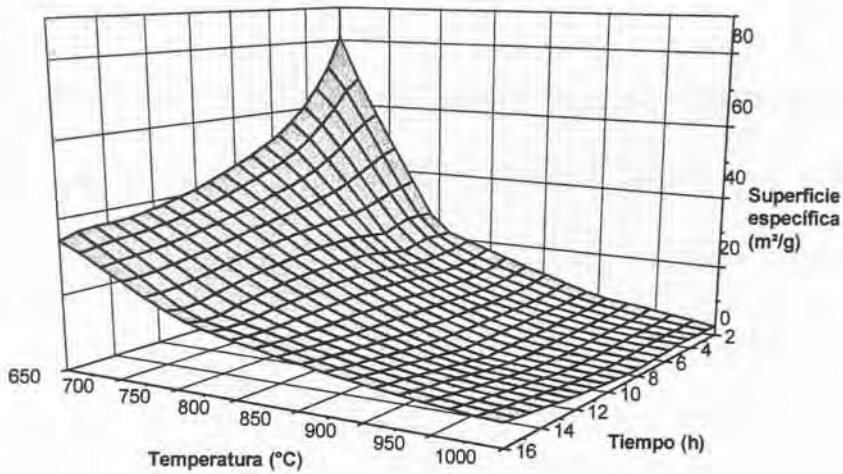


Figura 3.7. Efecto del tiempo y temperatura de calcinación de magnesita natural en el valor de superficie específica BET.

Se ha utilizado el análisis termogravimétrico (TGA) para verificar si la reacción de descomposición térmica ha sido total o parcial en los distintos experimentos de calcinación. Cabe destacar el experimento en el que luego de calentar MgCO_3 a 650°C durante 2 horas en una mufla eléctrica, se obtuvo un sólido con una superficie específica de $81\text{m}^2/\text{g}$. Sin embargo, éstas condiciones de temperatura y tiempo de calcinación han sido descartadas para posteriores muestras, ya que la calcinación es parcial, restando aún MgCO_3 .

3.4.3. Efecto de la superficie específica

3.4.3.1 Condiciones experimentales

Se han realizado experimentos de lixiviación con CO_2 a partir de las muestras de MgO obtenidas con distinta superficie específica, con el fin de evaluar el efecto de éste parámetro en la formación de $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$. En ésta serie experimental, los parámetros que se han mantenido constantes son:

Relación de pulpa S/L: 6g/L

Volumen: 500 mL

Caudal de CO_2 : 30L/h/L

Velocidad de agitación: 1100 min^{-1}

Fracción de tamaños: 90-150 μm

El progreso de la reacción se expresa en todos los casos como la conversión de MgO , calculada a partir de la concentración valorada de Mg^{2+} disuelto.

3.4.3.2 Análisis de resultados

En la Tabla 3.5 se describen los valores obtenidos en los experimentos de lixiviación realizados con las condiciones anteriormente descritas.

Tabla 3.5. Resultados de conversión de MgO para distintos valores de superficie específica. (S/L 6g/L, CO₂ 30L/h/L, agitación 1100min⁻¹, tam.de part.90-150μm)

Tiempo (min)	Conversión de MgO (X)			
	Superficie Específica (m ² /g)			
	1.8	7.2	17.1	43.1
0	0.00	0.00	0.00	0.00
5	0.05	0.05	0.11	0.19
10	0.05	0.08	0.18	0.32
20	0.05	0.19	0.40	0.62
30	0.05	0.35	0.63	0.82
40	0.08	0.53	0.80	0.88
50	0.13	0.66	0.88	0.89
60	0.16	0.75	0.92	0.92

En la Figura 3.8, donde se han representado los valores tabulados para las diferentes muestras ensayadas, se observa que la velocidad de lixiviación aumenta al utilizar MgO más reactivo. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, para el resto de los experimentos se fijaron el tiempo y temperatura de calcinación en 10 horas y 650°C respectivamente, resultando un óxido de magnesio con superficie específica media de 40 m²/g.

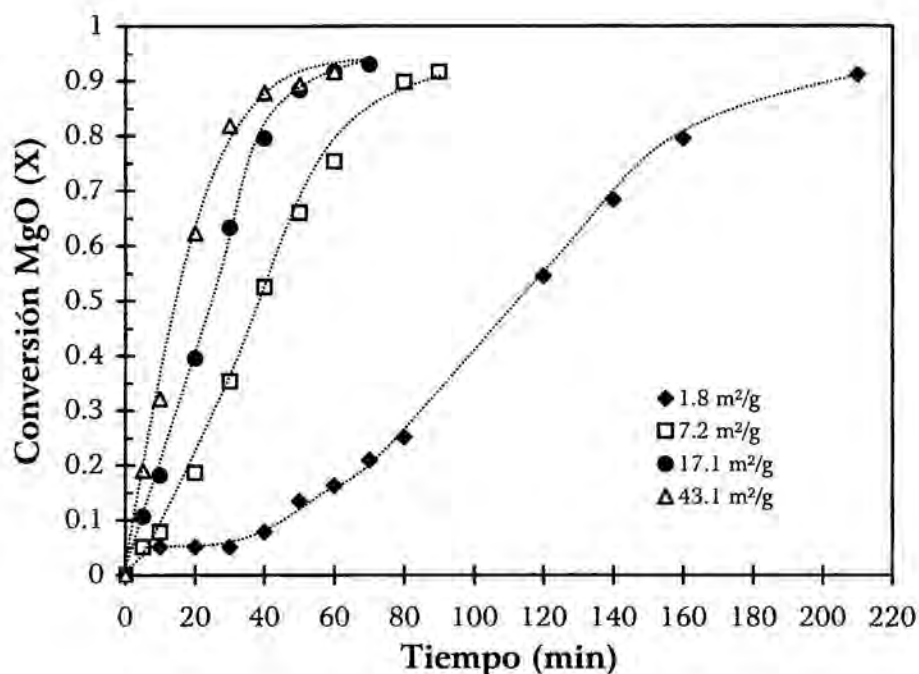


Figura 3.8. Representación gráfica de la conversión de MgO para distintos valores de superficie específica. (S/L 6g/L, CO₂ 30L/h/L, agitación 1100min⁻¹, tam.de part.90-150μm)

3.4.4. Tamaño de partícula

3.4.4.1 Condiciones experimentales

El MgO obtenido por calcinación a 650°C y 10 h, fue tamizado y el tamaño de las partículas acotado en distintos intervalos entre 200 y 56 μm, utilizando los tamices de malla 0.200, 0.150, 0.090, 0.063 y 0.056 mm DIN 4188. Para cada intervalo, la distribución de tamaños, así como el valor de diámetro medio, han sido obtenidos mediante la técnica de dispersión láser, utilizando un analizador

de partículas Microtrac. Con esta técnica se obtienen curvas de distribución, diferencial y acumulada, como la que se observa en la Figura 3.9; siendo posible obtener a partir de estos datos el valor de diámetro medio correspondiente al 50% del acumulado.

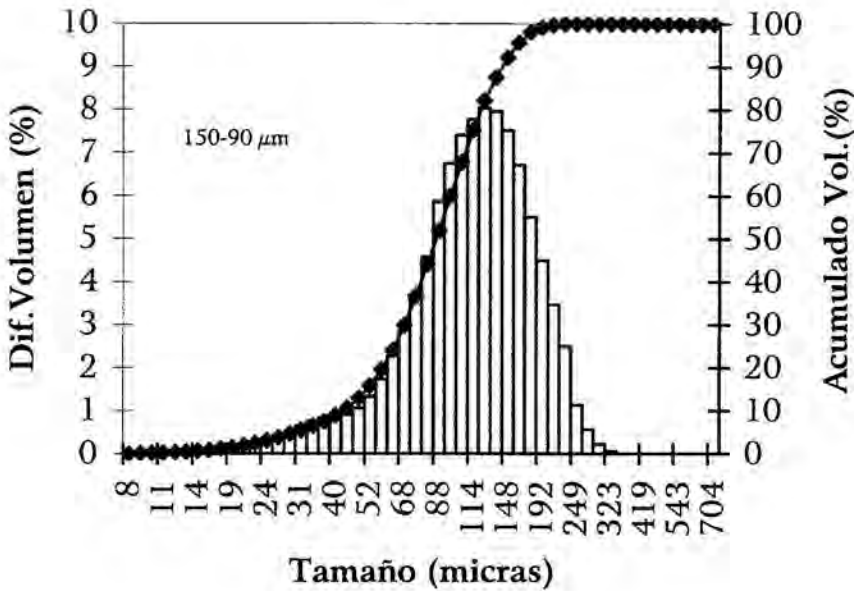


Figura 3.9. Representación de la distribución de tamaños de partícula para la fracción comprendida entre 150-90 μm.

Los resultados de representar tanto la distribución volumétrica como de número de partículas frente al tamaño de las mismas, revelan que a medida que la fracción de tamaño es menor, la separación de tamaños por tamizado es más deficiente, ya que se obtienen importantes fracciones por debajo de la malla del tamiz inferior utilizado. Es el caso por ejemplo de la fracción tamizada entre 90 y 63 μm en la que 74% de la muestra está por debajo de éste último valor.

Para el estudio del efecto del tamaño de partícula, los experimentos de lixiviación han mantenido constantes los siguientes parámetros:

Relación de pulpa S/L: 6g/L

Volumen: 500mL.

Caudal de CO₂: 30L/h/L

Velocidad de agitación: 1100 min⁻¹

3.4.4.2 *Análisis de resultados*

Los resultados obtenidos para la lixiviación de MgO en función del tamaño de partícula están descritos en la Tabla 3.6 cuya representación gráfica se muestra en la Figura 3.10.

Se observa que la conversión a tiempos iniciales, y por tanto la velocidad de la reacción, aumenta al disminuir el tamaño de las partículas, aunque para todos los experimentos realizados y para un tiempo de 60 minutos, se obtiene una conversión en torno al 0,9.

Tabla 3.6. Conversión de MgO para las fracciones de tamaño utilizadas, representadas con el valor del d_{50} (S/L 6g/L, CO₂ 30L/h/L, agitación 1100min⁻¹)

Tiempo (min)	Conversión MgO (X)				
	Tamaño medio de partícula (μm)				
	40	51	87	155	235
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
5	0.35	0.26	0.14	0.14	0.10
10	0.63	0.43	0.30	0.24	0.20
20	0.83	0.71	0.60	0.46	0.44
30	0.86	0.83	0.76	0.67	0.66
40	0.86	0.88	0.83	0.79	0.79
50	0.86	0.88	0.87	0.84	0.86
60	0.86	0.88	0.88	0.88	0.89

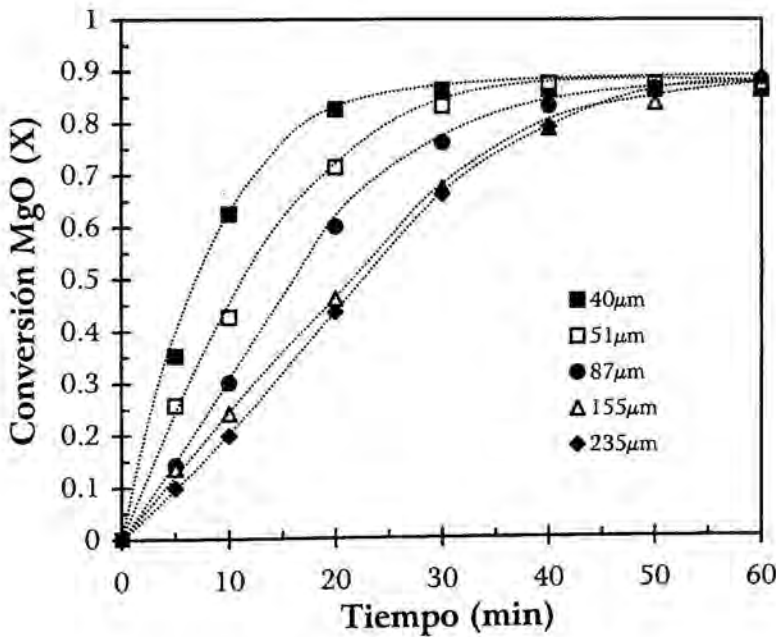


Figura 3.10 Representación gráfica de la conversión de MgO para las distintas fracciones de tamaño. (S/L 6g/L, CO₂ 30L/h/L, agitación 1100min⁻¹)

De acuerdo con las consideraciones cinéticas en sistemas heterogéneos, se han representado en la Figura 3.11 las ecuaciones para los modelos de control químico $1 - (1-X)^{1/3}$ (2.21) y control difusivo $1 - 2/3X - (1-X)^{2/3}$ (2.30) frente a $1/r$ y $1/r^2$ respectivamente, a partir de los datos de conversión que se muestran en la Tabla 3.6, siendo r el radio medio de las partículas a partir de la distribución obtenida con un analizador de partículas Microtrac. De la representación gráfica no se puede concluir cual de los dos modelos cinéticos se ajusta mejor, ya que para ambos se obtiene una dependencia lineal con el tamaño de partícula.

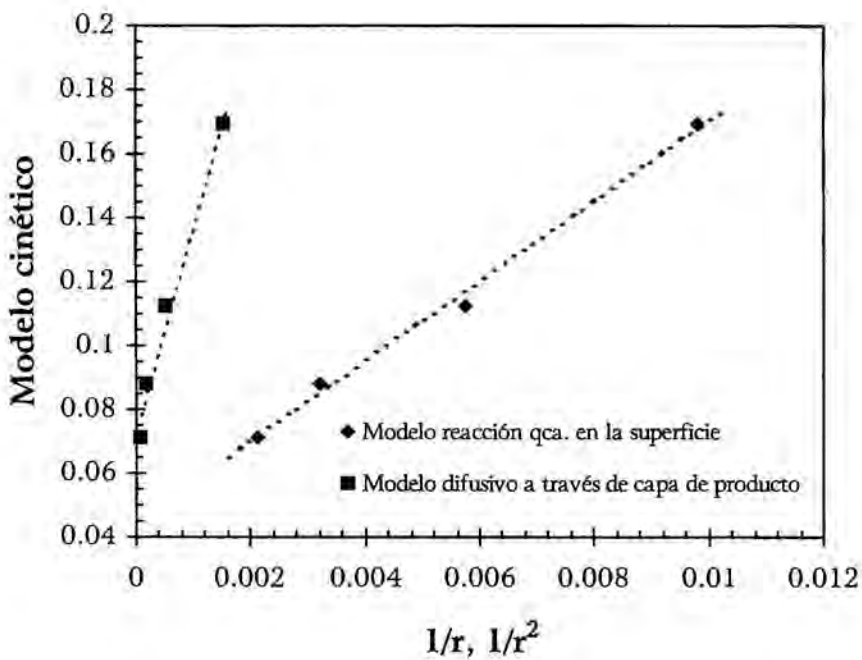


Figura 3.11. Representación de los modelos cinéticos

Para el resto de los experimentos se ha utilizado la fracción de tamaños comprendida entre 150 y 90 μm , cuyo diámetro medio real es de 87 μm .

3.4.4.3 Caracterización del residuo

En los experimentos de lixiviación anteriormente descritos, el rendimiento máximo calculado de la etapa de lixiviación se sitúa alrededor del 85-90% respecto al magnesio total. Se ha caracterizado mediante DRX, el sólido final no lixiviado de uno de estos experimentos, en el que la lixiviación del magnesio ha sido prácticamente completa. El difractograma obtenido se observa en la Figura 3.12 en la que se han identificado las siguientes fases mayoritarias: cuarzo SiO_2 , dolomita $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$, y calcita CaCO_3 .

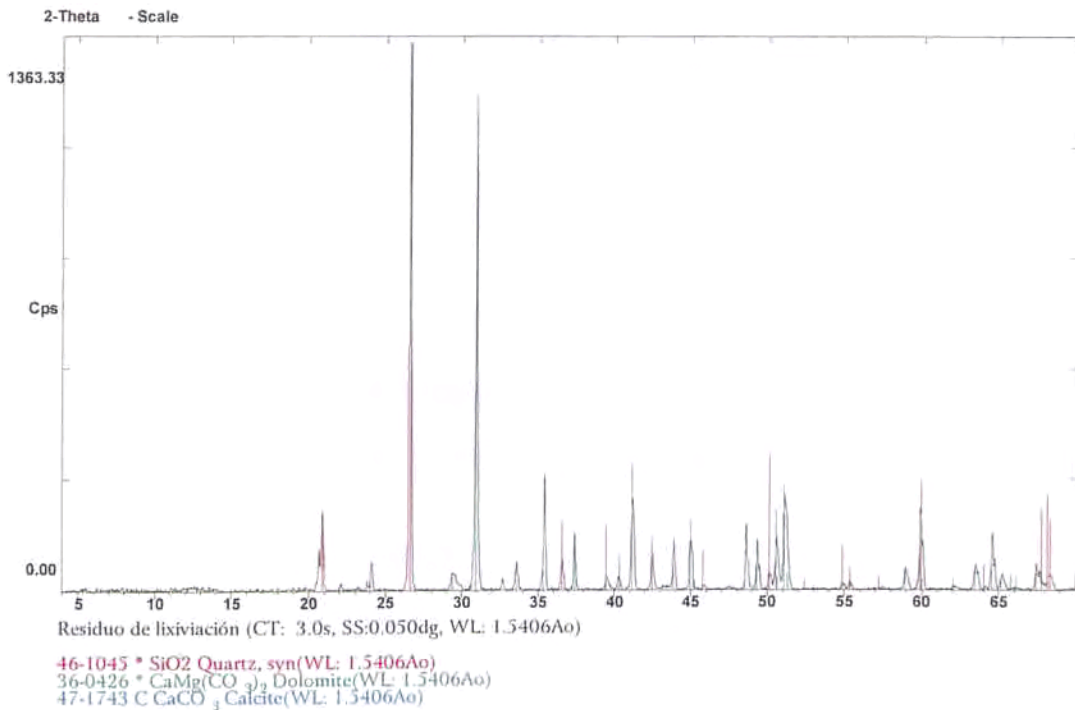


Figura 3.12. Difractograma de las fases cristalinicas presentes en el residuo de lixiviación.

La presencia de dolomita justifica los rendimientos obtenidos al lixiviar, ya que del MgO total determinado por análisis químico, una parte se encuentra como dolomita. La presencia de CaCO_3 se justificaría por el hecho de que al calcinar la magnesita natural, se haya producido descomposición parcial de la dolomita para dar MgO y CaCO_3 .

3.4.5. Velocidad de agitación

Los experimentos de lixiviación para evaluar el efecto de la velocidad de agitación se han llevado a cabo utilizando condiciones experimentales bien diferenciadas según lo descrito en el apartado 3.3.1. Por un lado, se han realizado una serie de experimentos con la finalidad de evitar la precipitación de carbonato de magnesio, es decir, en condiciones experimentales en donde sólo se verifica la formación de una solución de $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$; por otro lado, se ha realizado otra serie en la que las condiciones experimentales utilizadas han favorecido la precipitación de carbonato de magnesio, por lo que se verifican paralelamente ambos mecanismos.

3.4.5.1 Condiciones experimentales para la formación de $Mg(HCO_3)_2$.

La formación de $Mg(HCO_3)_2$ evitando la precipitación de carbonato de magnesio se ve favorecida al trabajar con relaciones de pulpa bajas y exceso de CO_2 por lo que las condiciones experimentales han sido las siguientes:

Relación de pulpa S/L: 6g/L

Volumen: 500 mL

Caudal de CO_2 : 30L/h/L

Fracción de tamaño: 90-150 μm

En la serie experimental, la velocidad de agitación se ha variado entre 300 y 1100 min^{-1} . No se han utilizado velocidades inferiores porque con ellas no se consigue distribuir uniformemente el CO_2 en el seno de la solución, según el procedimiento experimental descrito en el apartado 3.3.

3.4.5.2 Condiciones experimentales para favorecer la formación de carbonato de magnesio

La precipitación del carbonato de magnesio se favorece al trabajar con relaciones de pulpa altas y defecto de CO_2 , por lo que las condiciones experimentales utilizadas han sido las siguientes:

Relación de pulpa S/L: 20g/L

Volumen: 500 mL

Caudal de CO₂: 10L/h/L

Fracción de tamaño: 90-150 μm

La velocidad de agitación se ha ido variando, de acuerdo con lo expuesto en el apartado anterior, entre 300 y 1100 min⁻¹.

3.4.5.3 Análisis de resultados

En la Tabla 3.7 se muestran los resultados obtenidos en la primera serie experimental donde se ha evitado la precipitación del carbonato de magnesio.

Tabla 3.7. Resultados de la conversión de MgO en los experimentos de formación de Mg(HCO₃)₂. (S/L 6g/L, CO₂ 30L/h/L, tam.part.90-150μm)

Tiempo (min)	Conversión de MgO (X)			
	Velocidad de agitación (min ⁻¹)			
	300	600	900	1100
0	0.00	0.00	0.00	0.00
5	0.17	0.17	0.13	0.13
10	0.25	0.24	0.18	0.24
20	0.38	0.45	0.36	0.45
30	0.46	0.61	0.52	0.60
40	0.53	0.71	0.61	0.71
50	0.58	0.76	0.67	0.72
60	0.65	0.78	0.68	0.72

Para ésta primera serie de experimentos se observa en la Figura 3.13, que aumentar la velocidad de agitación no tiene un efecto apreciable en la velocidad de reacción.

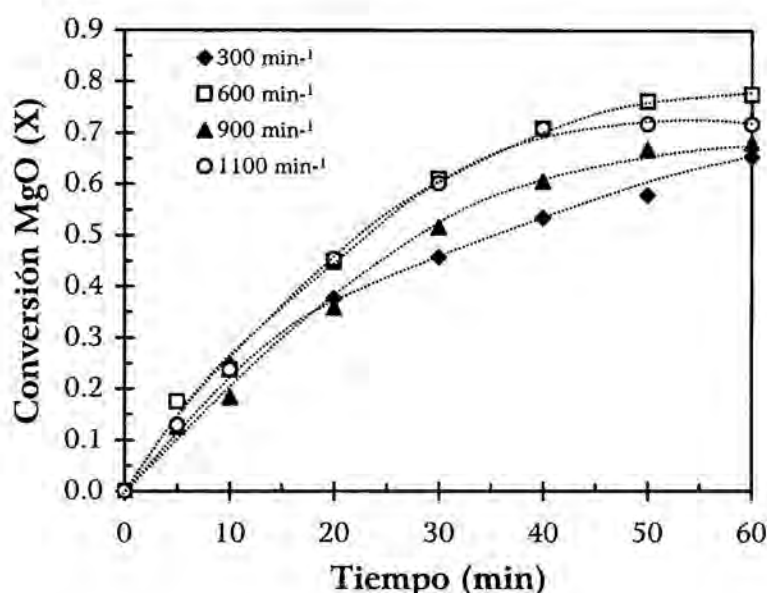


Figura 3.13 Representación gráfica de los resultados de la conversión de MgO en los experimentos de formación de $Mg(HCO_3)_2$. (S/L 6g/L, CO_2 30L/h/L, tam.part.90-150 μ m).

Por el contrario, en las condiciones en las que se favorece la precipitación de carbonato de magnesio, la velocidad de agitación juega un importante papel. En la Tabla 3.8 están tabulados los resultados de magnesio en solución expresados como conversión de MgO soluble frente al tiempo, para las distintas velocidades de agitación utilizadas. La representación gráfica de estos valores se observa en la Figura 3.14.

Tabla 3.8. Resultados de la conversión de MgO soluble en los experimentos donde se favorece la precipitación de carbonato de magnesio. (S/L 20g/L, CO₂ 10L/h/L, tam.part.90-150 μ m)

Tiempo (min)	Conversión MgO en solución (X)				
	Velocidad de agitación (min ⁻¹)				
	300	500	700	900	1100
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
5	0.92	0.08	0.14	0.17	0.17
10	0.11	0.13	0.24	0.29	0.24
20	0.14	0.21	0.31	0.33	0.32
30	0.11	0.23	0.33	0.37	0.35
40	0.07	0.22	0.38	0.42	0.40
50	0.07	0.24	0.42	0.46	0.42
60	0.07	0.27	0.40	0.45	0.44

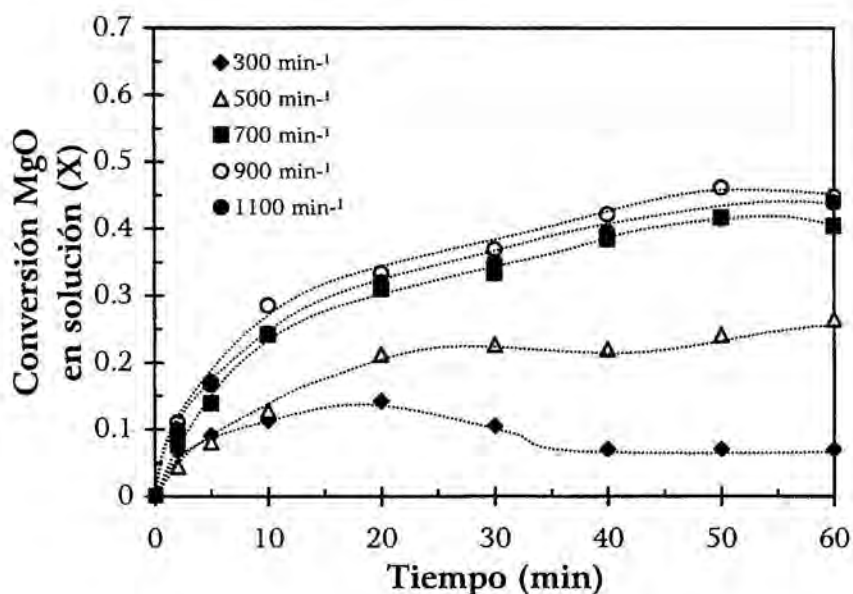


Figura 3.14. Representación de los resultados al variar la velocidad de agitación para la serie experimental favoreciendo la formación del precipitado de carbonato de magnesio. (S/L 20g/L, CO₂ 10L/h/L, tam.part.90-150 μ m)

En ésta serie experimental se ha determinado mediante análisis termogravimétrico, para un tiempo de reacción de 60 minutos, la cantidad de magnesio no soluble, expresado como conversión de MgO precipitado. Estos valores junto con los correspondientes al magnesio soluble para el mismo tiempo de reacción, son los que se encuentran tabulados en la Tabla 3.9, siendo el MgO total reaccionado la suma de ambos o conversión total.

Tabla 3.9. Resultados obtenidos de MgO en solución y precipitado para un tiempo de reacción de 60 min. (S/L 20g/L, CO₂ 30L/h/L, tam. part. 90-150µm)

Velocidad de agitación (min ⁻¹)	Conversión de MgO (X)		
	En solución	Precipitado	Total reaccionado
0	0.00	0.00	0.00
300	0.07	0.61	0.68
500	0.27	0.47	0.73
700	0.40	0.51	0.92
900	0.45	0.53	0.98
1100	0.44	0.53	0.97

La representación gráfica de estos resultados se muestra en la Figura 3.15. Se observa que para baja velocidad de agitación la precipitación de carbonato de magnesio se ve favorecida frente a la formación de Mg(HCO₃)₂, indicando que esta etapa podría estar controlada por difusión. Para velocidades de agitación altas, es decir mayores que 900 min⁻¹, se alcanza un equilibrio y las cantidades

tanto de MgO en solución como precipitado se mantienen constantes, llegando a un equilibrio entre ambas fases que da lugar a un estado estacionario.

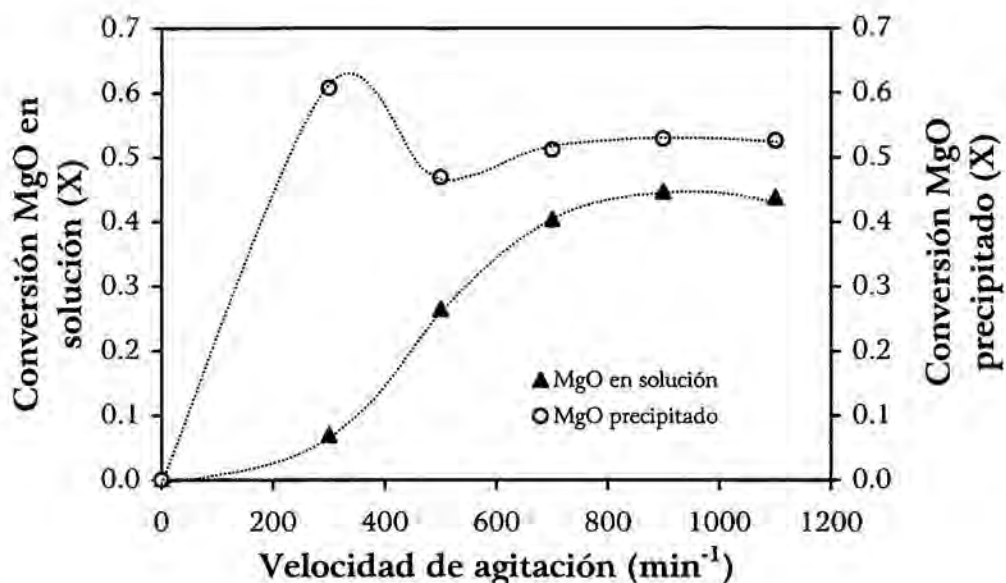


Figura 3.15 Efecto de la velocidad de agitación en la cantidad de MgO disuelto y precipitado. (S/L 20g/L, CO_2 10L/h/L, tam.part.90-150 μm)

3.4.6. Efecto de la presión parcial de CO_2

3.4.6.1 Condiciones experimentales

El efecto de la presión parcial de CO_2 en la formación de $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ se ha estudiado realizando tres series experimentales en las que se ha ido variando la relación de pulpa utilizada, y en las que se han utilizado distintas presiones parciales de CO_2 . Estas se han obtenido al diluir CO_2 con aire y midiendo el

caudal de éste último con un caudalímetro adicional. Las condiciones experimentales utilizadas se describen a continuación.

Relación de pulpa S/L: 3, 6 y 10 g/L

Caudal de CO₂: 2 veces el necesario para la cantidad de CO₂ (en 1 hora) estequiométrica de cada S/L

Fracción de tamaño: 90-150 μm

Velocidad de agitación: 1100 min⁻¹

3.4.6.2 *Análisis de resultados*

En las Tablas 3.10, 3.11 y 3.12 están tabulados los valores de conversión de MgO para cada relación de pulpa y presiones parciales de CO₂ utilizadas. A partir de las curvas de conversión correspondientes a estos datos, se han calculado las velocidades iniciales como las pendientes de las curvas de conversión en los primeros 10 minutos, los valores están detallados en la Tabla 3.13.

Tabla 3.10. Resultados de la conversión de MgO para la serie de S/L 3g/L y las tres $p\text{CO}_2$ utilizadas. (agitación 1100 min^{-1} , tam.part.90-150 μm)

Tiempo (min)	Conversión MgO (X)		
	Presión parcial CO_2 (atm)		
	0.5	0.7	1.0
0	0.00	0.00	0.00
5	0.13	0.18	0.19
10	0.28	0.30	0.36
20	0.55	0.58	0.66
30	0.79	0.80	0.88
40	0.92	0.91	0.98
50	0.96	0.95	0.98

Tabla 3.11. Resultados de la conversión de MgO para la serie de S/L 6g/L y las tres $p\text{CO}_2$ utilizadas. (agitación 1100 min^{-1} , tam.part.90-150 μm)

Tiempo (min)	Conversión MgO (X)		
	Presión parcial CO_2 (atm)		
	0.5	0.7	1.0
0	0.00	0.00	0.00
5	0.18	0.17	0.19
10	0.29	0.30	0.39
20	0.51	0.60	0.73
30	0.74	0.82	0.90
40	0.82	0.92	0.93
50	0.89	0.94	0.94

Tabla 3.12. Resultados de la conversión de MgO para la serie de S/L 10g/L y las tres pCO₂ utilizadas. (agitación 1100 min⁻¹, tam.part.90-150µm)

Tiempo (min)	Conversión MgO (X)		
	Presión parcial CO ₂ (atm)		
	0.5	0.7	1.0
0	0.00	0.00	0.00
5	0.15	0.18	0.20
10	0.28	0.33	0.41
20	0.53	0.64	0.75
30	0.78	0.82	0.98
40	0.76	0.79	0.98
50	0.71	0.76	0.98

En esta última serie experimental se ha observado una disminución del magnesio soluble y por tanto de la conversión, para presiones parciales de CO₂ menores de 1 atm, debido a la reacción de precipitación del carbonato de magnesio que tiene lugar.

Tabla 3.13. Velocidades iniciales de reacción a partir de los resultados de las Tablas 2.10, 2.11, y 2.12.

Presión parcial (atm)	Velocidad inicial (min ⁻¹)		
	Relación de pulpa S/L (g/L)		
	3	6	10
0.5	0.0276	0.0291	0.0279
0.7	0.0303	0.0301	0.0330
1.0	0.0356	0.0387	0.0414

En la Figura 3.16 se observa que la velocidad inicial aumenta al aumentar la presión parcial de CO_2 . Cabe mencionar que de las tres relaciones de pulpa utilizadas, para la serie experimental que corresponde a la relación de pulpa de 10g/L, en aquellos experimentos en los que se ha utilizado el CO_2 diluido se ha observado precipitación prematura de carbonato de magnesio, y por lo tanto, la conversión total de MgO es mayor que la tabulada, ya que ésta solo contempla el MgO en solución como bicarbonato de magnesio, sin tener en cuenta el MgO que precipita como carbonato de magnesio.

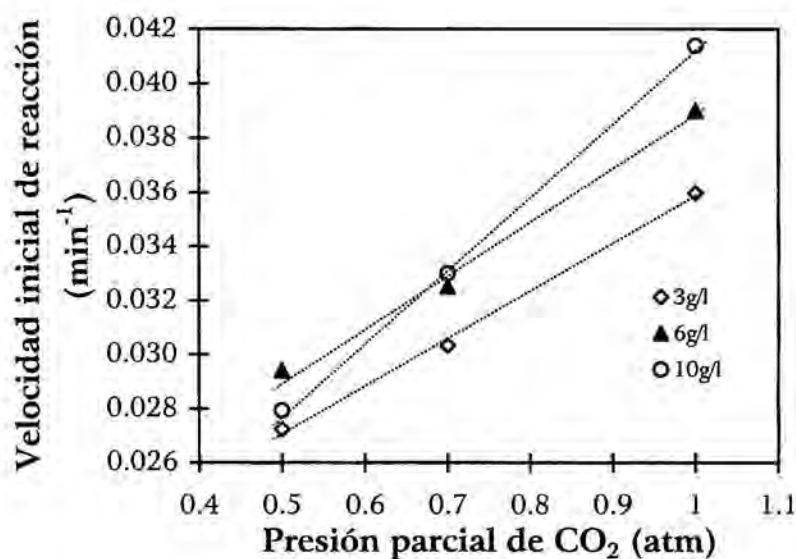


Figura 3.16. Efecto de la presión parcial de CO_2 en la velocidad inicial de reacción para varias relaciones de pulpa.

3.4.7. Efecto de la relación de pulpa S/L

3.4.7.1 Condiciones experimentales

Los experimentos de lixiviación para las distintas relaciones de pulpa se han llevado a cabo utilizando las siguientes condiciones experimentales

Caudal de CO₂: 2 veces el necesario para la cantidad de CO₂ (en 1 hora) estequiométrica de cada S/L

Fracción de tamaño: 90-150 μm

Velocidad de agitación: 1100 min⁻¹

Tiempo de reacción: 60 min.

Para cada serie experimental se ha determinado la concentración del Mg²⁺ en solución expresada como g/L de MgO en solución, precipitado y de la suma de ambos expresado como total reaccionado.

3.4.7.2 Análisis de resultados

Los resultados obtenidos se encuentran en la Tabla 3.14 y se hallan representados en la Figura 3.17, en la cual se han representado las concentraciones de MgO reaccionado, precipitado y en solución en función de la relación S/L utilizada.

Tabla 3.14. Resultados de la concentración de MgO para las relaciones de pulpa S/L utilizadas. (agitación 1100 min^{-1} , tam.part. $90\text{-}150\mu\text{m}$, tiempo de reacción 60 min)

Relación S/L (g/L)	Concentración MgO (g/L)		
	En solución	Precipitado	Total reaccionado
5	3.81	0.00	3.81
10	7.40	0.00	7.40
15	11.28	0.21	11.49
20	9.54	6.38	15.91
25	8.04	12.33	20.38
50	7.16	31.70	38.87

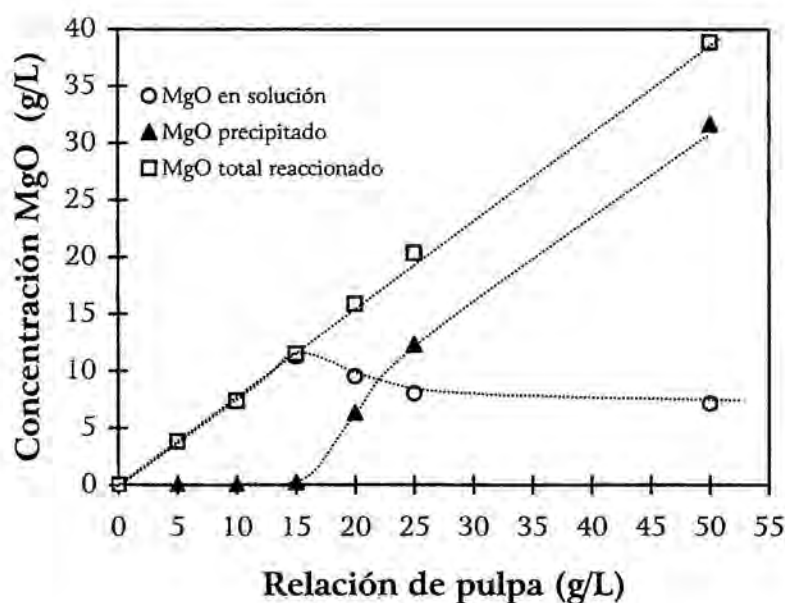


Figura 3.17. Efecto de la relación de pulpa S/L en la cantidad de MgO disuelto, precipitado y total reaccionado. (agitación 1100 min^{-1} , tam.part. $90\text{-}150\mu\text{m}$, tiempo de reacción 60 min)

Se observa presencia de carbonato de magnesio en la pulpa final cuando se lixivian pulpas con S/L mayor que 14 g/L, situación para la cual se ha formado una solución metaestable de bicarbonato de magnesio debido al exceso de CO_2 . Un incremento en la relación S/L a partir de este valor lleva a un ligero descenso del MgO soluble mientras que el MgO total aumenta debido al aumento del MgO precipitado.

Se ha estudiado en particular la relación S/L de 20 g/L, y los resultados para la conversión de MgO, tanto disuelto como precipitado se encuentran detallados en la Tabla 3.15.

Tabla 3.15. Resultados de la conversión de MgO para la serie de S/L 20g/L (agitación 1100 min^{-1} , tam.part.90-150 μm)

Tiempo (min)	Conversión MgO (X)		
	Disuelto	Precipitado	Total reaccionado
0	0.00	0.00	0.00
10	0.39	0.07	0.47
20	0.57	0.17	0.75
30	0.54	0.28	0.82
40	0.48	0.35	0.84
50	0.44	0.38	0.82

Estos resultados están representados en la Figura 3.18. Se ha observado que la precipitación se produce prácticamente desde el inicio, simultáneamente con la

formación del $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, en lugar de alcanzar primero el máximo para una solución de bicarbonato de magnesio (10 g/L MgO en solución) y comenzar a precipitar a estas concentraciones tal y como describen Smithson y Bakhshi [11].

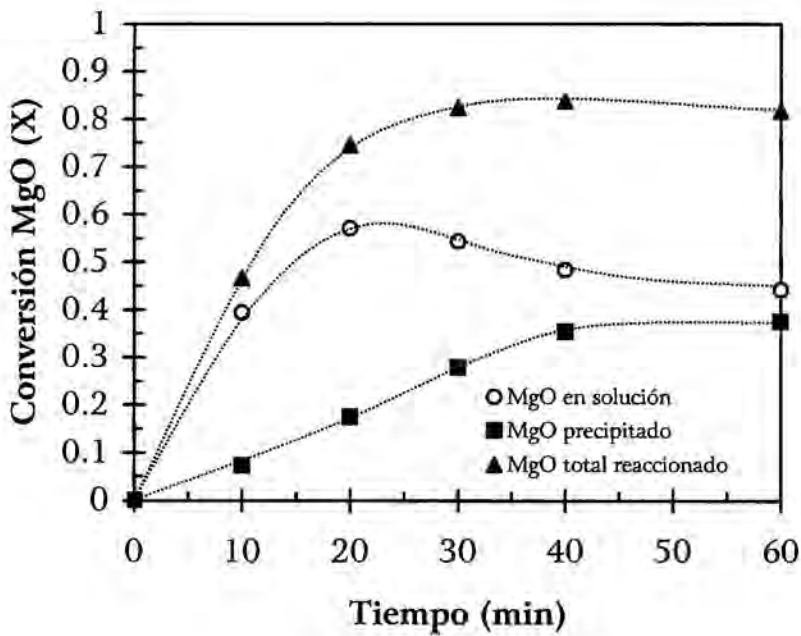


Figura 3.18. Representación gráfica de los resultados de conversión de MgO obtenidos para la relación S/L 20 g/L. (agitación 1100 min^{-1} , tam.part.90-150 μm)

3.4.8. Efecto del caudal de CO_2

Los experimentos de lixiviación se han llevado a cabo en dos series experimentales según lo descrito en el apartado 3.3. La primera serie

experimental se ha realizado utilizando una relación S/L de 10 g/L y variando el caudal de CO₂ por encima del valor estequiométrico necesario, con lo que se evita la precipitación de carbonato de magnesio, siendo la pCO₂ 1 atm. La segunda serie experimental se ha realizado favoreciendo la precipitación prematura de carbonato de magnesio utilizando una relación S/L de 20g/L MgO y variando el caudal de CO₂ por debajo del valor estequiométrico necesario.

3.4.8.1 Condiciones experimentales para la formación de Mg(HCO₃)₂

Las condiciones experimentales utilizadas han sido las siguientes:

Relación de pulpa: 10 g/L

Caudal de CO₂: por encima de 11.1 L/h/L

Fracción de tamaño: 90-150 μm

Velocidad de agitación: 1100 min⁻¹

Tiempo de reacción: 10 min.

3.4.8.2 Condiciones experimentales para favorecer la formación de carbonato de magnesio

Las condiciones experimentales utilizadas han sido las siguientes:

Caudal de CO₂: por debajo de 22.2 L/h/L

Fracción de tamaño: 90-150 μm

Velocidad de agitación: 1100 min⁻¹

Tiempo de reacción: 10 min.

3.4.8.3 Análisis de resultados

Para todos los casos se ha determinado la concentración de magnesio en solución. Los resultados obtenidos están tabulados en la Tabla 3.16, expresados como concentración de MgO en solución frente al caudal de CO₂. Estos resultados se hallan representados gráficamente en la Figura 3.19.

En ambos casos, la concentración de MgO disuelto aumenta al aumentar el caudal de CO₂, además a partir de la figura se observa que es posible alcanzar la misma concentración utilizando diferentes condiciones experimentales.

En el caso de la relación S/L 20g/L es importante destacar que junto con la formación de una solución de bicarbonato de magnesio, se genera una cantidad importante de carbonato de magnesio precipitado y, que ésta disminuye con relación al magnesio disuelto a medida que se aumenta el caudal de CO₂.

Tabla 3.16 Resultados de la concentración de MgO soluble para 10 y 20 g/L variando el caudal de CO₂(agitación 1100 min⁻¹, tam.part.90-150µm, tiempo de reacción: 10 min.)

Caudal de CO ₂ (L/h/L)	Concentración MgO soluble (g/L)	
	Relación de pulpa S/L (g/L)	
	10	20
4		2.11
8		
10	3.26	3.02
14		3.53
15	3.53	
17		3.80
20	4.12	
30	4.68	
40	5.22	

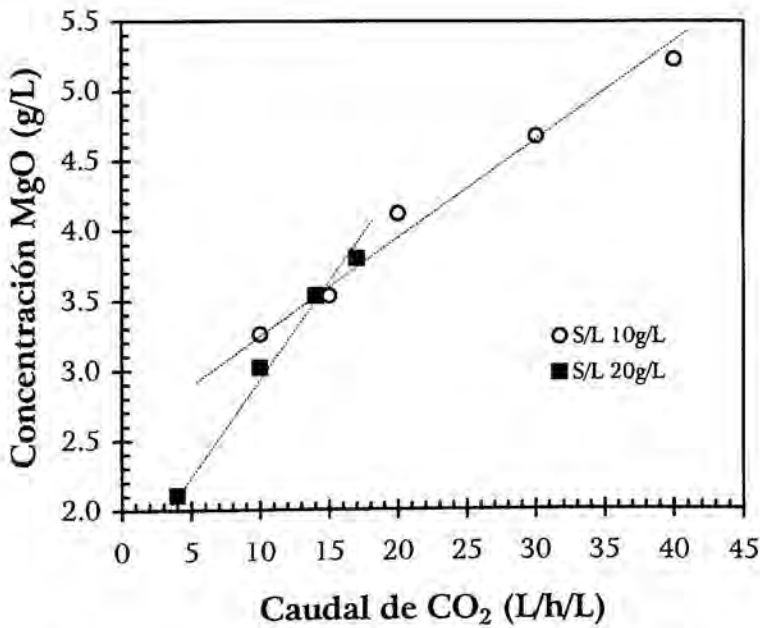


Figura 3.19. Representación gráfica de los resultados de la concentración de MgO soluble para 10 y 20 g/L variando el caudal de CO₂. (agitación 1100 min⁻¹, tam.part.90-150µm, tiempo de reacción: 10 min.)

3.4.9. Efecto de la temperatura

Se ha estudiado el efecto de la temperatura para dos series experimentales según se ha descrito en el apartado 3.3., la primera favoreciendo la formación de $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ y la segunda favoreciendo la precipitación, es decir utilizando un defecto de CO_2 respecto al estequiométrico necesario. El control de la temperatura se ha realizado sumergiendo el reactor en un baño termostatzado y variando la temperatura entre 5 y 45°C.

3.4.9.1 Condiciones experimentales para la formación de $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$

Relación de pulpa S/L: 6g/L

Caudal de CO_2 : 30L/h/L

Fracción de tamaño: 90-150 μm

Velocidad de agitación: 1100 min^{-1}

Tiempo de reacción: 10 minutos

3.4.9.2 Condiciones experimentales para favorecer la formación de carbonato de magnesio

Relación de pulpa S/L: 20g/L

Caudal de CO_2 : 20 L/h/L

Fracción de tamaño: 90-150 μm

Velocidad de agitación: 1100 min^{-1}

Tiempo de reacción: 10 minutos

3.4.9.3 Análisis de resultados

Los resultados obtenidos para ambas series experimentales están representados en las Tablas 3.17 y 3.18 y en las Figuras 3.20 y 3.21.

Se ha observado que la conversión de MgO, y por tanto la velocidad de formación de la solución de $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, aumenta considerablemente al aumentar la temperatura de la reacción, a pesar de que se verifica que al aumentar la temperatura se produce una disminución en la solubilidad del anhídrido carbónico en agua (tabla 3.1.). Por otra parte, este efecto se minimiza debido a que se ha trabajado utilizando un exceso de CO_2 respecto a la cantidad estequiométrica necesaria.

Tabla 3.17. Efecto de la temperatura en la formación de una solución de bicarbonato de magnesio. (S/L 6g/L y caudal de CO_2 30L/h/L.agitación 1100 min^{-1} , tam.part.90-150 μm , tiempo de reacción: 10 min.)

Tiempo (min)	Conversión MgO (X)				
	Temperatura (°C)				
	5	15	23.5	30	45
0	0	0	0	0	0
2	0.04	0.04	0.07	0.09	0.16
5	0.08	0.13	0.16	0.23	0.33
10	0.12	0.25	0.27	0.38	0.52

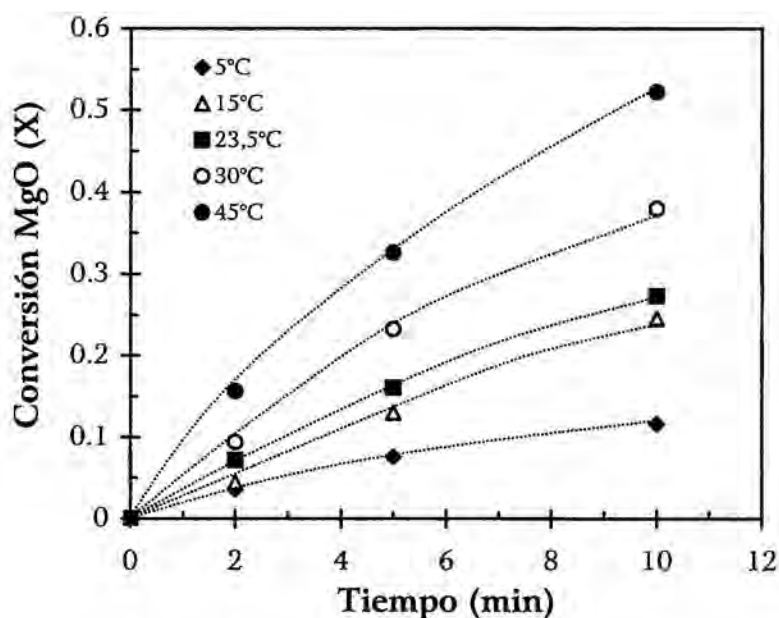


Figura 3.20. Efecto de la temperatura en la formación de una solución de $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$. (S/L 6g/L y caudal de CO_2 30L/h/L.agitación 1100 min^{-1} , tam.part.90-150 μm , tiempo de reacción: 10 min.)

En lo que respecta a los resultados obtenidos en la segunda serie experimental, se observa un punto de inflexión en las curvas de conversión a medida que aumenta la temperatura, tanto del MgO disuelto como del MgO precipitado, pero de signo contrario. Esto podría ser indicativo de un cambio de etapa controlante en el mecanismo de reacción.

Cabe destacar que en estas condiciones experimentales, el intervalo óptimo de temperaturas para obtener la máxima conversión de MgO en solución es aproximadamente entre 15-25°C, ya que tanto a temperaturas menores de 15°C

como mayores de 23.5°C aumenta la conversión del MgO precipitado en detrimento del MgO en solución.

Tabla 3.18. Efecto de la temperatura en la conversión de MgO disuelto, precipitado y total reaccionado. (S/L 20g/L y caudal de CO₂ 20L/h/L.agitación 1100 min⁻¹, tam.part.90-150µm, tiempo de reacción: 10 min.)

Temperatura (°C)	Conversión MgO (X)		
	Disuelto	Precipitado	Total reaccionado
5	0.19	0.14	0.34
15	0.22	0.09	0.30
23.5	0.21	0.09	0.30
30	0.16	0.13	0.29
45	0.09	0.18	0.27

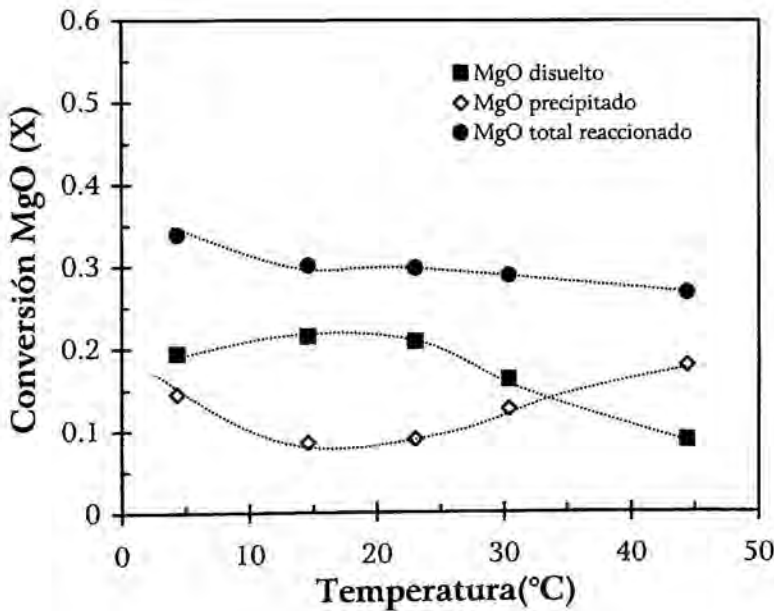


Figura 3.21. Efecto de la temperatura en la conversión del MgO al favorecer la precipitación de carbonato de magnesio. (S/L 20g/L y caudal de CO₂ 20L/h/L.agitación 1100 min⁻¹, tam.part.90-150µm, tiempo de reacción: 10 min.)

3.5. Cinética y mecanismo

3.5.1. Aplicación de modelos cinéticos

La ecuación integrada de velocidad para procesos heterogéneos controlados por reacción química 2.21, se aplica usualmente en sistemas en los cuales la superficie de reacción retrocede hacia la partícula durante el transcurso de la reacción.

$$1 - (1 - X_{\text{MgO}})^{1/3} = k t \quad (2.21)$$

Según lo expuesto en el Capítulo 2, aún cuando ésta ecuación ha sido derivada para partículas esféricas, se ajusta, para tiempos de reacción bajos, a muchos sistemas heterogéneos sin desviaciones importantes debidas a la geometría.

Al hacer la representación del término $1 - (1 - X_{\text{MgO}})^{1/3}$ frente al tiempo, con los datos cinéticos obtenidos en los experimentos de lixiviación de MgO sin formación de carbonato de magnesio sólido, y representados en la Figura 3.20, éste modelo se ajusta linealmente para un tiempo de reacción de 10 minutos, tal y como se observa en la Figura 3.22. Los datos en ella representados se detallan a continuación en la Tabla 3.19. Mientras que al hacer la representación del modelo difusivo $1 - 2/3X - (1 - X_{\text{MgO}})^{2/3}$ frente al tiempo, no se ajusta linealmente.

Tabla 3.19. Aplicación del modelo $1 - (1-X)^{1/3}$, para los experimentos cinéticos realizados sin precipitación de carbonato de magnesio. (S/L 6g/L, caudal CO₂ 30L/h/L, agitación 1100 min⁻¹, tam.part.90-150μm, tiempo reacción: 10 min.)

Tiempo (min)	$1 - (1-X_{MgO})^{1/3}$				
	Temperatura (°C)				
	5	15	23.5	30	45
0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
2	0.012	0.015	0.024	0.032	0.055
5	0.026	0.045	0.057	0.084	0.123
10	0.040	0.090	0.101	0.147	0.218

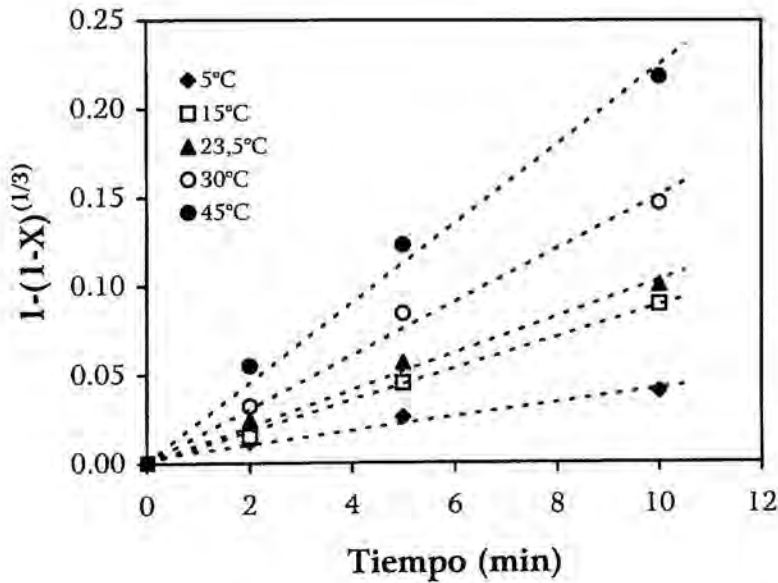


Figura 3.22. Representación gráfica del modelo cinético para control químico, para los experimentos realizados sin precipitación de carbonato de magnesio. (S/L 6g/L, caudal CO₂ 30L/h/L, agitación 1100 min⁻¹, tam.part.90-150μm, tiempo reacción: 10 min.)

3.5.2. Cálculo de la Energía de activación

A partir de la pendiente de las rectas representadas en la Figura 3.22, se ha calculado la constante de velocidad experimental para cada temperatura. Aplicando logaritmo neperiano de la constante de velocidad, se ha representado el gráfico de Arrhenius, necesario para calcular la Energía de activación. En la Tabla 3.20 están reflejados éstos valores y su representación gráfica se puede observar en la Figura 3.23.

Tabla 3.20. Valores calculados de k_{exp} a partir de la pendiente de las rectas representadas en la Figura 3.22.

Temperatura (K)	$10^3/T$ (K)	$k_{\text{exp}} \cdot (\text{min}^{-1})$	$\ln(k)$
278.0	3.597	0.0043	-5.45
288.0	3.472	0.0089	-4.72
296.5	3.373	0.0104	-4.57
303.0	3.300	0.0152	-4.19
318.0	3.145	0.0225	-3.79

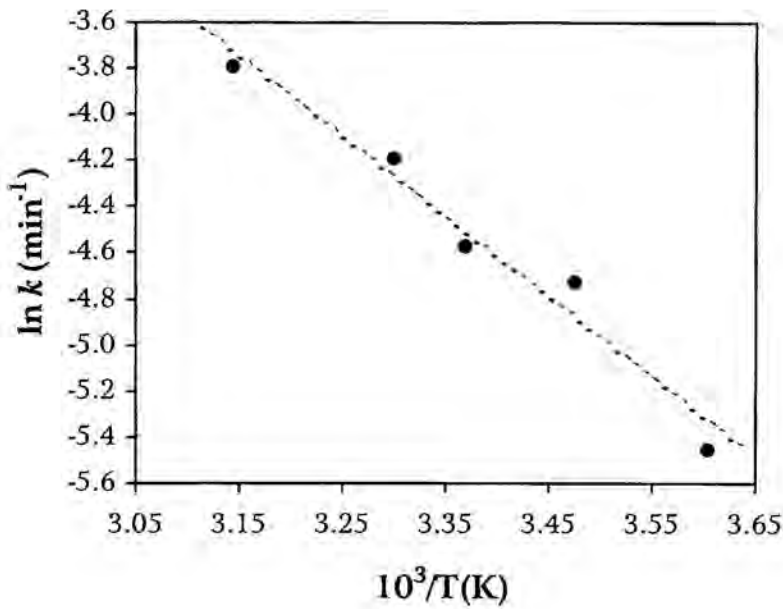


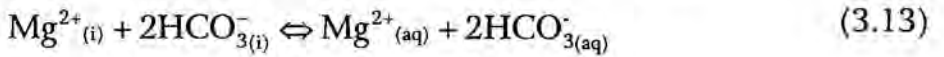
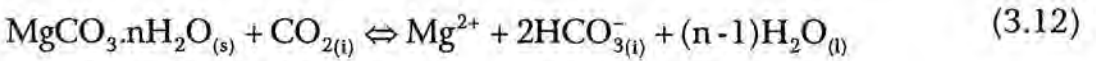
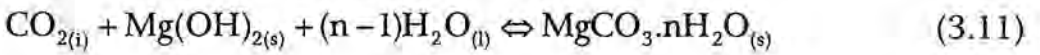
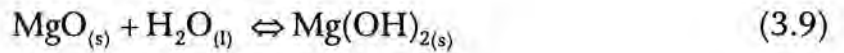
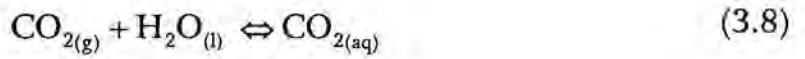
Figura 3.23. Representación del gráfico de Arrhenius a partir de los datos tabulados en la Tabla 2.20.

A partir de la pendiente del gráfico de Arrhenius se obtiene un valor de Energía de activación de 29.1 kJ/mol. A pesar de que éste valor se encuentra por encima del valor teórico para control difusivo, podría ser indicativo de un control mixto ya que es menor que los valores obtenidos usualmente para un control químico, es decir entre 41.8 y 167 kJ/mol [21].

Un control mixto de la reacción sería indicativo de que, dependiendo de las condiciones de reacción, la transferencia de masa puede ser la etapa controlante de la reacción.

3.5.3. Mecanismo

De acuerdo con lo anteriormente expuesto, se ha propuesto una secuencia de reacciones elementales que describen la carbonatación de pulpas de óxido de magnesio.



donde $\text{CO}_{2(i)}$, $\text{Mg}^{2+(i)}$ y $\text{HCO}_3^-(i)$ son las especies presentes en la interfase o capa de Nernst.

Se sugieren la disolución del anhídrido carbónico en agua (3.8), y la formación de hidróxido en la superficie de las partículas (3.9), como las reacciones que tienen lugar inicialmente, ésta última al ser adicionado el MgO al agua previamente carbonatada. Seguidamente se ha planteado la difusión del CO_2 a través de la capa de Nernst (3.10), y su reacción química en la superficie de la partícula para formar carbonato de magnesio, (3.11). El carbonato que se forma

sobre la partícula reacciona con otra molécula de CO_2 y se disuelve para formar el bicarbonato de magnesio, (3.12), siendo el transporte de estos iones (3.13), la última reacción propuesta.

La difusión de los iones Mg^{2+} y HCO_3^- a través de la capa de Nernst está condicionada por el pH del seno de la solución.

Al trabajar en condiciones de defecto de CO_2 , como sucede en los experimentos, por ejemplo, con relaciones de pulpa altas y bajos caudales de CO_2 , se imponen condiciones difusivas y la reacción descrita en la ecuación (3.12) se detiene. Se ha observado la aparición de un precipitado en el reactor aún cuando la relación de pulpa utilizada ha sido menor que aquella que puede ser completamente lixiviada (10 g/L MgO), como es el caso del experimento descrito en el apartado 3.4.6. utilizando bajas presiones parciales de CO_2 .

En los experimentos realizados durante el estudio del efecto de la relación de pulpa en la velocidad de reacción, en particular en el que se ha estudiado la conversión frente al tiempo utilizado una relación S/L de 20g/L (Figura 3.18), se ha observado que las muestras correspondientes aproximadamente a los primeros 30 minutos, están formadas por una mezcla de dos sólidos de características diferentes; uno de ellos presenta una coloración blanca y el otro más rojiza debido al Fe_2O_3 presente como impureza en el MgO de partida.

En particular para la muestra correspondiente a 20 minutos de reacción, se ha conseguido una separación razonable de ambos sólidos aprovechando el hecho de que estos tienen densidades diferentes. Con la finalidad de caracterizarlos, una vez separados, se ha medido la densidad de los mismos utilizando un picnómetro de He, con el que se han obtenido los siguientes resultados,

sólido blanquecino (1): 2.37g/cm^3

sólido rojizo (2): 2.14g/cm^3

El análisis por difracción de Rayos X de estos sólidos es el que está representado a continuación en la Figura 3.24. Se observa en ambos casos la presencia de MgO, mayoritario en el caso del sólido rojizo (2), junto con otra fase que a su vez presenta una señal más intensa en el sólido blanco (1); la identificación de esta fase cristalina no ha sido posible a partir de la base de datos utilizada.

El análisis termogravimétrico de ambos sólidos revela que ambos presentan pérdida de peso en el rango de temperaturas 300-550°C como puede observarse en la Figura 3.25, y esta se atribuye a la eliminación de CO_2 por descomposición térmica de carbonato de magnesio. Mientras que el sólido (2) presenta una pérdida de peso total de 24.2%, en el sólido (1) ésta es mayor, representando un 47.9% del peso total.

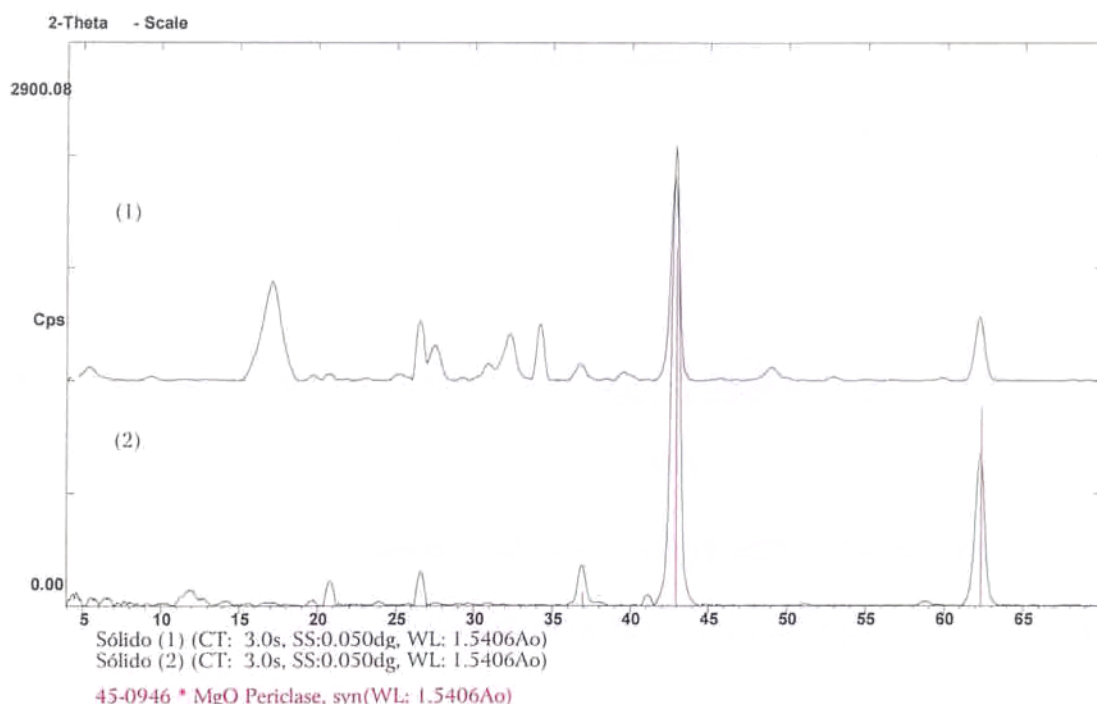


Figura 3.24. Difractograma de polvo cristalino de los sólidos separados por densidad. (S/L 20g/L, agitación 1100 min⁻¹, tiempo de reacción 20 min.)

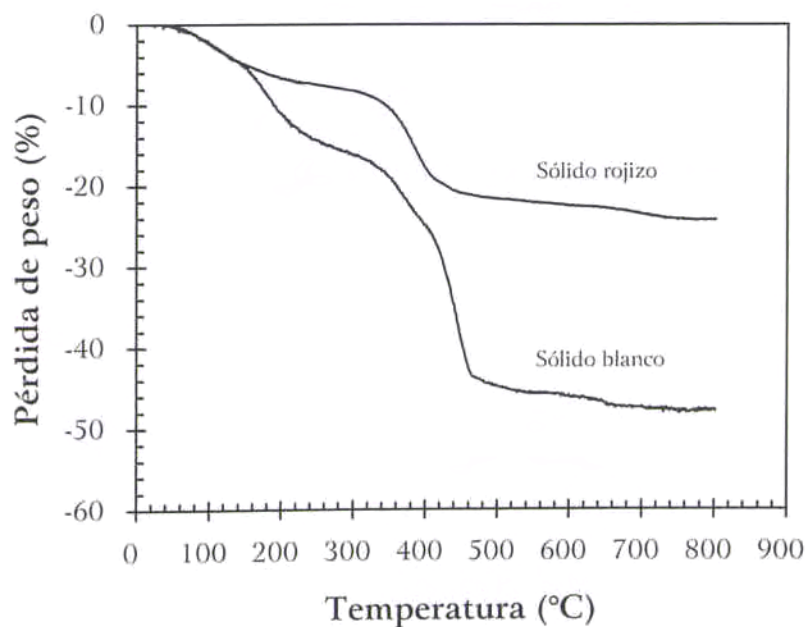
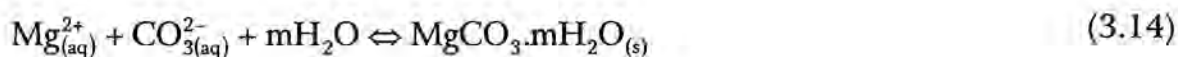


Figura 3.25. Termogramas de los sólidos previamente separados por densidad. (S/L 20g/L, agitación 1100 min⁻¹, tiempo de reacción 20 min.). Velocidad de calentamiento 1°C/min.

A partir de estos resultados se verifica, que utilizando relaciones de pulpa altas y CO_2 en exceso, se dan las condiciones para la precipitación de carbonato de magnesio a partir de la solución, siendo este el sólido blanco obtenido. Esta reacción puede escribirse según la siguiente ecuación,



El hecho de que en el difractograma del mismo se identifique además MgO , se debe posiblemente a que la separación no ha sido llevada a cabo totalmente.

Respecto al sólido de color rojizo (2), tanto por el difractograma como por el análisis termogravimétrico del mismo, se ha constatado la presencia de carbonato de magnesio. Esta podría ser debida también a la separación deficiente de ambos sólidos, y/o que se forma además carbonato de magnesio en la superficie de las partículas, según lo planteado en la ecuación (3.12).

3.5.4. Estudio de la formación de carbonato de magnesio en la superficie de las partículas

Con el fin de aportar nuevos datos que permitan esclarecer el mecanismo para la formación de soluciones de bicarbonato de magnesio, se ha planteado un

experimento adicional para comprobar la presencia de carbonato de magnesio sobre la superficie de las partículas de MgO.

3.5.4.1 *Condiciones experimentales*

Se ha realizado un experimento que ha consistido en fijar las condiciones iniciales de manera que en los primeros minutos de la reacción haya defecto de CO_2 , en consecuencia se favorezca la formación de carbonato de magnesio sobre la superficie de las partículas. Transcurridos 10 minutos en las condiciones descritas, se varía el caudal de CO_2 de forma que a partir de ese momento el anhídrido carbónico pase de estar en defecto a estar en exceso.

Relación de pulpa S/L 10 g/L

Caudal de CO_2 : menor que 11.1 L/h/L durante los primeros 10 minutos, luego mayor que 22.2 L/h/L.

Fracción de tamaño: 90-150 μm

Velocidad de agitación: 1100 min^{-1}

3.5.4.2 *Análisis de resultados*

En la Tabla 3.21 se encuentran tabulados los valores de conversión de MgO en solución. En la Figura 3.26 está la representación gráfica de los mismos, en la que puede observarse que a partir de los 10 minutos de reacción, en que se ha

aumentado el caudal de CO_2 , la conversión de MgO en solución aumenta considerablemente hasta llegar a un 92%.

Tabla 3.21. Conversión de MgO disuelto (S/L 10g/L, caudal CO_2 11.1L/h/L, los primeros 10 min, a continuación 22.2L/h/L, agitación 1100 min^{-1} , tamaño partícula 90-150 μm)

Temperatura (°C)	Conversión MgO disuelto
0	0.00
5	0.07
10	0.17
20	0.35
30	0.69
40	0.86
50	0.92
60	0.92

El sólido final se ha caracterizado mediante difracción de Rayos X, identificándose como fases cristalinas presentes SiO_2 , dolomita y calcita. El difractograma obtenido se observa a continuación en la Figura 3.27.

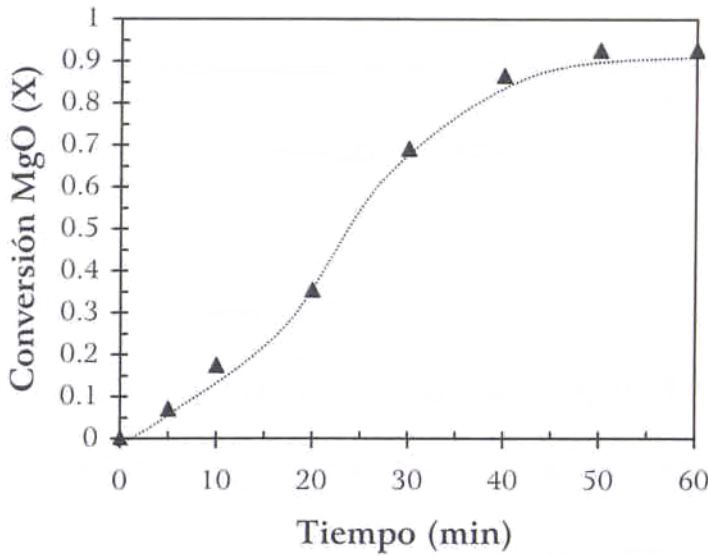


Figura 3.26. Representación gráfica de la conversión de MgO. (S/L 10g/L, caudal CO₂ 11.1L/h/L, los primeros 10 min, a continuación 22.2L/h/L, agitación 1100 min⁻¹, tamaño partícula 90-150µm)

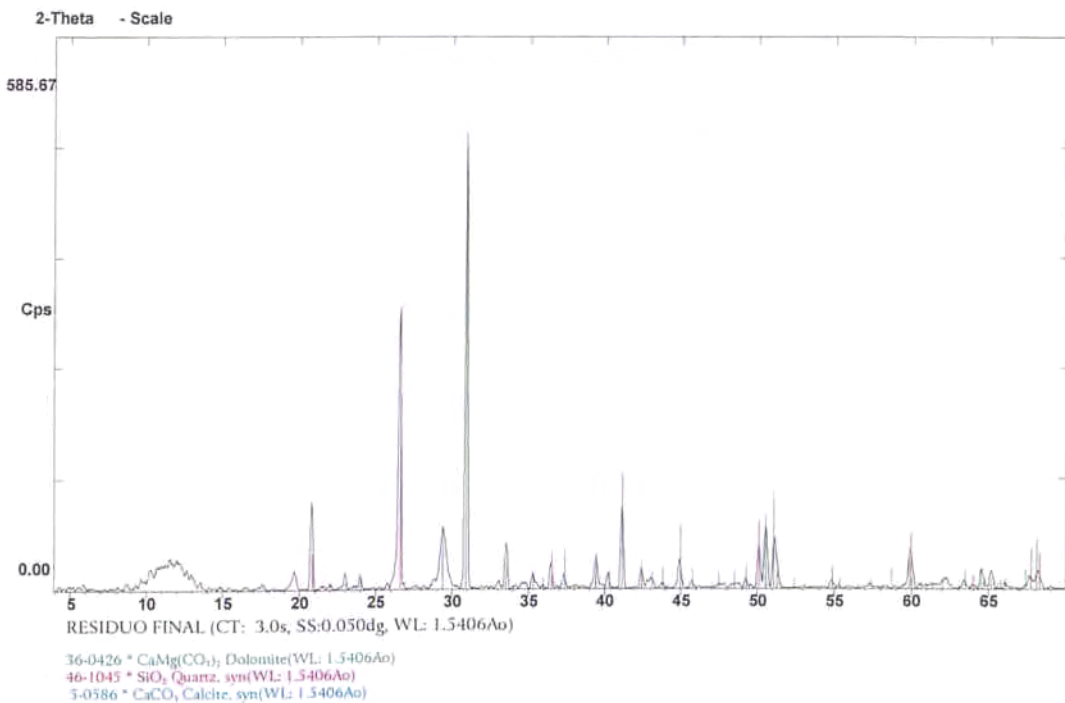


Figura 3.27. Difractograma de polvo cristalino del residuo de lixiviación. (S/L 10g/L, caudal CO₂ 11.1L/h/L, los primeros 10 min, a continuación 22.2L/h/L, agitación 1100 min⁻¹, tamaño partícula 90-150µm, tiempo reacción 60 min.)

3.5.4.3 Análisis termogravimétrico

La muestra correspondiente a un tiempo de reacción de 10 minutos, ha sido secada y se ha realizado un análisis termogravimétrico de la misma para comprobar la presencia de carbonato de magnesio.

El mismo se encuentra representado en la Figura 3.28, en la que puede observarse una pérdida de peso de aproximadamente un 5% anterior a los 300°C correspondiente a pérdida de las moléculas de agua, 9.3 % en el rango de temperaturas comprendido entre 300° y 550°C, que sería el correspondiente a la emisión de CO₂ debida a la descomposición térmica del carbonato de magnesio formado sobre la superficie de las partículas. Se observa entre 550 y 760°C una pérdida de peso cercana al 3%, que se correspondería con la descomposición térmica de la dolomita presente como impureza en el MgO de partida (Figura 3.5.2.).

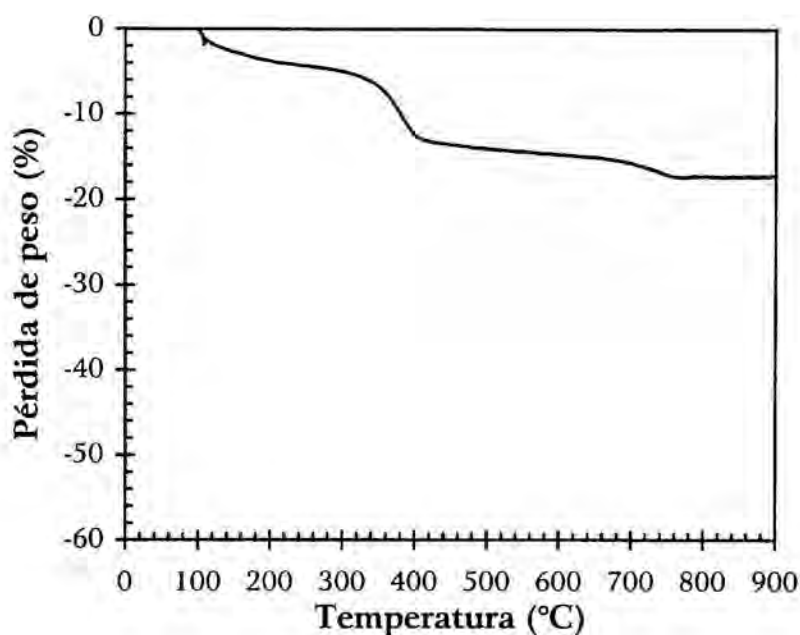


Figura 3.28. Termograma del sólido a los 10 min. de reacción, filtrado y secado. Velocidad de calentamiento 1°C/min.

3.6. Conclusiones

1. Durante la carbonatación de suspensiones de MgO a presión atmosférica, con una relación S/L mayor que 14g MgO/L se verifica que tienen lugar dos procesos: la lixiviación selectiva del magnesio para formar una solución de $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ y la precipitación de carbonato de magnesio, independientemente del caudal de CO_2 utilizado.

2. La formación de una solución saturada de $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ sin precipitación de carbonato de magnesio, se verifica al trabajar con suspensiones continuamente agitadas, con una relación de pulpa menor que 14g MgO/L y un exceso de CO_2 respecto al estequiométricamente necesario. En estas condiciones la velocidad de reacción aumenta al disminuir el tamaño de partícula, al aumentar la presión parcial, así como el caudal de anhídrido carbónico, y la temperatura de reacción. La velocidad de agitación no afecta significativamente a la velocidad de reacción, mientras que la pulpa esté suficientemente agitada para la distribución del CO_2 en la misma.
3. La reactividad del óxido de magnesio juega un papel primordial en la cinética de la reacción. Se verifica que cuanto mayor sea la superficie específica del material de partida, mayor es la velocidad de lixiviación con anhídrido carbónico.
4. El proceso de carbonatación del MgO estudiado cumple el modelo cinético para control químico, siendo lineal la representación gráfica de la ecuación $1 - (1 - X_{\text{MgO}})^{1/3}$ frente al tiempo. La energía de activación, calculada para la formación de una solución de $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ a partir de la constante experimental de velocidad, tiene un valor de 29.1 kJ/mol.

5. La precipitación del carbonato de magnesio se verifica al utilizar relaciones S/L mayores que 14g MgO/L, y se ve favorecida si el caudal de CO₂ es menor que el que proporciona la cantidad estequiométrica para formar el bicarbonato de magnesio; por otra parte, también se ha observado la precipitación prematura de carbonato de magnesio con una relación S/L 10g/L y una presión parcial de CO₂ igual a 0.5 atm.
6. En la situación en que suceden ambos procesos, se ha constatado que estos ocurren simultáneamente, en lugar de alcanzarse primero un máximo de solubilidad del Mg(HCO₃)₂ y, en este punto, comenzar la precipitación de carbonato. Respecto a la velocidad del proceso, se encuentra que la misma aumenta al aumentar el caudal de CO₂, la relación S/L y la velocidad de agitación, mientras que al aumentar la temperatura la velocidad disminuye.
7. Se sugiere una secuencia de reacciones elementales que describen el mecanismo de carbonatación de suspensiones de MgO. Dentro de las mismas, la reacción que plantea la disolución de una molécula de carbonato de magnesio formado en la superficie de las partículas, con una molécula de CO₂ para dar Mg(HCO₃)₂, se propone como etapa controlante de la velocidad.

8. Aparecen evidencias de la existencia del carbonato de magnesio sobre la superficie de las partículas, y de que este se disuelve para formar $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$.
9. Con un defecto de CO_2 se imponen condiciones difusivas por lo que independientemente de la relación S/L se observa un precipitado de carbonato de magnesio.
10. Se ha comprobado para una relación S/L de 20g MgO/L que la precipitación de carbonato de magnesio sucede también desde el seno de la solución.
11. Los rendimientos del orden del 90%, obtenidos en la carbonatación de suspensiones de MgO, permiten afirmar que el método descrito es válido tanto para la obtención de soluciones de bicarbonato de magnesio como para la obtención de carbonato de magnesio. La pureza de éste último dependerá de óxido de magnesio empleado.

3.7. Bibliografía

1. Industrial Minerals, Julio 1997
2. Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4ta. Edición, Vol. 15, John Wiley & Sons, Inc. 1995.

3. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Fifth Edition, Vol. A5
VCH Publishers, New York, 1996.
4. Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4ta. Edición, Vol. 5,
John Wiley & Sons, Inc. 1995
5. T. H. Tunley, ZA 9103339, (1992).
6. H. A., De La Cuadra ES 2,020,135, (1991).
7. Pattinson. Polyt. J. Ding. 209, (1873), 467
8. R. L. Evans, H. W. St.Claire, Ind. Eng. Chem. 41 (1949) 2814-2817
9. Y. Horiguchi, T. Atoda, J. Sci. Research Inst. (Tokyo) 46 (1952), 258
10. V. A. Telitchenko, SU 1495300 (1989)
11. G. L. Smithson, N. N. Bakhshi, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 12
(1973) 91-106.
12. G. Judd, US Pat 4,370,307, 1983
13. G. Judd, US Pat 4,179,490, 1979
14. D. Sheila, C. Sankaran, P. R. Khanganonkar, Minerals Engineering 4 (1991)
79-88.
15. A. M. Amer, Hydrometallurgy 42 (1996) 345-356.
16. J. H. Canterford, P. T. Koh, C. Moorrees, G. Tsambourakis, Aus. IMM Bull.
Proc., 292(1), (1987), 57-9.
17. Kolthoff, IM, Sandell, EB, Meehan, EJ. Análisis Químico Cuantitativo. 5^a
Edición, Editorial Niger, Buenos Aires, 1979.

-
- 18.V. R. Choudhary, S. G. Pataskar, V. G. Gunjekar, G. B. Zope,
Thermochimica Acta, 232 (1994) 95-110
- 19.O. Proske, H. Blumental, F. Ensslin, Análisis de metales, Métodos de Control
Industrial, Vol. 1, Editorial Aguilar, Madrid, 1958, 592-594
- 20.M. A., Solís, Tesis de Licenciatura, Facultat de Química, Universitat de
Barcelona, España, 1996
- 21.H. Y. Sohn, M. E. Wadsworth, Cinética de los Procesos de la Metalurgia
Extractiva, Editorial Trías, México D.F. 1986.

CAPÍTULO 4

OBTENCIÓN DE HIDROMAGNESITA

4.1. Antecedentes

4.1.1. Fuentes de hidromagnesita

La hidromagnesita $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ se encuentra en la naturaleza aislada o asociada con huntita, $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$. Forma parte de una familia de carbonatos básicos de magnesio con propiedades físico-químicas similares. Algunas de estas propiedades se detallan a continuación en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Algunas propiedades físicas de los carbonatos básicos de magnesio

Propiedad	A	HM	D	HM (*)
Peso molecular	196.70	467.67	485.69	539.74
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	
Densidad (g/cm^3)	2.039	2.254		

A: artinita: $\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

HM: hidromagnesita: $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

D: dipinguita: $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

HM: hidromagnesita (*): $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Durante el siglo pasado, el producto sintético se obtuvo industrialmente por primera vez, mediante la reacción en agua caliente de sulfato de magnesio y carbonato de sodio. Conocido como magnesia alba, sus primeras aplicaciones fueron en productos farmacéuticos para la preparación de laxantes y dentífricos [2]. Otros procedimientos de obtención de magnesia farmacéutica utilizados han sido partiendo de cloruro de magnesio o, a partir de magnesita y/o dolomita como es el caso del proceso Pattinson [3] mencionado en el capítulo anterior. En este último, previamente se carbonata una suspensión del mineral calcinado y a la solución de bicarbonato de magnesio obtenida, se le añade NaCO_3 para precipitar el carbonato básico de magnesio.

Otra vía de síntesis de carbonato básico de magnesio es la que se basa en la descomposición por calentamiento, ya sea de soluciones de bicarbonato de magnesio o de suspensiones de hidratos etc. En 1996, Rosa [4] ha descrito un proceso de obtención de derivados de magnesio, en particular carbonato básico de magnesio mediante la carbonatación de dolomita calcinada, y un calentamiento posterior de la solución formada, previa etapa de filtrado donde se separa carbonato cálcico. También partiendo de dolomita, Cáceres y Attiogbe [5] han estudiado la separación de carbonatos de magnesio y calcio, en la que se recupera hidromagnesita pura del residuo acuoso. Ambos procesos se basan en la solubilidad selectiva de las distintas especies al carbonatar una solución de dolomita calcinada con CO_2 .

Morie et al. [6] han descrito la fabricación de $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2$, con un diámetro de $15\mu\text{m}$, por adición de una suspensión de carbonato básico de magnesio producida in situ por carbonatación de MgO y posterior calentamiento de la pulpa, a una suspensión de MgO mientras se burbujea CO_2 en la misma. Con este procedimiento obtienen un carbonato básico de magnesio, útil como aditivo para gomas, pigmentos e industria del papel.

Otro método comercial actualmente en uso, es la formación del hidrato $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (nesquehonita) por carbonatación de una suspensión de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ [7], y un calentamiento posterior hasta ebullición de la pulpa.

Cosic et al. [8] han estudiado las condiciones de la descomposición por calentamiento de soluciones de bicarbonato de magnesio. Estos autores han reportado diferentes estequiometrías del carbonato básico de magnesio obtenido por ésta vía.

La otra vía de obtención de carbonato básico de magnesio se basa, como se ha descrito anteriormente, en la adición de un agente precipitante básico a una solución de sal magnésica. Los agentes precipitantes habituales son los carbonatos y bicarbonatos de sodio o potasio. Como solución magnésica se utiliza principalmente el bicarbonato de magnesio, aunque también ha sido estudiada [9] la utilización de otras sales como son el nitrato, cloruro, acetato y

sulfato de magnesio. Choudhary et al. [9], han obtenido carbonatos de magnesio de diferente estequiometría según los productos de partida. Estos mismos autores, han determinado la influencia de las sales de partida en el análisis térmico así como en las propiedades del óxido de magnesio obtenido a partir del carbonato básico por calcinación del mismo.

Una variante de esta vía de síntesis es la estudiada en el presente trabajo en el que se describe la utilización de óxido de magnesio como agente precipitante básico. La utilización de óxido de magnesio presenta una serie de ventajas respecto a los carbonatos alcalinos, ya que permite la obtención de hidromagnesita sin la introducción de iones ajenos en el proceso, suministrando el pH adecuado para la formación del carbonato básico de magnesio. De este modo los efluentes generados durante el proceso pueden ser vertidos sin efectos de contaminación o reutilizados para obtener la solución de bicarbonato inicial.

4.1.2. Aplicaciones

En la actualidad, la principal aplicación tecnológica del carbonato básico de magnesio obtenido por síntesis, es su utilización como fuente de óxido de magnesio mediante la calcinación del primero. A parte de ésta, su uso en diversos ámbitos está siendo cada vez más extendido en aplicaciones como carga

inorgánica con distintas funciones. Ya que es posible obtenerlo con una blancura adecuada se está utilizando como agente blanqueante en sustitución del TiO_2 en la industria del papel, y de pigmentos. Otra aplicación importante es en la industria farmacéutica en la fabricación de dentífricos, laxantes etc.

La hidromagnesita natural, y asociada con huntita tiene una importante aplicación tecnológica en el mercado de los retardadores de llama para polímeros; se estima un consumo de estos productos superior a las 2000 Tm/año.

4.1.3. Aspectos termodinámicos

Langmuir [10] ha hecho una exhaustiva recopilación y revisión de los datos termodinámicos del sistema $\text{MgO-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ y las estabildades de los carbonatos nesquehonita, lansfordita, hidromagnesita, artinita y magnesita a partir de las solubilidades de los mismos. En la Tabla 4.2 se resumen algunos datos termodinámicos de éstos compuestos.

La obtención de nesquehonita se verifica al disolver carbonato básico de magnesio en agua saturada de CO_2 a temperatura ambiente, filtrando y

desgasificando la solución a 35°C. Ocurre una transición nesquehonita-hidromagnesita alrededor de 55°C según la siguiente reacción:

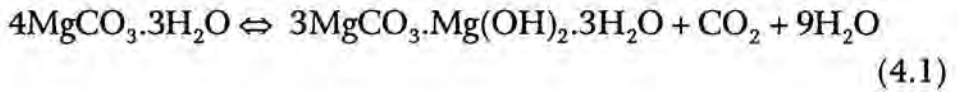
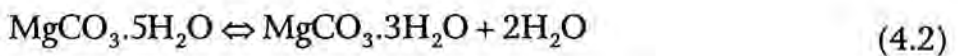


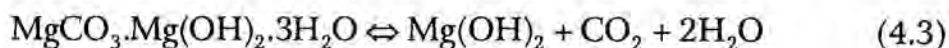
Tabla 4.2. Propiedades termodinámicas de algunos carbonatos de magnesio a 25°C y 1 atm. de presión

Sustancia	S° (cal/molgrado)	ΔH_f° (cal/mol)	ΔG_f° (cal/mol)
MgO	6.4	-143800	-136085
Mg(OH) ₂	15.1	-221767	-200021
MgCO ₃	15.7	-261881	-241920
MgCO ₃ ·3H ₂ O	46.9		-412660
MgCO ₃ ·5H ₂ O	67.7		-525870
MgCO ₃ ·Mg(OH) ₂ ·3H ₂ O	62.0		-612480
3MgCO ₃ ·Mg(OH) ₂ ·3H ₂ O	93.5		-1100100

En lo que respecta a la lansfordita, ésta es estable a temperaturas menores de 10°C ya que a temperaturas superiores se verifica que ocurre la siguiente reacción,



La artinita es un carbonato básico de magnesio estable a temperaturas aún más bajas que la nesquehonita. Por encima de 20°C se produce la siguiente reacción,



A partir de los valores de energía libre de los productos, Langmuir calcula un valor de energía libre que es indicativo de que la artinita es metaestable con respecto a la hidromagnesita, brucita y agua a 25°C. Utilizando valores estimados de entropía, el valor extrapolado de la energía libre de reacción sugiere que la artinita debe ser metaestable a todas las temperaturas por encima de 0°C.

Con respecto a la hidromagnesita, Langmuir asume como estequiometría correcta la correspondiente a la fórmula $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Otros estudios [8,11], han reportado hidromagnesita de estequiometría $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, siendo ésta estequiometría, la que se encuentra en las fichas de difracción de Rayos X más recientes, así como en la bibliografía consultada.

Raade [11] ha estudiado la dipinguita $\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ que se transforma en hidromagnesita por pérdida de una molécula de H_2O calentando a

150°C. Finalmente, mencionar que también se ha caracterizado más recientemente el producto sintético con ocho moléculas de H₂O [12].

En la Figura 4.1. está representada la probable relación de fases en el sistema MgO-CO₂-H₂O a 25°C y 1 atmósfera de presión total a partir de los porcentajes molares de las correspondientes fórmulas.

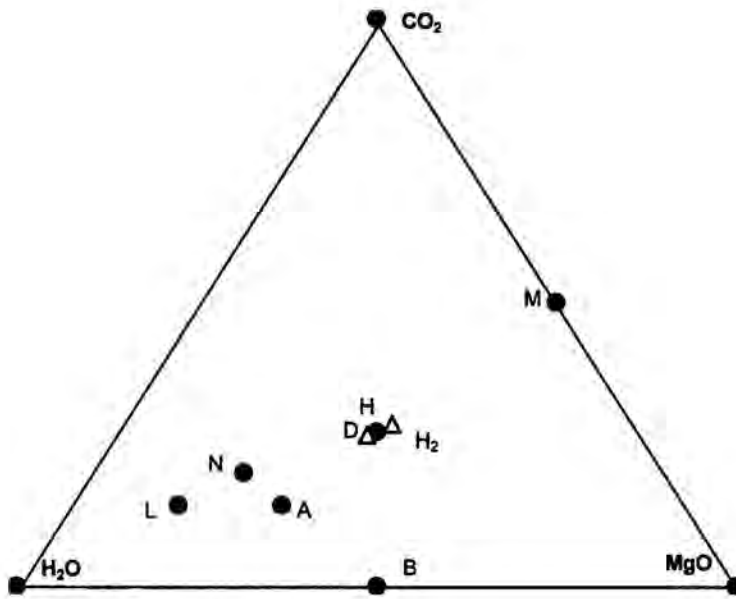


Figura 4.1 Relación de fases en el sistema MgO-CO₂-H₂O a 25°C y 1 atm de presión total. [10,11]

- A: MgCO₃.Mg(OH)₂.3H₂O
- B: Mg(OH)₂
- D: 4MgCO₃.Mg(OH)₂.5H₂O
- H₁: 3MgCO₃.Mg(OH)₂.3H₂O
- H₂: 4MgCO₃.Mg(OH)₂.4H₂O
- L: MgCO₃.5H₂O
- M: MgCO₃
- N: MgCO₃.3H₂O

En la Figura 4.2 está representada la relación de solubilidades en el sistema MgO-CO₂-H₂O entre 0 y 100°C en función de la pCO₂.

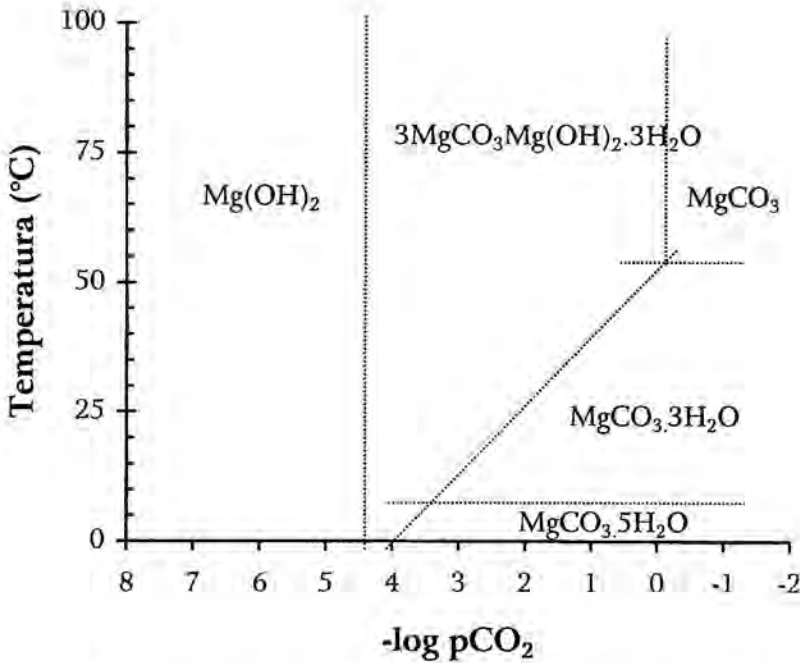
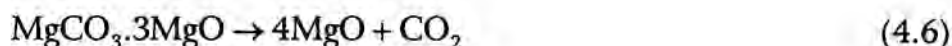
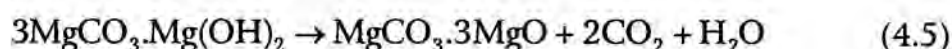
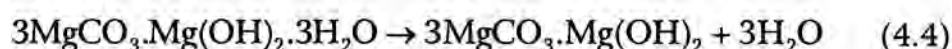


Figura 4.2. Relaciones de estabilidad más probables en el sistema MgO-CO₂-H₂O en función de la pCO₂ entre 0 y 100°C [10]

Orosco [13] ha estudiado la descomposición térmica de la hidromagnesita; ésta tiene lugar en tres etapas de descomposición y sitúa la temperatura de cada etapa a 240°, 340° y 395°C, habiendo acabado totalmente a 600°C. Cosic et al. [8] han determinado la temperatura para la cual acaban los procesos endotérmicos de deshidratación, deshidroxilación y descarbonatación a 500°C. Choudhary et al. [14] sitúan los procesos endotérmicos anteriormente descritos en los siguientes intervalos de temperatura: pérdida de agua de cristalización T < 250°C, deshidroxilación temperatura entre 250-350°C y finalmente la

descarbonatación a $T > 350^{\circ}\text{C}$. Han observado diferencias en los análisis térmicos por DTG y DTA de las diversas muestras, así como de la superficie específica del óxido de magnesio resultante, hecho que ha sido atribuido a la influencia de las variables de preparación del carbonato como son el uso de diferentes sales de magnesio de partida, agentes precipitantes, temperatura etc.

Helou y Tariq [15] proponen un mecanismo para la pirólisis del carbonato básico de magnesio comercial $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ según las siguientes etapas:



en el que se describe la presencia de la especie intermedia $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{MgO}$.

4.1.4. Aspectos cinéticos

No se ha encontrado bibliografía relativa a la obtención de carbonato básico de magnesio mediante la adición de MgO como agente precipitante, ni de la cinética de la misma.

Sheila y Khangaonkar [16] han estudiado los factores que influyen la precipitación de carbonato de magnesio a partir de una disolución de bicarbonato de magnesio por calentamiento de la misma, siendo la aireación de la solución junto con la velocidad de agitación los que tienen más influencia en la velocidad de reacción. El valor por ellos obtenido de la energía de activación de la precipitación es 84 kJ/mol, que sugiere que la precipitación presenta un control químico en la superficie de las partículas. Han obtenido una correlación lineal aplicando la ecuación integrada para una cinética de segundo orden.

4.2. Objetivos

Dentro de éste capítulo de precipitación de carbonato básico de magnesio mediante la adición de MgO a una solución de $Mg(HCO_3)_2$ se plantean los siguientes objetivos:

4.2.1. Estudio de las variables que afectan la velocidad de reacción

Determinación de los parámetros cinéticos y las condiciones experimentales óptimas para la precipitación de hidromagnesita $4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 4H_2O$ con

óxido de magnesio como agente precipitante básico. Mediante la aplicación de modelos cinéticos, determinar la energía de activación de esta etapa.

Para ello, se han realizado unos ensayos previos a fin de estudiar la viabilidad industrial del proceso, con la finalidad de obtener un rendimiento máximo en el menor número de etapas posible. Como resultado, se han fijado unos parámetros de operación, tal es el caso de la concentración inicial de la solución de bicarbonato o la cantidad de MgO adicionado.

4.2.2. Mecanismo

Se plantea como objetivo proponer un mecanismo o secuencia de reacciones que tienen lugar en el proceso de precipitación del carbonato básico de magnesio.

4.3. Procedimiento experimental

Los experimentos de obtención de carbonato básico de magnesio se han llevado a cabo utilizando soluciones de bicarbonato de magnesio, preparadas por lixiviación con CO_2 del óxido de magnesio proveniente de la calcinación del mineral.

4.3.1. Materiales y equipos

La etapa previa de lixiviación ha sido llevada a cabo tal y como se ha descrito anteriormente en el Capítulo 3. La solución de bicarbonato de magnesio obtenida ha sido filtrada con un embudo de forma alemana, inmediatamente antes de su utilización, utilizando un papel de tamaño de poro de 0.45 micras. La finalidad de la metódica utilizada es impedir que se descarbonate la solución y, por lo tanto, que se produzca una precipitación prematura de carbonato de magnesio. Esta situación se ha observado al dejar reposar durante unas horas la solución de $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, tanto más, cuanto más concentrada sea la misma.

Los experimentos de precipitación se han realizado en un reactor de vidrio de un litro de capacidad, en el que se han introducido los 500 mL de la solución de $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$. La agitación se ha llevado a cabo mediante la utilización de un agitador magnético iniciándose ésta, en cada experimento, justo antes de la adición del MgO como agente precipitante. Durante el transcurso de la reacción se han medido simultáneamente el pH y temperatura con un pHmetro con sensor de temperatura, observándose un aumento del pH a medida que avanza la reacción.

La temperatura inicial ha sido en todos los casos la de la solución de bicarbonato recién preparada. Tal y como ha sido descrito en el apartado 3.3.1, durante la

lixiviación del MgO con CO₂ se produce un incremento de temperatura respecto a la inicial (20°C) de aproximadamente 10°C. Por lo tanto, en los experimentos de precipitación, donde la temperatura no ha sido el parámetro controlado, la temperatura inicial ha sido de 30°C aproximadamente. Se ha observado para todos los casos, un leve descenso de temperatura durante el transcurso de la reacción de precipitación.

En los experimentos en los que ha sido necesario un control de la temperatura inicial, este se ha llevado a cabo sumergiendo el reactor en un baño termostatzado.

4.3.2. Seguimiento de la reacción

El seguimiento de la reacción se ha realizado por los moles de CO₂ presentes a cada instante, que según el pH se encuentran como CO_{2(aq)}, HCO₃⁻ y CO₃²⁻, mediante valoración con HCl estandarizado y utilizando fenolftaleína y naranja de metilo como reactivos indicadores. La curva de neutralización de CO₂ (0.05N) con NaOH 0.1N se observa en la Figura 4.3. [17]

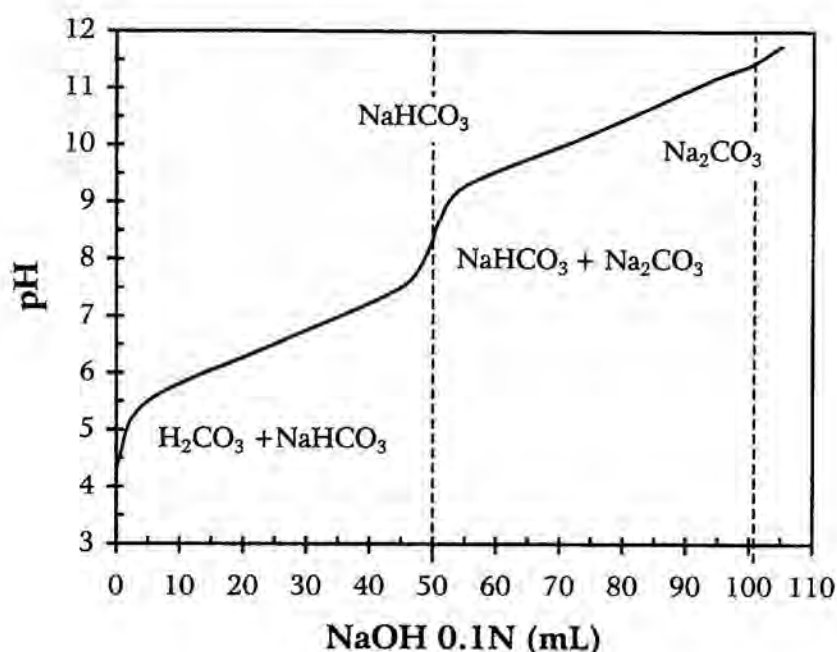


Figura 4.3. Valoración de CO₂ con NaOH 0.1N

A partir de la Figura anterior puede observarse que al pH de inicio de la reacción objeto de estudio (7.2-7.3), prácticamente todo el CO₂ se halla como HCO₃⁻, de manera que al valorar con el HCl verifica la reacción:



observándose el viraje del indicador naranja de metilo a rosa; en este punto, es necesario calentar la solución obtenida, para eliminar el CO₂ que se ha formado, dejarla enfriar y así seguir con la valoración hasta el viraje a rosa definitivo.

Se ha determinado la cantidad de CO_{2(aq)} por valoración con NaOH 0.1M y fenolftaleína como indicador; ésta representa en el mayor de casos analizados,

un 1.2% de la concentración total de CO_2 por lo que se ha decidido despreciarla frente al bicarbonato.

Al adicionar MgO como agente precipitante, a medida que avanza la reacción aumenta el pH y por lo tanto el CO_2 presente a un tiempo dado se encuentra en forma de las especies HCO_3^- y CO_3^{2-} . Al valorar una alícuota de 2 mL con HCl 0.02M se verifica en primer lugar la reacción (4.8), detectándose el punto final por el cambio de color de la fenolftaleína de rosa a incoloro.



En éste punto se agrega el naranja de metilo, verificándose la reacción (4.7), y se continúa la valoración con HCl 0.02M hasta el viraje del indicador de naranja a rosa, siendo necesario calentar para eliminar el CO_2 que se ha formado, y seguir con la valoración hasta el viraje a rosa definitivo.

Se ha calculado la conversión según la siguiente ecuación:

$$X = \frac{[\text{HCO}_3^-]_b - ([\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-])_t}{[\text{HCO}_3^-]_b} \quad (4.9)$$

donde $[\text{CO}_3^{2-}]_t$ y $[\text{HCO}_3^-]_t$ han sido determinadas por valoración a un tiempo t y $[\text{HCO}_3^-]_0$ es la concentración inicial de bicarbonato valorada justo antes de la adición de MgO.

4.4. Resultados experimentales

4.4.1. Caracterización de las muestras

4.4.1.1 Análisis químico

Las diversas series experimentales realizadas se han llevado a cabo partiendo de soluciones de bicarbonato de magnesio recién preparadas, según el método descrito anteriormente. Antes de la adición del MgO utilizado como agente precipitante se ha analizado el contenido en magnesio de la solución mediante valoración con EDTA. Otra alícuota de la misma ha sido analizada determinándose el contenido en HCO_3^- , según el procedimiento experimental especificado en el apartado 4.3.

Para la precipitación del carbonato básico de magnesio se han utilizado muestras de óxido de magnesio de dos procedencias diferentes. El primero de ellos, un

óxido de magnesio comercial, que se ha denominado LR, y que presenta como principales impurezas CaO y SiO₂. Los resultados obtenidos del análisis químico de una disolución ácida del mismo, por ICP-AES son los que se detallan a continuación en la Tabla 4.3.

Como se discutirá más adelante en el apartado 4.4.3, se ha utilizado también un óxido de magnesio proveniente de la calcinación de magnesita natural suministrada por la empresa Magnesitas Navarras S.A. Esta calcinación ha sido realizada a 650°C durante 10 horas, tal y como se ha discutido en el capítulo anterior. En la Tabla 4.3 se detalla la composición química para esta muestra de óxido de magnesio.

Tabla 4.3. Composición química de las muestras de óxido de magnesio utilizadas en los experimentos de precipitación.

	MgO LR		Magnesita calcinada	
	(%)	(mg/kg)	(%)	(mg/kg)
MgO	98.3		89.3	
CaO	0.90		3.8	
Fe ₂ O ₃		500	2.6	
Insoluble			3.0	
Si		240		
Al				1560
Mn				1200

4.4.1.2 Difracción de Rayos X

Se ha realizado el análisis por difracción de Rayos X de polvo cristalino de las muestras de óxido de magnesio utilizado como reactivo precipitante. En las Figuras 4.4.1 y 4.4.2 están representados los espectros de difracción para ambas muestras.

Como puede observarse en el difractograma de la muestra de óxido de magnesio comercial LR, Figura 4.4.1, ésta presenta un grado de impurezas inferior al límite de detección de la técnica, con la que se han identificado los picos correspondientes a una única fase cristalina.

No sucede lo mismo con la muestra de MgO obtenido por calcinación del mineral, ya que como puede observarse en la Figura 4.4.2, además de la fase mayoritaria correspondiente a MgO, se han identificado otras fases minoritarias cuyos picos han sido asignados a dolomita $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$, y SiO_2

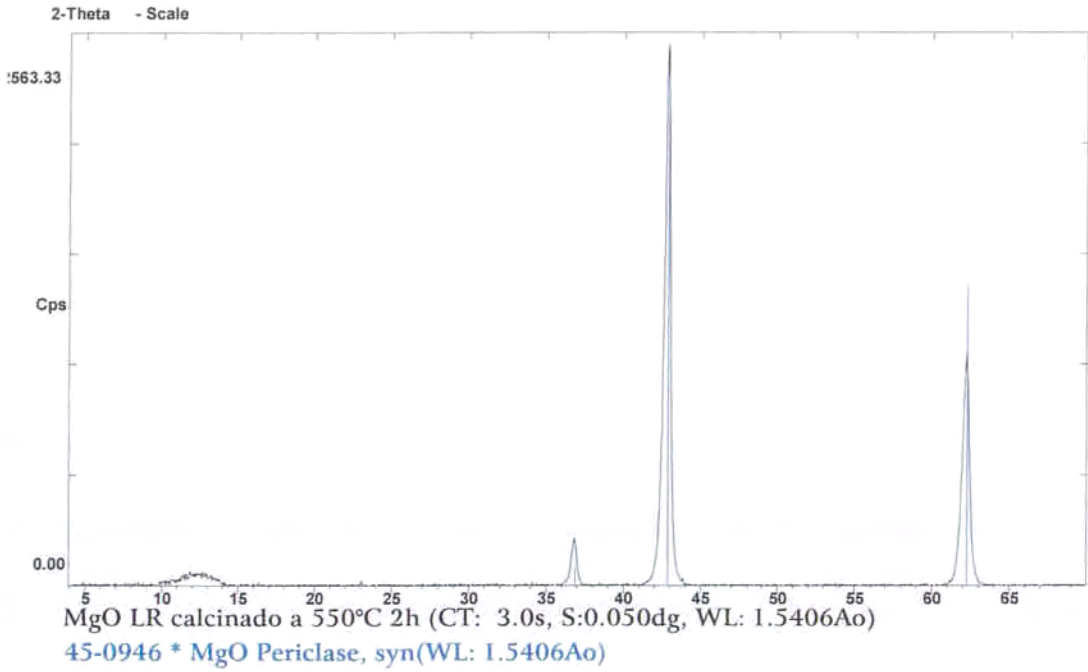


Figura 4.4.1. Difractograma de polvo del MgO comercial LR.

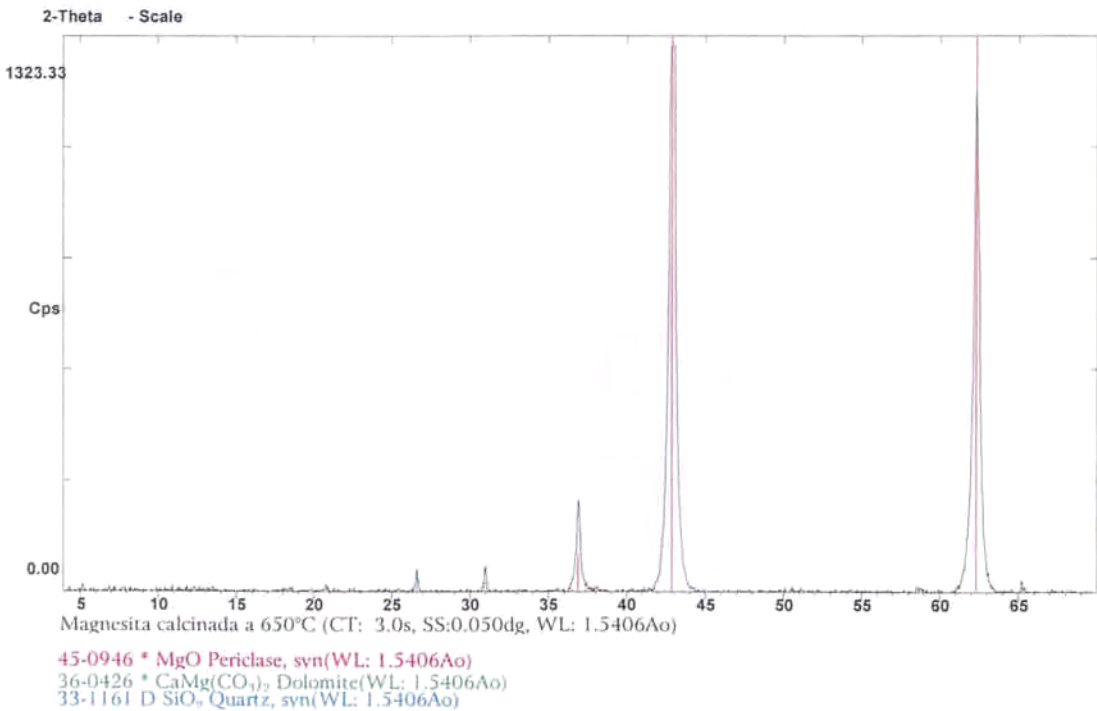


Figura 4.4.2. Difractograma de polvo de la muestra de MgO obtenida por calcinación del mineral a 650°C, 10 horas.

4.4.2. Efecto de la superficie específica

4.4.2.1 Determinación de la superficie específica

Tal y como se ha descrito en el capítulo anterior, en el apartado 3.4.3, la medida de la superficie específica es una manera de cuantificar la reactividad que presenta la muestra. En el caso del óxido de magnesio, la magnitud de éste parámetro depende de varios factores relacionados con la procedencia del mismo. Para el óxido de magnesio obtenido por calcinación del mineral, estos factores son principalmente la temperatura y tiempo de calcinación (Figura 3.7), mientras que el tamaño de partícula no es tan relevante si se comparan muestras comprendidas, por ejemplo, en las fracciones 200-150 μm respecto a 90-63 μm .

Distinta es la situación para el óxido de magnesio LR, puesto que su origen no es por calcinación de un mineral, sino por precipitación. Presenta a simple vista un tamaño de partícula mucho más fino que el obtenido por tamizado del anterior, lo que a priori sugiere que ha de ser notoriamente más reactivo. Se han calcinado muestras del MgO LR a diferentes temperaturas para posteriormente determinar la superficie específica de las mismas, y evaluar el efecto que tiene ésta en la velocidad de la reacción de precipitación.

Antes de realizar la medida de la superficie específica, se han mantenido las muestras 2 horas a 550°C a fin de eliminar la posible presencia de humedad, o moléculas de agua formando hidróxido, así como CO₂, presente en las muestras por carbonatación de las mismas. Los resultados obtenidos al realizar la medida de la superficie específica mediante la técnica de punto único BET, se detallan seguidamente en la Tabla 4.4.

Tabla 4.4. Valores de superficie específica para las muestras de MgO LR calcinadas a distintas temperaturas durante 5 horas.

Temperatura calcinación(°C)	Superficie Específica (m ² /g)
550	110
650	76
1000	31

4.4.2.2 Condiciones experimentales

El efecto de la superficie específica se ha estudiado utilizando en particular el MgO LR, con las muestras descritas en la Tabla 4.4. Luego de unos ensayos previos en los que se han preestablecido unas condiciones de reacción determinadas, en ésta serie experimental los parámetros que se han mantenido constantes son:

Concentración inicial de Mg^{2+} : 4.2 g/L

Concentración de MgO precipitante S/L: 10 g/L

Volumen inicial de bicarbonato de magnesio: 500 mL

Velocidad de agitación: 500 min^{-1}

Temperatura inicial: 30°C

pH inicial: 7.2

El progreso de la reacción se expresa en todos los casos como la conversión de HCO_3^- , calculada a partir de la concentración valorada con HCl, de HCO_3^- y CO_3^{2-} presentes a un tiempo t , según la ecuación (4.9).

4.4.2.3 Análisis de resultados

En la Tabla 4.5 se detallan los valores obtenidos en los experimentos de precipitación realizados con las condiciones anteriormente descritas.

La representación gráfica de estos valores se encuentra en la Figura 4.5, en la que se observa que la velocidad de reacción aumenta al utilizar MgO más reactivo. Se obtiene una conversión de aproximadamente 0.9 con tiempos de reacción entre 15 y 20 min.

Tabla 4.5. Efecto de la superficie específica en la conversión. (Mg^{2+} inicial 4.2g/L, MgO LR precipitante 10 g/L, agitación 500 min^{-1} , temperatura inicial 30°C , pH inicial 7.2).

Tiempo (min)	Conversión de HCO_3^- (X)		
	Superficie Específica (m^2/g)		
	31	76	110
5	0.18	0.27	0.29
10	0.39	0.79	0.88
15	0.76	0.93	0.94
20	0.91	0.95	0.95
30	0.93	0.96	0.96
40	0.95		0.96

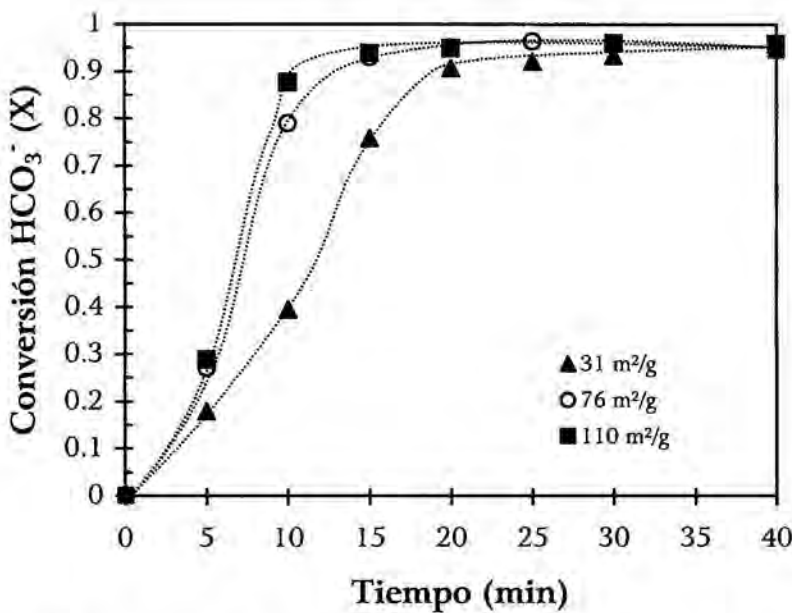


Figura 4.5. Representación gráfica del efecto de la superficie específica en la conversión (Mg^{2+} inicial 4.2g/L, MgO LR precipitante 10 g/L, agitación 500 min^{-1} , temperatura inicial 30°C , pH inicial 7.2).

4.4.3. Tamaño de partícula

4.4.3.1 Determinación del tamaño de partícula

Para las muestras utilizadas, la distribución de tamaños así como el valor de diámetro medio, han sido obtenidos mediante la técnica de dispersión láser, utilizando un analizador de partículas Microtrac. En la Figura 4.6. se observan las curvas de distribución de tamaños, diferencial y acumulada para el MgO LR, obteniéndose, a partir de estos datos, el valor de diámetro medio correspondiente al 50% del acumulado. El valor de diámetro medio d_{50} para el óxido de magnesio LR es de 7.5 μm .

4.4.3.2 Condiciones experimentales

El MgO obtenido por calcinación a 650°C y 10 h, fue tamizado y el tamaño de las partículas acotado en distintos intervalos entre 200 y 63 μm utilizando los tamices de malla 0.200, 0.150, 0.090 y 0.063 mm, DIN 4188.

Para la muestra MgO LR no ha sido posible evaluar el efecto del tamaño de partícula en la velocidad de reacción, ya que no ha sido posible tamizarla debido a que el tamaño de partícula inicial es demasiado fino.

Como se ha descrito anteriormente, se ha obtenido una conversión del 90 % a los 15 minutos de reacción; en estas condiciones el efecto de los demás parámetros, como la velocidad de agitación o la temperatura, no se puede apreciar a tiempos tan cortos ya que prima la reactividad del MgO.

Es por estos dos motivos que se ha descartado el uso del óxido de magnesio LR para el resto de los experimentos de precipitación.

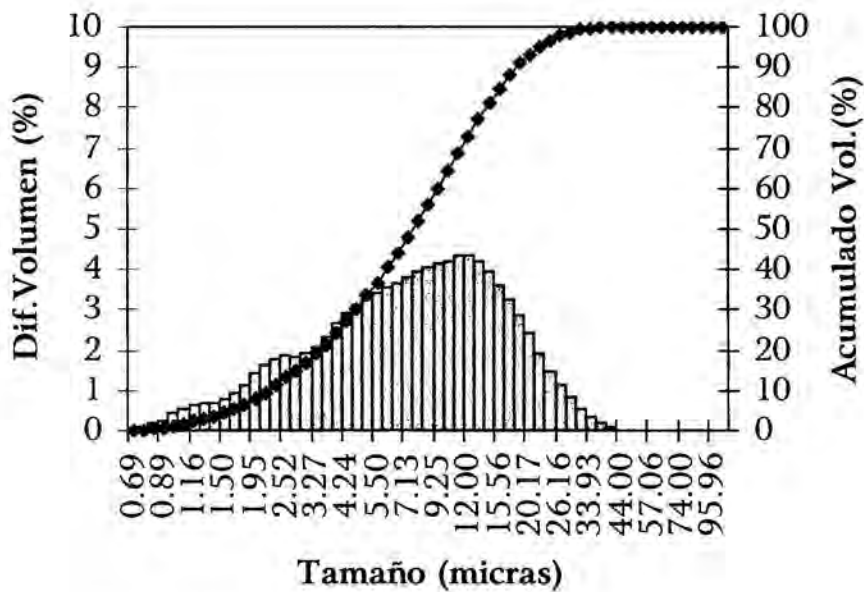


Figura 4.6. Distribución de tamaños de partícula para la muestra MgO LR.

En ésta serie experimental, los parámetros que se han mantenido constantes son:

Concentración inicial de Mg^{2+} : 4.2 g/L

Concentración de MgO precipitante S/L: 8.9 g/L (10g/L magnesita calcinada).

Volumen inicial de bicarbonato de magnesio: 500 mL

Temperatura inicial: 30°C

pH inicial: 7.2

Velocidad de agitación: 500 min^{-1}

4.4.3.3 *Análisis de resultados*

Los resultados obtenidos para la precipitación del carbonato básico de magnesio, en función del tamaño de partícula del óxido precipitante, están tabulados en la Tabla 4.6, y la representación gráfica de los mismos en la Figura 4.7.

Se observa que la conversión, y por tanto la velocidad de la reacción, aumenta al disminuir el tamaño de las partículas, obteniéndose, para un tiempo de reacción de 80 minutos, una conversión igual a 0.93 para la fracción de menor tamaño utilizada, a la que le corresponde un diámetro medio d_{50} de 68 μm .

Para el resto de los experimentos se ha utilizado la fracción de tamaños comprendida entre 150 y 90 μm , cuyo diámetro medio d_{50} es de 114 μm .

Tabla 4.6. Efecto del tamaño de partícula en la conversión de HCO_3^- (Mg^{2+} inicial 4.2g/L, MgO precipitante 10 g/L, agitación 500 min^{-1} , temperatura inicial 30°C , pH inicial 7.2)

Tiempo (min)	Conversión HCO_3^- (X)		
	Tamaño medio de partícula (μm)		
	74	114	190
0	0	0	0
5	0.29	0.21	0.13
10	0.43	0.37	0.26
15	0.52	0.49	0.38
20	0.60	0.58	0.46
25	0.69	0.65	0.54
30	0.73	0.69	0.60
35	0.76	0.73	0.64
40	0.81	0.77	0.67
50	0.87	0.81	0.73
60	0.89	0.84	0.78
70	0.93	0.88	0.81
80	0.93	0.89	0.84

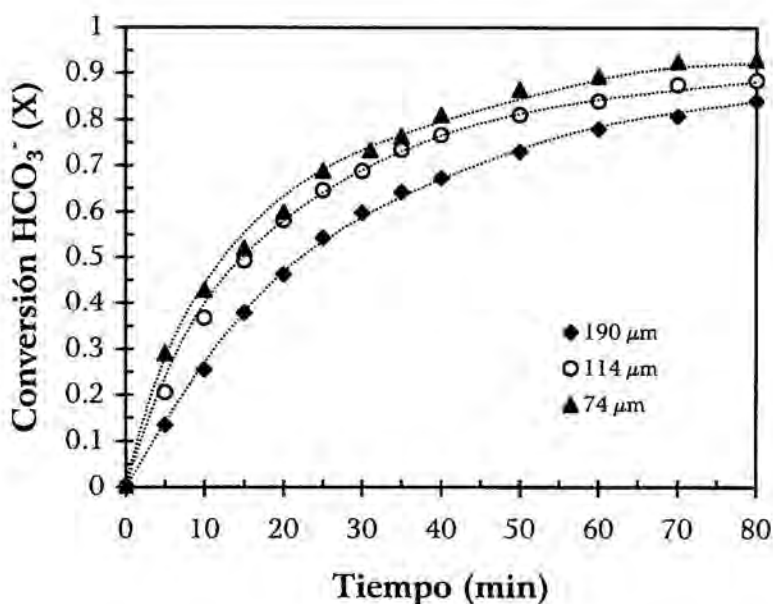


Figura 4.7 Efecto del tamaño de partícula en la conversión de HCO_3^- . (Mg^{2+} inicial 4.2g/L, MgO precipitante 10 g/L, agitación 500 min^{-1} , temperatura inicial 30°C , pH inicial 7.2)

En la Figura 4.7 está representada la conversión X que ha sido calculada tal y como se describe en el procedimiento experimental, ecuación (4.9); se ha considerado conveniente para la futura discusión del mecanismo de reacción, incluir además la representación gráfica de los perfiles de concentración de los aniones HCO_3^- y CO_3^{2-} por separado.

En las Figuras 4.8 y 4.9 está representada, por separado, la variación de la concentración de los aniones HCO_3^- y CO_3^{2-} respecto al tiempo. Se observa que la concentración de HCO_3^- disminuye durante el transcurso de la reacción

mientras que la de CO_3^{2-} alcanza un máximo entre los 5-10 minutos y luego disminuye hasta un valor mínimo.

El efecto del tamaño de partícula del óxido de magnesio precipitante se observa en cada caso, ya que la variación en la concentración de ambos iones es mayor cuanto menor es el tamaño de partícula utilizado.

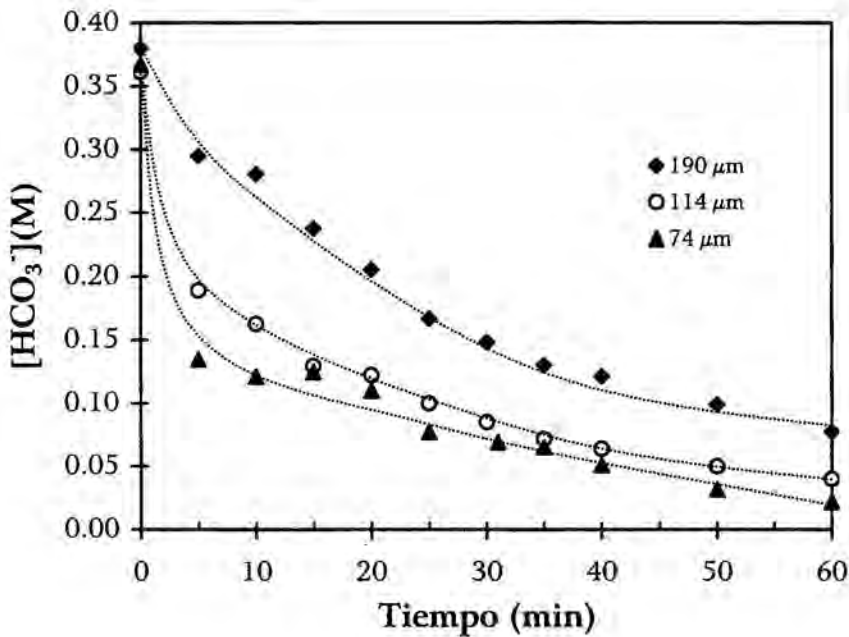


Figura 4.8. Variación de la $[\text{HCO}_3^-]$ respecto al tiempo para las tres fracciones de tamaño utilizadas. (Mg^{2+} inicial 4.2g/L, MgO precipitante 10 g/L, agitación 500 min^{-1} , temperatura inicial 30°C, pH inicial 7.2)

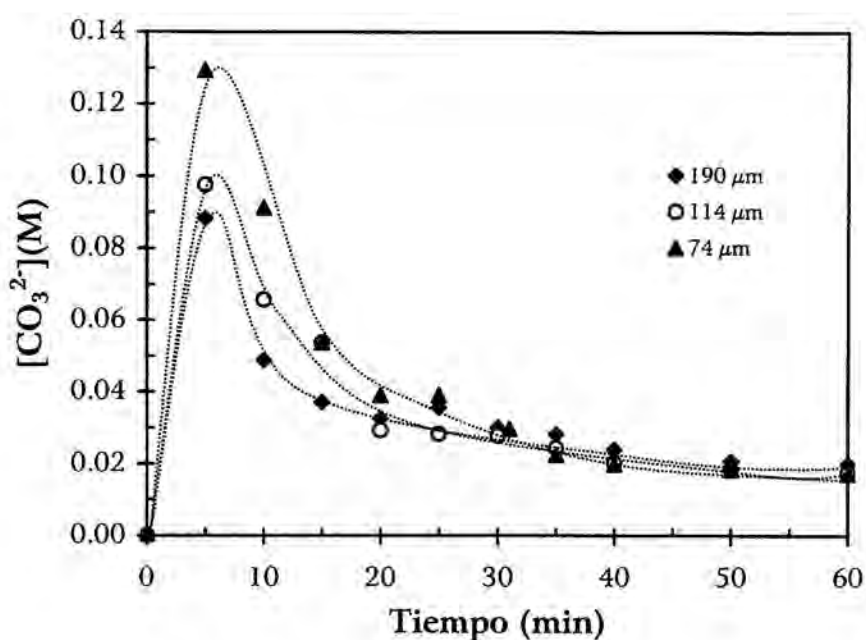


Figura 4.9. Variación de la $[\text{CO}_3^{2-}]$ respecto al tiempo para las tres fracciones de tamaño utilizadas. (Mg^{2+} inicial 4.2g/L, MgO precipitante 10 g/L, agitación 500 min^{-1} , temperatura inicial 30°C, pH inicial 7.2)

4.4.4. Velocidad de agitación

Se ha estudiado el efecto en la conversión de HCO_3^- de la velocidad de agitación variando ésta entre 100 y 900 min^{-1} . No han sido utilizadas velocidades de agitación mayores por dos motivos; el primero de ellos es evitar una precipitación prematura en el seno de la solución de bicarbonato de magnesio, por descarbonatación de la misma, y el segundo es que con las

condiciones experimentales utilizadas, a velocidades de agitación elevadas se producen salpicaduras fuera del reactor.

4.4.4.1 Condiciones experimentales

Las condiciones experimentales utilizadas han sido las siguientes:

Concentración inicial de Mg^{2+} : 4.2 g/L

Concentración de MgO precipitante S/L: 8.9 g/L (10g/L magnesita calcinada)

Tamaño de partícula del MgO: entre 90-150 μm .

Volumen inicial de bicarbonato de magnesio: 500 mL

Temperatura inicial: 30°C

pH inicial: 7.2

4.4.4.2 Análisis de resultados

En la Tabla 4.7 se han detallado los resultados obtenidos con las distintas velocidades de agitación. La representación gráfica de los mismos se muestra en la Figura 4.10 en la que se observa que la velocidad de agitación tiene un efecto importante en la velocidad de reacción, de manera que a medida que aumenta la velocidad de agitación aumenta la conversión de HCO_3^- .

A partir de las curvas representadas en la Figura 4.10 se ha calculado la velocidad inicial de la pendiente en el origen para cada una de ellas. Los valores

obtenidos, así como los logaritmos neperianos de los mismos, se hallan en la Tabla 4.8. A partir de éstos, se ha representado el logaritmo neperiano de la velocidad inicial frente al logaritmo neperiano de la velocidad de agitación, obteniéndose una dependencia lineal de las mismas como se observa en la Figura 4.11.

Tabla 4.7. Efecto de la velocidad de agitación en la conversión de HCO_3^- . (Mg^{2+} inicial 4.2g/L, MgO precipitante 10 g/L, tamaño part. 90-150 μm , temperatura inicial 30°C, pH inicial 7.2)

Tiempo (min)	Conversión de HCO_3^- (X)		
	Velocidad de agitación (min^{-1})		
	100	500	900
5	0.11	0.22	0.26
10	0.24	0.37	0.45
15	0.32	0.51	0.57
20	*	0.59	0.71
35	0.46	0.63	0.78
30	0.47	0.69	0.85
35	0.51	0.72	0.90
40	0.52	0.76	0.93
50	0.54	0.80	0.95
60	0.57	0.83	
70	0.60	0.87	
80	0.62	0.88	

(*) El resultado de la valoración con HCl en éste punto se ha eliminado debido a error experimental.

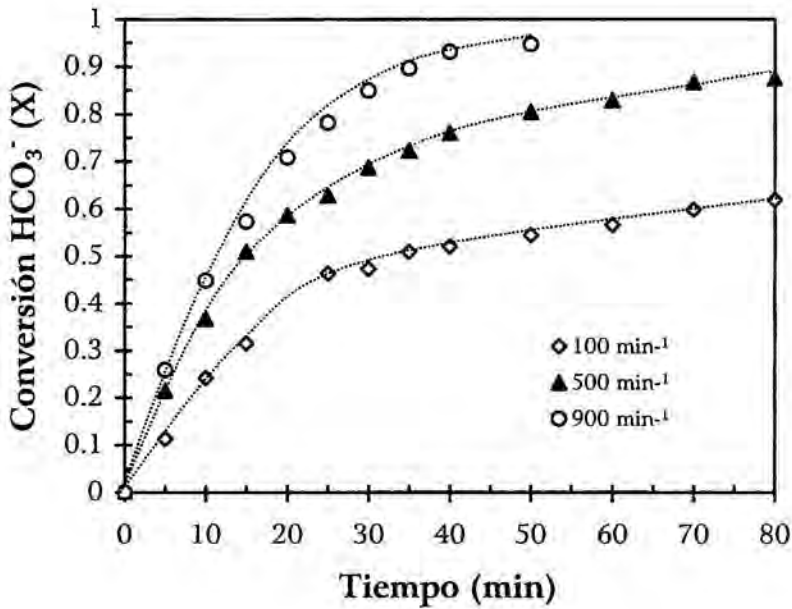


Figura 4.10. Representación gráfica del efecto de la velocidad de agitación en la conversión del HCO_3^- . (Mg^{2+} inicial 4.2g/L, MgO precipitante 10 g/L, tamaño part. 90-150 μm , temperatura inicial 30°C, pH inicial 7.2)

Tabla 4.8. Valores calculados del logaritmo neperiano de la velocidad de agitación. Valores de velocidad inicial calculados a partir de las curvas representadas en la Figura 4.10 y los valores de logaritmo neperiano correspondientes.

Vel.agitación (min^{-1})	$\ln(\text{vel.agit.})$	Vel. Inicial (min^{-1})	$\ln(\text{vel.inicial})$
100	4.61	0.024	-3.72
500	6.21	0.037	-3.31
900	6.80	0.045	-3.10

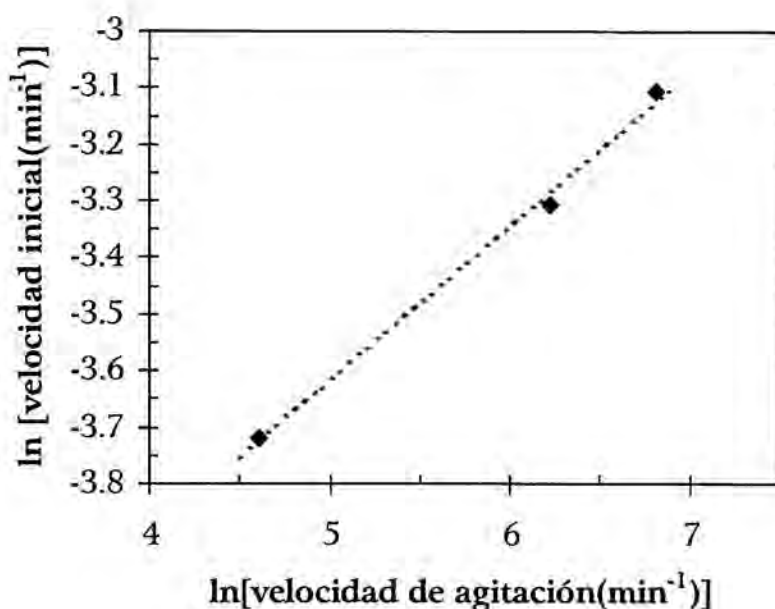


Figura 4.11. Representación gráfica del logaritmo neperiano de la velocidad inicial frente al logaritmo neperiano de la velocidad de agitación

La pendiente calculada tiene un valor de 0.3, sugiriendo un control mixto o difusivo de la reacción, ya que un control químico no haría apreciable esta dependencia. Dado este resultado, se ha utilizado la ecuación integrada de velocidad para control difusivo en sistemas heterogéneos en los que hay formación de capa de producto sobre la superficie de las partículas (ecuación 2.30). Los aspectos cinéticos serán discutidos con detalle en el apartado 4.5 correspondiente a la cinética y mecanismo de la precipitación. La ecuación 2.30 puede reescribirse según,

$$1 - \frac{2}{3}X - (1 - X)^{\frac{2}{3}} = kt \quad (4.10)$$

Los valores de la constante experimental de velocidad, calculados a partir de la ecuación cinética se detallan a continuación en la Tabla 4.9 y la representación gráfica de los mismos en la Figura 4.12.

Como puede observarse en la figura, la aplicación del modelo cinético correspondiente a un control difusivo se ajusta linealmente a partir de los 5 minutos de reacción.

Tabla 4.9. Resultados obtenidos de aplicar la ecuación 4.10 correspondiente al modelo difusivo. (Mg^{2+} inicial 4.2g/L, MgO precipitante 10 g/L, tamaño part. 90-150 μm , temperatura inicial 30°C, pH inicial 7.2)

Tiempo (min)	$1-2/3X-(1-X)^{2/3}$		
	Velocidad de agitación (min^{-1})		
	100	500	900
5	0.002	0.006	0.008
10	0.007	0.018	0.029
15	0.013	0.038	0.051
20		0.054	0.088
35	0.031	0.064	0.116
30	0.032	0.081	0.150
35	0.038	0.093	0.182
40	0.040	0.107	0.211

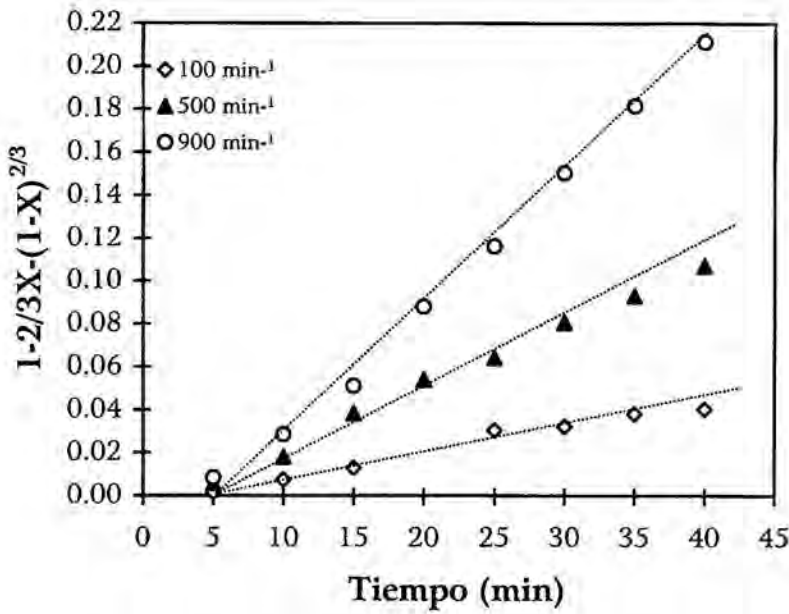


Figura 4.11. Representación gráfica del modelo cinético difusivo. (Mg^{2+} inicial 4.2g/L, MgO precipitante 10 g/L, tamaño part. 90-150 μm , temperatura inicial 30°C, pH inicial 7.2)

Se ha representado a continuación en las Figuras 4.12 y 4.13 la variación de la concentración frente al tiempo para los aniones HCO_3^- y CO_3^{2-} por separado.

Se observa que la velocidad de desaparición del bicarbonato es mayor cuanto mayor es la velocidad de agitación, mientras que el resultado obtenido para la especie carbonato no presenta una interpretación tan sencilla.

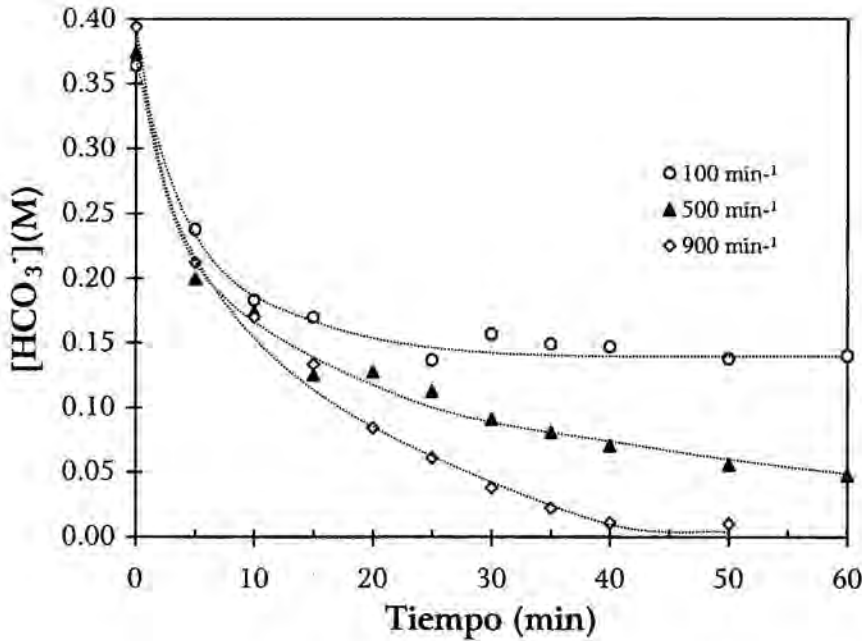


Figura 4.12. Variación de la $[\text{HCO}_3^-]$ respecto al tiempo para las tres velocidades de agitación utilizadas. (Mg^{2+} inicial 4.2g/L, MgO precipitante 10 g/L, tamaño part. 90-150 μm , temperatura inicial 30°C, pH inicial 7.2)

Al igual que para la serie realizada con varios tamaños de partícula, la concentración de carbonato en todos los casos pasa por un máximo entre los 5-10 minutos de reacción para luego disminuir a medida que avanza la reacción. Se verifica que la velocidad de desaparición de carbonato por precipitación de carbonato básico de magnesio es también mayor a medida que aumenta la velocidad de agitación.

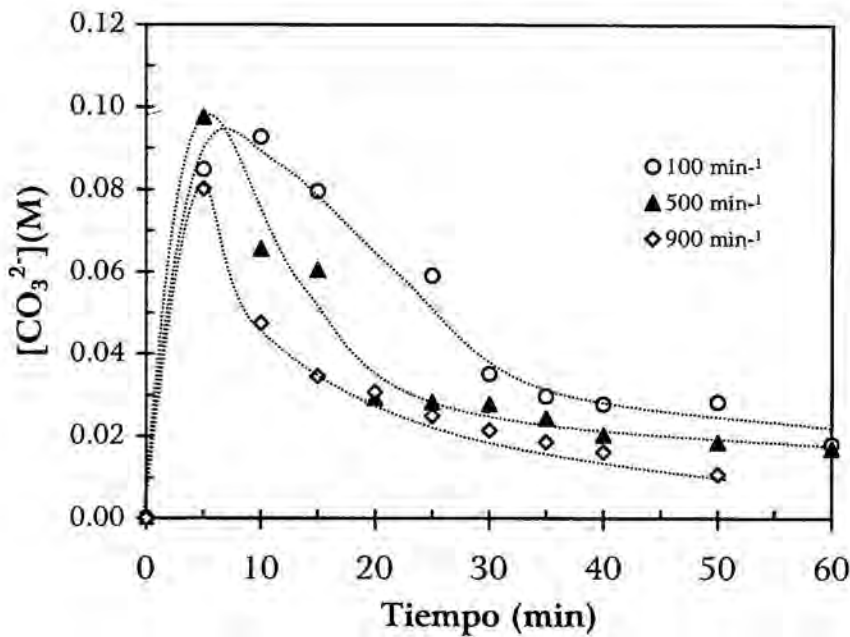
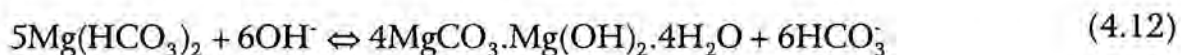


Figura 4.13. Variación de la $[\text{CO}_3^{2-}]$ respecto al tiempo para las tres velocidades de agitación utilizadas. (Mg^{2+} inicial 4.2g/L, MgO precipitante 10 g/L, tamaño part. 90-150 μm , temperatura inicial 30°C, pH inicial 7.2)

4.4.5. Efecto de la concentración de MgO precipitante

En las pruebas previas a los experimentos de precipitación, ha sido necesario calcular la cantidad de MgO necesaria para precipitar todo el magnesio soluble. Este se ha realizado a partir de la estequiometría de las posibles reacciones que suceden durante esta etapa. Las reacciones consideradas han sido las siguientes:





A partir de la ecuación (4.11) la cantidad de MgO estequiométrica se ha establecido con la siguiente relación: $[\text{MgO}]/\text{g/L} = 2.5x[\text{Mg}^{2+}]/\text{g/L}$ en la solución de bicarbonato de magnesio inicial. Teniendo en cuenta que pueden producirse paralelamente las reacciones expresadas en las ecuaciones (4.12) y (4.13), se ha establecido la concentración de óxido de magnesio precipitante de manera que cumple la relación: $[\text{MgO}]/\text{g/L} = 2x[\text{Mg}^{2+}]/\text{g/L}$. En ensayos previos realizados con cantidades mayores se ha obtenido un pH final de la suspensión de 10.5, independientemente de la cantidad adicionada; lo que es indicativo que el exceso de MgO es el que determina el pH final para estos casos.

A efectos de estudiar como afecta la concentración de óxido de magnesio precipitante en la velocidad de reacción, se ha realizado una serie de experimentos en los que se ha variado ésta.

4.4.5.1 Condiciones iniciales

En esta serie experimental los parámetros que se han mantenido constantes son los siguientes:

Concentración inicial de Mg^{2+} : 4.2 g/L

Tamaño de partícula del MgO: entre 90-150 μm .

Volumen inicial de bicarbonato de magnesio: 500 mL

Temperatura inicial: 30°C

pH inicial: 7.2

Velocidad de agitación: 500 min^{-1}

La concentración inicial se ha variado entre 1.8 y 10.3 g/L correspondientes a 2 y 11.5 g/L de MgO obtenido por calcinación, respectivamente. El límite superior se ha fijado en aquella concentración para la cual se ha determinado previamente un exceso de MgO, siendo este último identificado mediante la difracción de Rayos X de polvo cristalino de los sólidos obtenidos. Otro parámetro indicativo de un exceso de MgO es el pH final de la pulpa. Como se ha expuesto en el apartado 4.1.3 el pH teórico de una suspensión de hidromagnesita es 9.2; por lo tanto, valores de pH cercanos o superiores a 10 serían indicativos de un exceso de óxido, cuyo pH obtenido a partir de su equilibrio de solubilidad se encuentra entorno a 10.5.

4.4.5.2 *Análisis de resultados*

Los resultados de conversión de HCO_3^- obtenidos en función de la cantidad de MgO adicionado se encuentran detallados en la Tabla 4.10.

Tabla 4.10. Efecto de la concentración de MgO precipitante en la conversión de HCO_3^- . (Mg^{2+} inicial 4.2g/L, tamaño part. 90-150 μm , agitación 500 min^{-1} , temperatura inicial 30°C, pH inicial 7.2).

Tiempo (min)	Conversión de HCO_3^- (X)			
	Concentración de MgO (g/L)			
	1.8	5.4	8.9	10.3
0	0.00	0.00	0.00	0.00
5	0.15	0.15	0.26	0.27
10	0.22	0.27	0.40	0.39
15	0.27	0.35	0.48	0.51
20	0.33	0.45	0.56	0.62
30	0.38	0.54	0.69	0.74
40	0.43	0.62	0.78	0.82
50	0.48	0.68	0.84	0.87
60	0.54	0.69	0.86	0.90
70	0.60	0.73	0.91	0.94
80	0.63	0.77		0.94

La representación gráfica de los resultados obtenidos se encuentra en la Figura 4.14. En la misma puede observarse que la conversión a un tiempo dado, y por tanto la velocidad de reacción, aumenta con la concentración de MgO adicionado. Se observa además que para los valores de $[\text{MgO}]$ de 1.8 y 5.4 g/L en 80 minutos de reacción no se ha llegado a una conversión del 80% mientras que en las otras dos concentraciones utilizadas se supera el 90%; siendo esto indicativo de un defecto de MgO precipitante en los dos primeros experimentos. Esto concuerda con los valores de pH obtenidos al finalizar cada experimento;

siendo estos valores de 7.8, 8.1, 9.5 y 9.9, correspondientes a las series cuya concentración de MgO precipitante es 1.8, 5.4, 8.9 y 10.3 gMgO/L respectivamente. Asimismo se observa, en estos experimentos, un aumento de la conversión durante todo el intervalo de tiempo que se justificaría por la formación de carbonato básico de magnesio por otros mecanismos en los que no intervenga el MgO adicionado, como es la progresiva descarbonatación de la solución debida a la agitación.

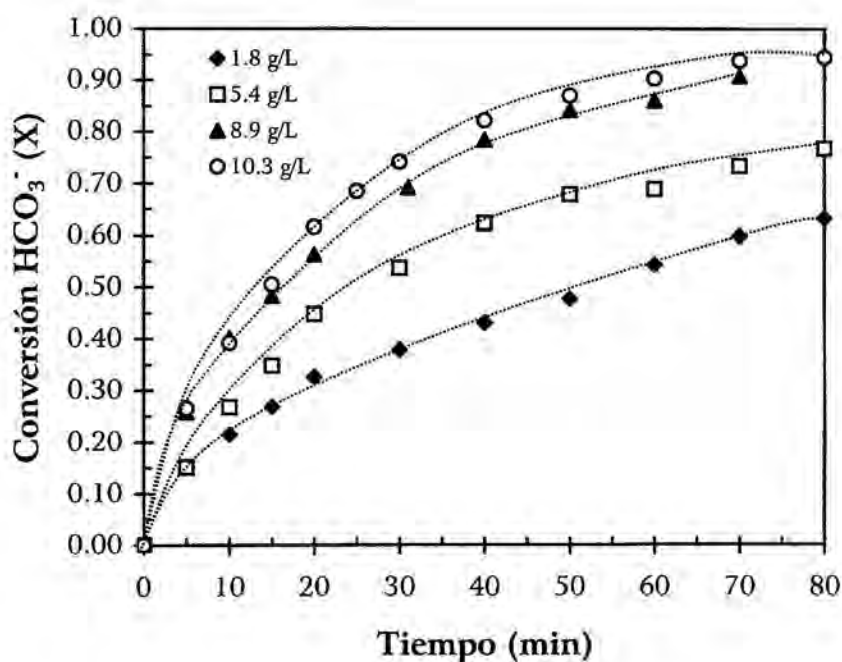


Figura 4.14. Representación gráfica del efecto de la concentración de MgO precipitante. (Mg^{2+} inicial 4.2g/L, tamaño part. 90-150 μm , agitación 500 min^{-1} , temperatura inicial 30°C, pH inicial 7.2).

Con los resultados de conversión detallados en la tabla anterior se han determinado las velocidades iniciales a partir de la pendiente de las curvas

conversión. Se ha observado una dependencia lineal entre la velocidad de reacción inicial y la concentración de MgO adicionado. Estos resultados se detallan a continuación en la Tabla 4.11 y están representados en la Figura 4.15.

Tabla 4.11. Valores calculados de velocidad inicial a partir de la curva de conversión de cada concentración de MgO adicionado.

Concentración MgO (g/L)	Velocidad inicial (min^{-1}) $\times 10^2$
1.8	0.057
5.4	0.113
8.9	0.231
10.3	0.260

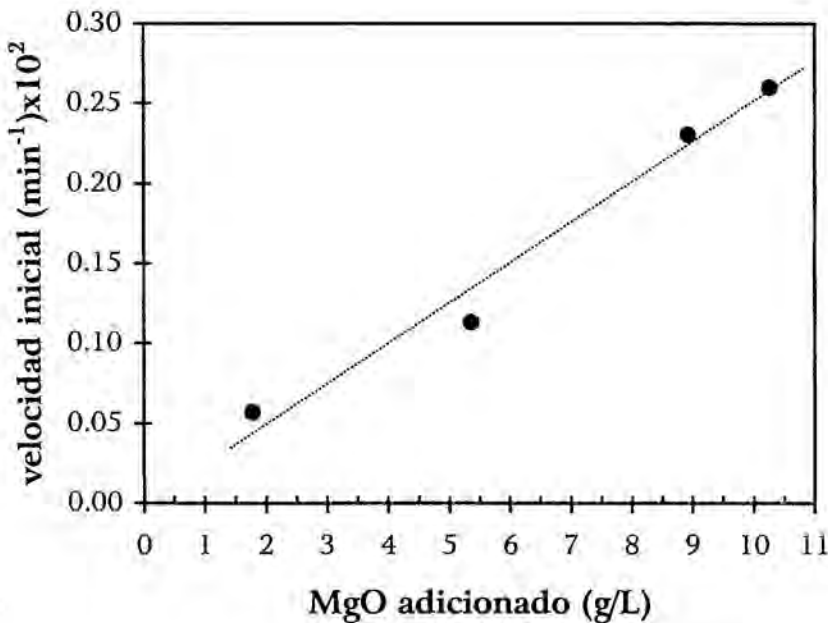


Figura 4.15. Representación gráfica de la correlación entre la velocidad de reacción inicial y la concentración de MgO adicionado.

Con los resultados de conversión obtenidos en esta serie experimental, se ha aplicado el modelo cinético para control difusivo a través de la capa de producto, utilizando la ecuación integrada de velocidad:

$$1 - \frac{2}{3} X - (1 - X)^{\frac{2}{3}} = kt \tag{4.10}$$

Los valores calculados se detallan a continuación en la Tabla 4.12.

Tabla 4.12. Valores calculados al aplicar el modelo cinético de control difusivo a los resultados de la conversión. (Mg^{2+} inicial 4.2g/L, tamaño part. 90-150 μm , agitación 500 min^{-1} , temperatura inicial 30°C, pH inicial 7.2).

Tiempo (min)	$1 - \frac{2}{3} X - (1 - X)^{\frac{2}{3}}$			
	Concentración de MgO (g/L)			
	1.8	5.4	8.9	10.3
0	0.000	0.000	0.000	0.000
5	0.003	0.003	0.009	0.010
10	0.006	0.009	0.023	0.022
15	0.009	0.017	0.035	0.039
20	0.014	0.029	0.050	0.063
30	0.020	0.045	0.084	0.102
40	0.026	0.064	0.119	0.137

Puede observarse en la representación gráfica del modelo cinético, Figura 4.16, que éste se ajusta linealmente para los cuatro experimentos llevados a cabo variando la concentración del óxido de magnesio precipitante. Del mismo modo que en el apartado 4.4.4 correspondiente al efecto de la velocidad de agitación

en la cinética, la correlación lineal al aplicar el modelo cinético se verifica a partir de los 5 minutos de reacción.

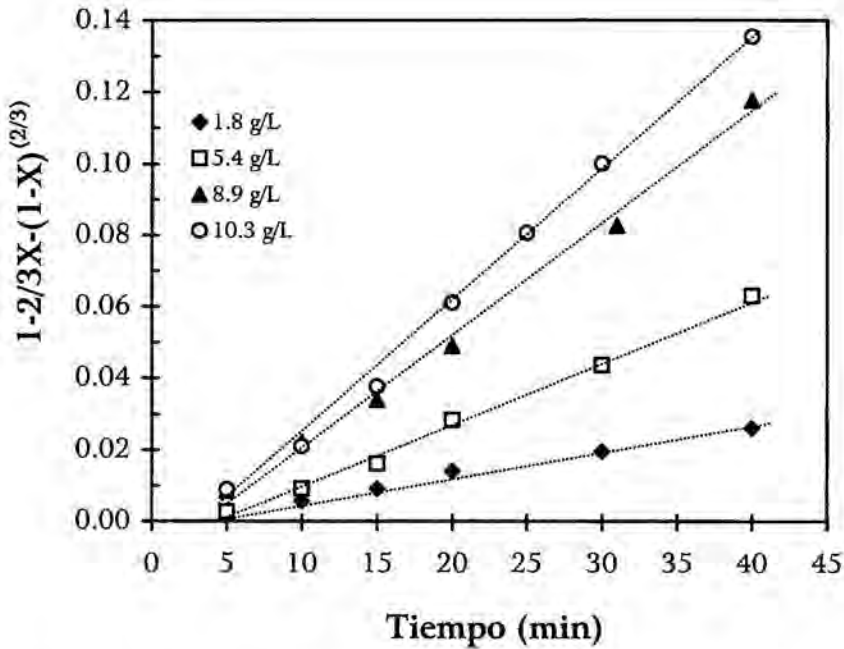


Figura 4.16. Representación gráfica del modelo cinético para control difusivo al variar la cantidad de MgO precipitante. (Mg^{2+} inicial 4.2g/L, tamaño part. 90-150 μm , agitación 500 min^{-1} , temperatura inicial 30°C, pH inicial 7.2).

De la misma forma que se ha hecho en los apartados anteriores, se ha estudiado la variación de las especies $[CO_3^{2-}]$ y $[HCO_3^-]$ separadamente. Como puede observarse en las figuras que se presentan a continuación, la velocidad de desaparición del bicarbonato es en general mayor cuanto mayor es la cantidad de MgO precipitante añadida, salvo para las concentraciones de MgO 8.9 y 10.3g/L, para las que no se observan diferencias apreciables. Cabe destacar la fluctuación que presentan los valores obtenidos durante los primeros 10 minutos

de reacción. Este intervalo se corresponde al máximo que alcanza la concentración de carbonato en todos los casos como puede observarse en la Figura 4.18. A partir de los 10 minutos se verifica que la velocidad de desaparición de carbonato es mayor a medida que aumenta la concentración de MgO precipitante, aunque tampoco se aprecian diferencias significativas entre 8.9 y 10.3 g/L MgO adicionado.

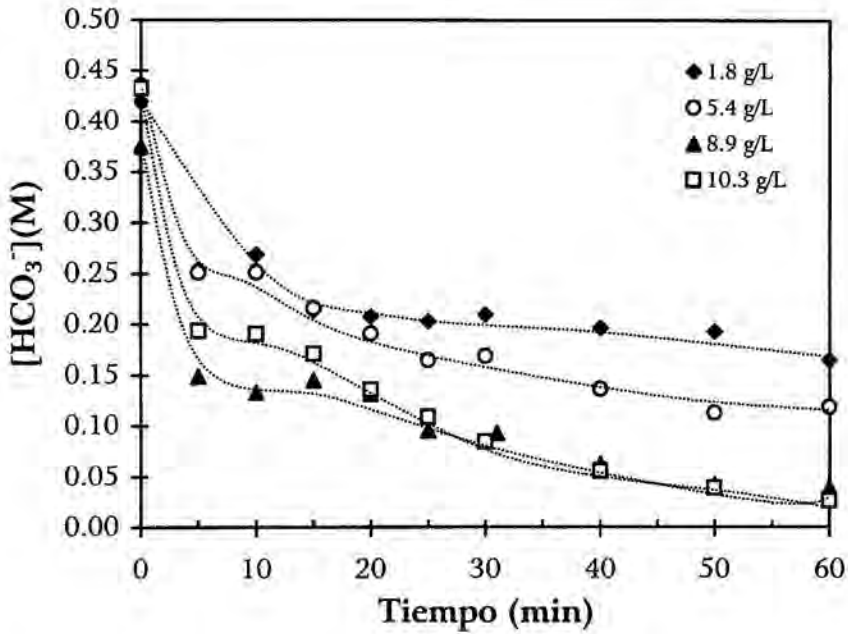


Figura 4.17. Variación de la $[HCO_3^-]$ frente al tiempo de reacción para las distintas concentraciones de MgO adicionado. (Mg^{2+} inicial 4.2g/L, tamaño part. 90-150 μm , agitación 500 min^{-1} , temperatura inicial $30^\circ C$, pH inicial 7.2).

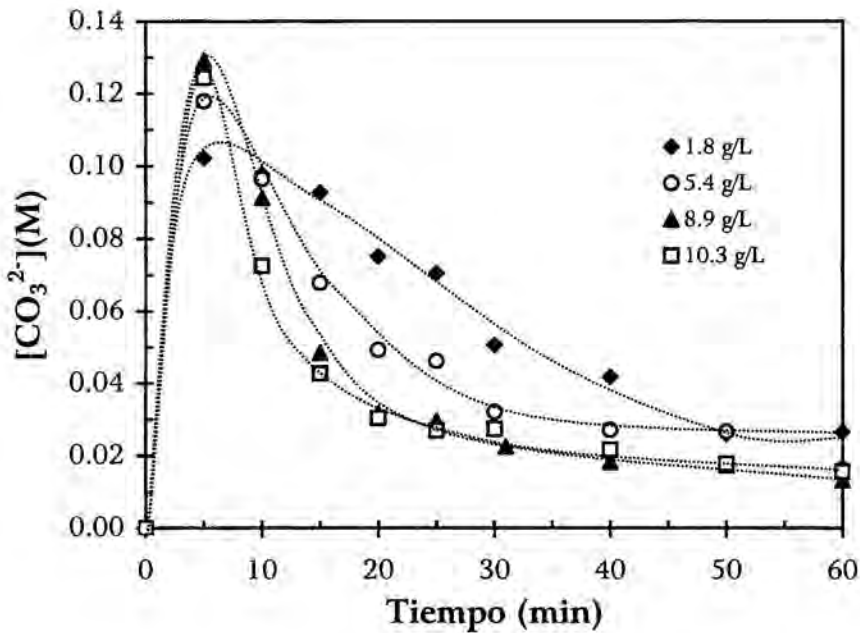


Figura 4.18. Variación de la $[CO_3^{2-}]$ frente al tiempo de reacción para las distintas concentraciones de MgO adicionado. (Mg^{2+} inicial 4.2g/L, tamaño part. 90-150 μm , agitación 500 min^{-1} , temperatura inicial 30°C, pH inicial 7.2).

4.4.6. Efecto de la concentración inicial de $Mg(HCO_3)_2$

Se ha estudiado el efecto de variar la concentración de la solución de bicarbonato de magnesio de partida en la velocidad de precipitación del carbonato básico de magnesio. Se ha variado la concentración de la solución de $Mg(HCO_3)_2$, expresada en g/L de Mg^{2+} , entre 1.90 y 5.25 g/L de Mg^{2+} ; para ello se han lixiviado diversas concentraciones iniciales de MgO, proveniente de la calcinación de magnesita, con CO_2 , y se ha valorado el contenido de Mg^{2+} de cada una de ellas con EDTA, tal y como se ha descrito en el apartado 4.3.2.

Aún cuando es posible obtener soluciones de bicarbonato de magnesio más concentradas, incluso sobresaturadas [18], no se ha considerado conveniente su preparación ya que las soluciones sobresaturadas son inestables y se descarbonatan con facilidad, produciéndose la precipitación prematura de carbonato de magnesio sin que en ella intervenga la adición de MgO, introduciendo así un error al calcular la conversión.

4.4.6.1 *Condiciones experimentales*

En esta serie experimental los parámetros que se han mantenido constantes son los siguientes:

Concentración de MgO precipitante S/L: 8.9 g/L (10g/L magnesita calcinada).

Tamaño de partícula del MgO: entre 90-150 μm .

Volumen inicial de bicarbonato de magnesio: 500 mL

Temperatura inicial: 30°C

pH inicial: 7.2

Velocidad de agitación: 500 min^{-1}

4.4.6.2 *Análisis de resultados*

No se ha observado un efecto apreciable en la cinética de precipitación del carbonato básico de magnesio al variar la concentración inicial de la solución de bicarbonato de magnesio. Los resultados obtenidos en la conversión se

encuentran detallados en la Tabla 4.13 y la representación gráfica de los mismos en la Figura 4.19.

Tabla 4.13. Efecto de la concentración de la solución de bicarbonato de magnesio de partida en la conversión de HCO_3^- . (MgO precipitante 10g/L, tamaño part. 90-150 μm , agitación 500 min^{-1} , temperatura inicial 30°C, pH inicial 7.2).

Tiempo (min)	Conversión de HCO_3^- (X)			
	Concentración de Mg^{2+} (g/L)			
	1.89	2.40	3.70	5.25
0	0.00	0.00	0.00	0.00
5		0.16	0.22	0.22
10	0.26	0.36	0.37	0.35
15	0.49	0.50	0.52	0.46
20	0.57	0.59	0.60	0.53
25	0.65	0.68	0.64	0.68
30	0.76	0.72	0.69	0.68
40	0.85	0.80	0.76	0.77
50	0.89	0.87	0.80	0.81
60	0.89	0.89	0.83	0.84
70	0.89	0.89	0.87	0.87

Para esta serie experimental, la variación de la concentración de los aniones CO_3^{2-} y HCO_3^- por separado, se encuentra representada a continuación en las Figuras 4.20 y 4.21. Puede observarse que cuanto mayor es la concentración de la solución de partida, mayor es el valor del máximo de concentración que alcanza el CO_3^{2-} , sin que esto modifique la conversión total.

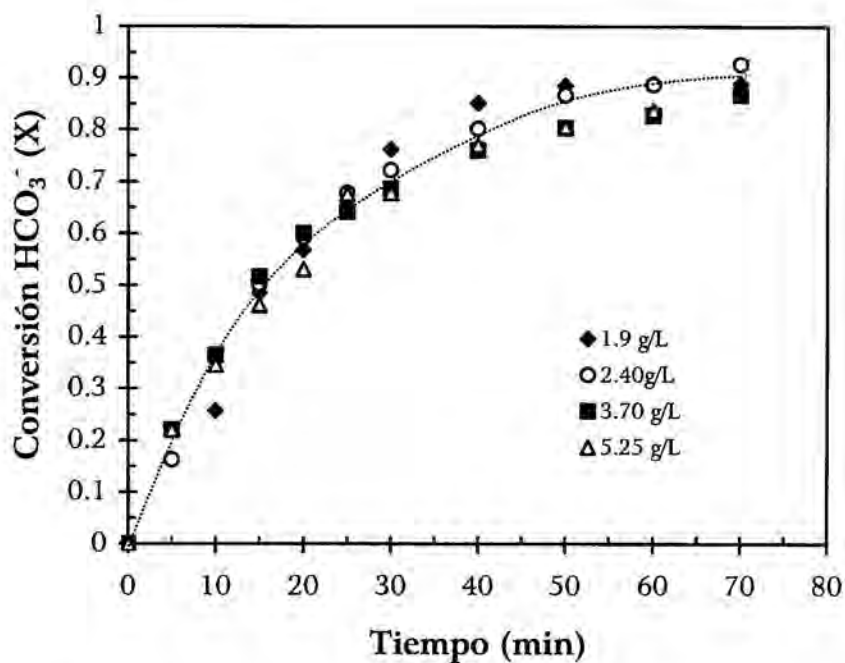


Figura 4.19. Representación gráfica del efecto de la $[Mg(HCO_3)_2]$ en la conversión. (MgO precipitante 10g/L, tamaño part. 90-150 μm , agitación 500 min^{-1} , temperatura inicial 30°C, pH inicial 7.2).

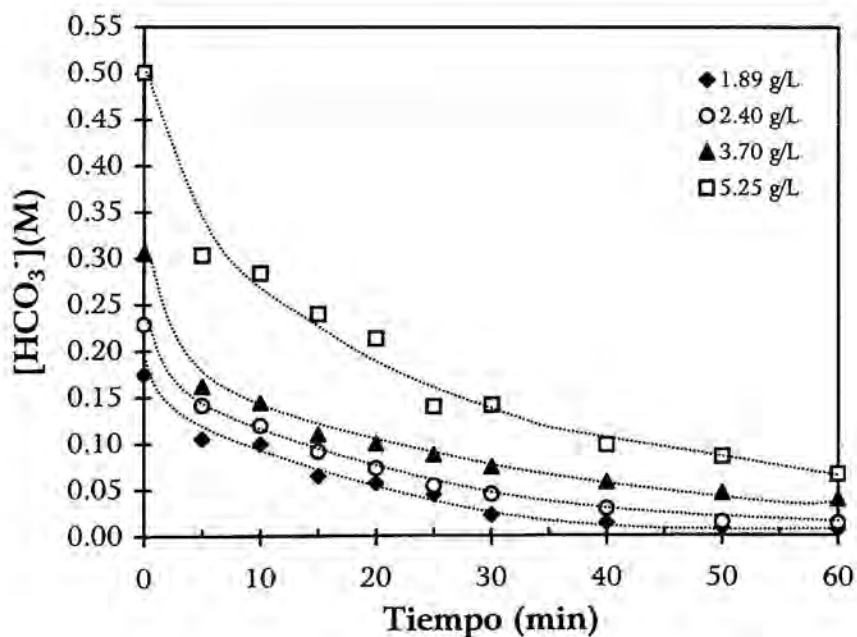


Figura 4.20. Variación de la $[HCO_3^-]$ frente al tiempo, al variar la concentración de la solución de $Mg(HCO_3)_2$. (MgO precipitante 10g/L, tamaño part. 90-150 μm , agitación 500 min^{-1} , temperatura inicial 30°C, pH inicial 7.2).

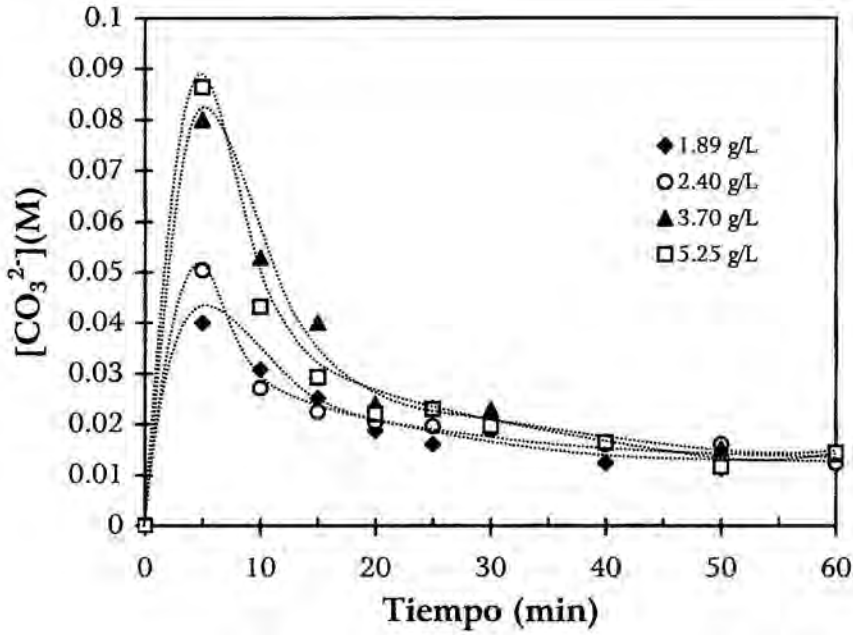


Figura 4.21. Variación de la $[CO_3^{2-}]$ frente al tiempo, al variar la concentración de la solución de $Mg(HCO_3)_2$ de partida. (MgO precipitante 10g/L, tamaño part. 90-150 μm , agitación 500 min^{-1} , temperatura inicial 30°C, pH inicial 7.2).

4.4.7. Efecto de la temperatura

Para estudiar el efecto de la temperatura en la precipitación, ésta se ha mantenido constante utilizando un baño de agua termostatzado y se ha variado la temperatura de la reacción entre 6 y 50 °C.

4.4.7.1 Condiciones experimentales

En esta serie experimental los parámetros que se han mantenido constantes son los siguientes:

Concentración inicial de : 4.2g/L

Concentración de MgO precipitante S/L: 8.9 g/L (10g/L magnesita calcinada).

Tamaño de partícula del MgO: entre 90-150 μm .

Volumen inicial de bicarbonato de magnesio: 500 mL

pH inicial: 7.2

Velocidad de agitación: 500 min^{-1}

4.4.7.2 Análisis de resultados

Se ha observado un aumento en la conversión al aumentar la temperatura de reacción para todos los experimentos. Sin embargo, los experimentos en los que ha sido necesario enfriar la solución por debajo de la temperatura de 30°C (que es aproximadamente la temperatura inicial de la solución de $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ según se ha descrito en el apartado 4.3.), se ha observado un período de inducción, durante los 10 primeros minutos de reacción, en los que la conversión de HCO_3^- permanece constante para, luego de este período, aumentar con el tiempo de reacción. Estos resultados se detallan a continuación en la Tabla 4.14.

Tabla 4.14. Efecto de la temperatura de reacción en la conversión de HCO_3^- (Mg^{2+} inicial 4.2g/L, MgO precipitante 10g/L, tamaño part. 90-150 μm , agitación 500 min^{-1} , pH inicial 7.2).

Tiempo (min)	Conversión de HCO_3^- (X)					
	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)					
	6	20	26	30	40	50
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
5	0.17	0.16	0.17	0.16	0.34	0.38
10	0.18	0.17	0.16	0.31	0.50	0.54
15	0.21	0.22	0.21	0.45	0.59	0.60
20	0.27	0.29	0.32	0.54	0.66	0.66
25	0.34	0.36	0.42	0.59	0.69	0.69
30	0.39	0.44	0.47	0.65	0.74	0.73
40	0.43	0.55	0.58	0.70	0.80	0.77
50	0.47	0.63	0.66	0.75	0.81	0.80
60	0.50	0.69	0.71	0.77	0.84	0.80
70	0.53	0.73	0.78	0.78	0.87	0.80
80	0.58	0.78	0.81	0.83	0.88	0.80

En la representación gráfica de estos resultados, Figura 4.22, puede observarse el comportamiento antes mencionado a bajas temperaturas. Este resultado es indicativo de que en función de la temperatura podría producirse un cambio en la etapa controlante del mecanismo de reacción. Esto será discutido con más detalle en el apartado 4.5 del presente capítulo.

En cuanto al rendimiento del proceso, cabe destacar que a temperaturas bajas, por ejemplo 6°C, éste no alcanza el 60%. El valor máximo de conversión se ha obtenido para una temperatura de 40°C. Al aumentar la temperatura la conversión disminuye nuevamente ya que también aumenta la solubilidad del carbonato básico de magnesio formado.

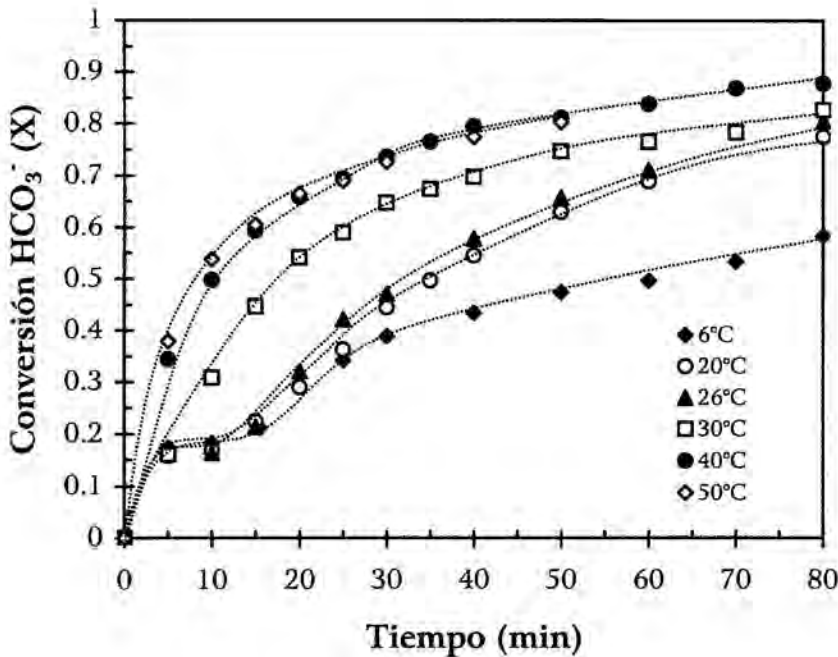


Figura 4.22. Efecto de la temperatura en la conversión de HCO₃⁻. (Mg²⁺ inicial 4.2g/L, MgO precipitante 10g/L, tamaño part. 90-150 μm, agitación 500 min⁻¹, pH inicial 7.2).

Se ha representado a continuación la variación de la concentración de los aniones HCO₃⁻ y CO₃²⁻ frente al tiempo. Como se puede observar en las Figuras 4.23 y 4.24, para aquellas temperaturas en que ha sido necesario enfriar la solución de bicarbonato de partida, la variación de la [HCO₃⁻] pasa por un

mínimo, luego se estabiliza para finalmente decrecer a medida que avanza la reacción.

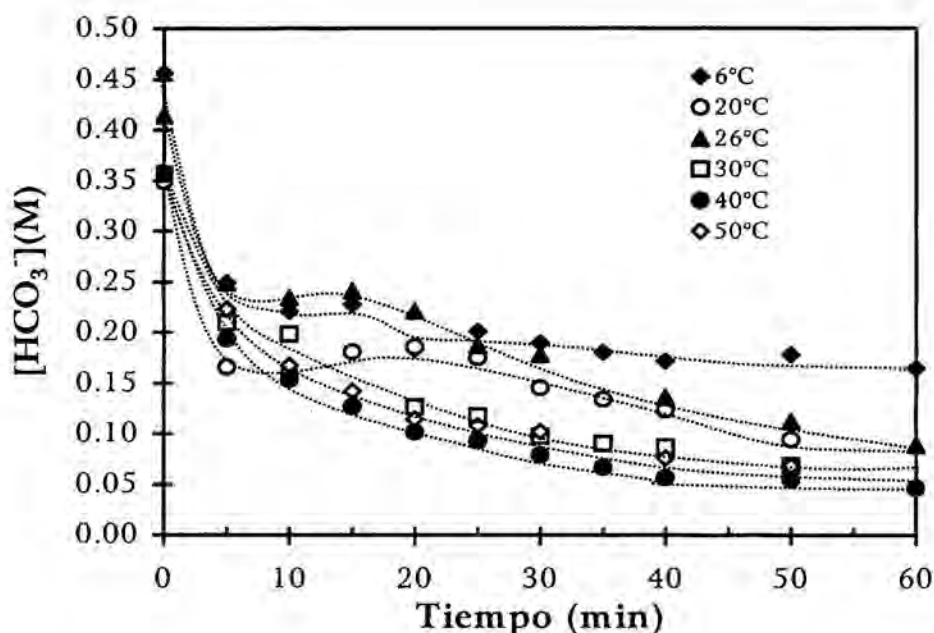


Figura 4.23. Efecto de la temperatura en la variación de la $[HCO_3^-]$ con el tiempo de reacción. (Mg^{2+} inicial 4.2g/L, MgO precipitante 10g/L, tamaño part. 90-150 μm , agitación 500 min^{-1} , pH inicial 7.2).

En cuanto a la concentración de la especie CO_3^{2-} , se observa que ésta pasa por un máximo (mayor cuanto menor es la temperatura) en los primeros 10 minutos de reacción, para luego decrecer en todos los casos. La concentración máxima valorada corresponde a la temperatura de 6°C, siendo ésta concentración (0.21M) muy superior a la máxima alcanzada en las anteriores series

experimentales. Este resultado sugiere que a temperaturas bajas puede haber un cambio en la etapa controlante del mecanismo.

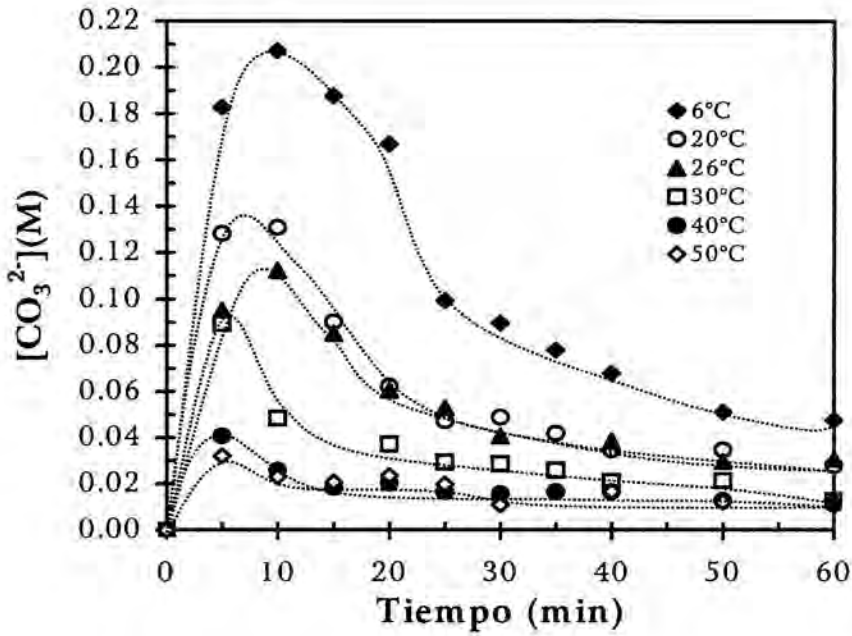


Figura 4.24. Efecto de la temperatura en la variación de la $[CO_3^{2-}]$ con el tiempo de reacción. (Mg^{2+} inicial 4.2g/L, MgO precipitante 10g/L, tamaño part. 90-150 μm , agitación 500 min^{-1} , pH inicial 7.2).

4.5. Cinética y mecanismo

4.5.1. Aplicación de modelos cinéticos

La ecuación integrada de velocidad para procesos heterogéneos controlados por difusión a través de la capa de producto (ecuación 2.30), se ajusta a procesos en los que se forma una capa de producto mientras la superficie de reacción retrocede hacia el interior de la partícula. Esta ecuación puede reescribirse según,

$$1 - \frac{2}{3}X - (1 - X)^{\frac{2}{3}} = kt \quad (4.10)$$

Aún cuando ésta ecuación ha sido derivada para partículas isométricas [19], se ajusta a muchos sistemas heterogéneos con un rango de tamaños de partícula para tiempos de reacción bajos.

En la Tabla 4.15 se encuentran los valores calculados a partir del término $1 - \frac{2}{3}X - (1 - X)^{\frac{2}{3}}$, con aquellos datos cinéticos obtenidos en los experimentos de precipitación a temperatura constante.

La representación gráfica de los mismos puede observarse en la Figura 4.25.

Tabla 4.15. Resultados calculados con la ecuación 4.10, para los experimentos de precipitación a varias temperaturas. (Mg^{2+} inicial 4.2g/L, MgO precipitante 10g/L, tamaño part. 90-150 μm , agitación 500 min^{-1} , pH inicial 7.2).

Tiempo (min)	$1-2/3X-(1-X)^{2/3}$					
	Temperatura ($^{\circ}C$)					
	6 $^{\circ}$	20 $^{\circ}$	26 $^{\circ}$	30 $^{\circ}$	40 $^{\circ}$	50 $^{\circ}$
0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
5	0.004	0.003	0.003	0.003	0.016	0.020
10	0.004	0.003	0.003	0.012	0.036	0.044
15	0.006	0.006	0.006	0.028	0.056	0.058
20	0.009	0.011	0.013	0.044	0.072	0.074
25	0.016	0.018	0.025	0.055	0.083	0.082
30	0.021	0.028	0.032	0.069	0.098	0.094
35		0.036		0.077	0.110	
40	0.026	0.045	0.052	0.084	0.122	0.113

Se observa en la Figura 4.25 la representación gráfica del modelo cinético se ajusta linealmente en todo el rango de tiempos estudiados únicamente en los experimentos llevados a cabo a temperaturas más altas (40 $^{\circ}$ y 50 $^{\circ}C$). A medida que la temperatura es menor el modelo se ajusta linealmente pero no desde el inicio de la reacción. Este período de inducción es mayor cuanto menor es la temperatura (<30 $^{\circ}C$). Este resultado también está reflejado en el obtenido para la conversión a temperaturas bajas (Figura 4.24), temperaturas en las que posiblemente tiene lugar una transición de etapa controlante en el mecanismo de reacción.

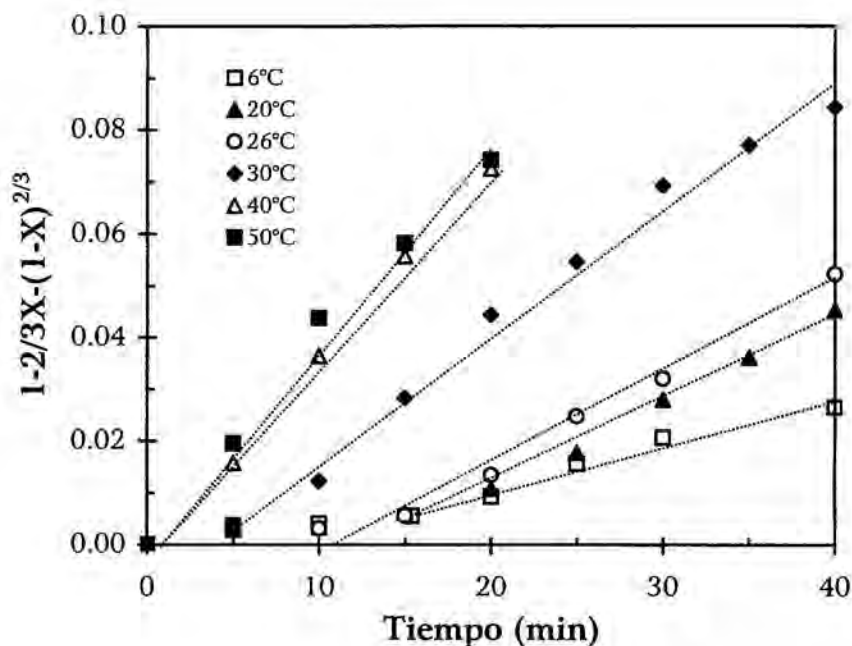


Figura 4.25 . Representación gráfica del modelo cinético para control difusivo. (Mg²⁺ inicial 4.2g/L, MgO precipitante 10g/L, tamaño part. 90-150 μm, agitación 500 min⁻¹, pH inicial 7.2).

4.5.2. Cálculo de la Energía de activación

A partir de la pendiente de las rectas representadas en la Figura 4.25, se ha calculado la constante de velocidad experimental para cada temperatura. En la Figura 4.26 se observa la dependencia lineal de la constante de velocidad con la temperatura. Si se ajusta empíricamente esta dependencia, se observa que una variación de $\pm 1^\circ$ a 30°C (303 K) representa una variación de $0.68 \times 10^4 \text{ min}^{-1}$. Aplicando logaritmo neperiano de la constante de velocidad, se ha obtenido el gráfico de Arrhenius, necesario para calcular la Energía de activación. Los valores

calculados están detallados en la Tabla 4.16 y su representación gráfica se puede observar en la Figura 4.27.

Tabla 4.16. Valores calculados de k_{exp} a partir de la pendiente de las rectas representadas en la Figura 4.25.

Temperatura (K)	$10^3/T$ (K)	$k_{\text{exp.}}$ (min ⁻¹)	ln (k)
279	3.584	0.0008	-7.142
293	3.413	0.0016	-6.432
299	3.344	0.0023	-6.078
303	3.300	0.0025	-6.008
313	3.195	0.0031	-5.786
323	3.096	0.0037	-5.589

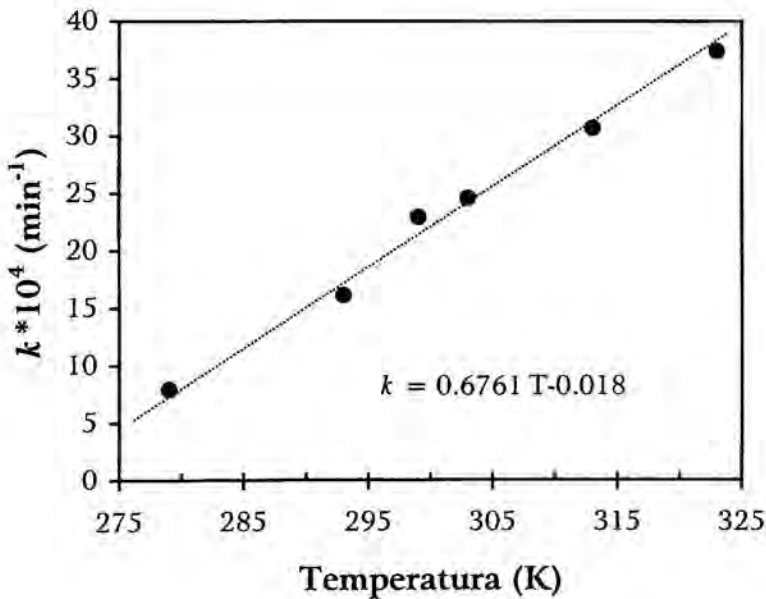


Figura 4.26. Influencia de la temperatura en la constante experimental de velocidad. Datos de la Tabla 4.16.

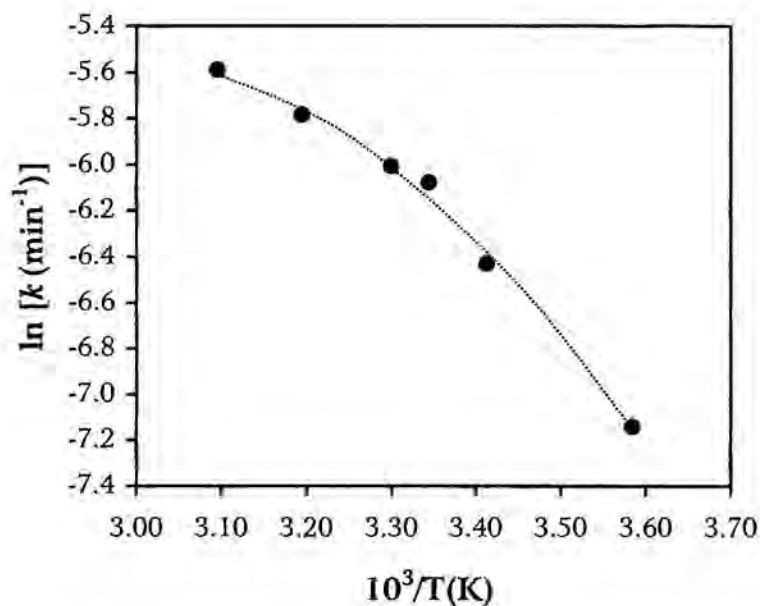


Figura 4.27. Diagrama para el cálculo de la Energía de Activación

Como puede observarse en la figura anterior, existe una transición de un proceso por control difusivo hacia uno químico o mixto. Utilizando la ecuación 2.14 para calcular la energía de activación a una temperatura dada, y ajustando empíricamente los datos de la Figura 4.27, se obtiene la siguiente expresión

$$E_a(T) = \frac{6.80 \times 10^4}{T} - 200.75 \quad (4.11)$$

para valores de temperatura en K y E_a en kJ/mol. Se tiene pues que para valores de 40°, 30° y 6°C, la energía de activación es 16.50, 23.66 y 42.97 kJ/mol respectivamente. Por lo tanto a temperaturas elevadas el proceso tiene un

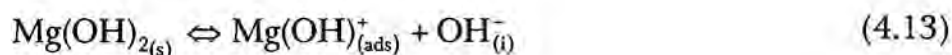
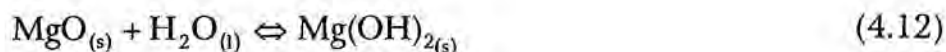
control difusivo, mientras que para bajas temperaturas presenta un control mixto. Este paso de difusivo a mixto sugiere que al bajar la temperatura las velocidades de difusión y de reacción química tienden a igualarse determinando, para las temperaturas más bajas experimentadas, valores de energías de activación intermedias entre los usualmente difusivos ($<21\text{kJ/mol}$) y los puramente químicos ($42\text{-}167\text{ kJ/mol}$) [19].

4.5.3. Mecanismo

A fin de plantear una secuencia de reacciones acorde con los resultados obtenidos se ha evaluado, en los apartados anteriores, la variación de la concentración de las especies HCO_3^- y CO_3^{2-} por separado. Mientras que la concentración de bicarbonato desciende durante el transcurso de la reacción para todos los experimentos realizados, la concentración de carbonato pasa primero por un máximo para luego caer cuando se observa en el reactor la presencia del precipitado.

A partir de estas observaciones, se podrían describir dentro del proceso dos etapas. En la primera de ellas, no se observa presencia de precipitado en el reactor, mientras que sí se produce un aumento en la concentración de

carbonato, así como un leve aumento del pH. Para describir estos resultados se plantea la siguiente secuencia de ecuaciones,



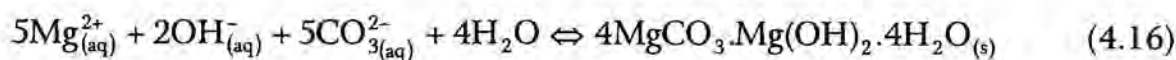
Durante las distintas series experimentales llevadas a cabo, se ha observado que la concentración de carbonato ha alcanzado un máximo dentro de cada serie en las siguientes condiciones experimentales,

- Tamaño de partícula de MgO correspondiente a la fracción tamizada entre 90 y 63 μm .
- Concentración de MgO precipitante 8.9 g/L
- Concentración de Mg^{2+} en la solución de $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ inicial 5.25 g/L
- Velocidad de agitación 900 min^{-1}
- Temperatura de reacción 6°C

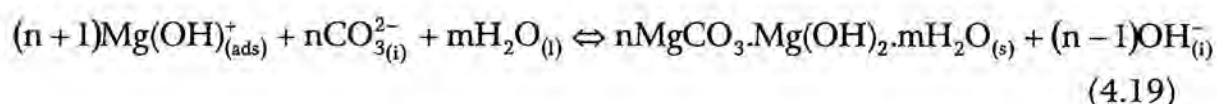
Estos resultados sugieren que es la difusión de la especie $(\text{OH})_{(i)}^-$ a través de la capa de Nernst al seno de la solución, (ecuación 4.14) la más lenta de las reacciones antes planteadas.

La segunda etapa se podría definir desde el momento en que la concentración de carbonato comienza a disminuir, en el que presumiblemente comienza la

precipitación. Esta precipitación puede tener lugar por dos mecanismos diferentes: bien en el seno de la solución, si se alcanza el producto de solubilidad del carbonato básico de magnesio según,



o bien en la superficie de las partículas de óxido de magnesio en suspensión, con el resultado de una capa de producto y un núcleo no reaccionado que se encoge.



Esta última ecuación concuerda con el aumento de pH que se observa durante el transcurso de la reacción. De acuerdo a la secuencia de reacciones propuesta, la formación de la capa de carbonato básico de magnesio está limitada tanto por la llegada de los iones bicarbonato, como por la difusión de los hidroxilos formados a través de la capa.

La mayoría de experimentos han sido realizados a una temperatura inicial de 30°C, excepto aquellos en los que se ha estudiado el efecto de la temperatura; es en éstos últimos en los que se han observado claramente las etapas antes mencionadas, y de forma diferenciada ambos mecanismos de precipitación.

A medida que la temperatura disminuye, la reacción de formación de CO_3^{2-} descrita en la ecuación 4.15, se produce en mayor extensión por lo que puede decirse que la etapa de precipitación de carbonato básico de magnesio a partir del seno de la solución se enlentece.

Con la finalidad de argumentar el mecanismo anterior, se ha llevado a cabo un experimento utilizando como agente precipitante óxido de magnesio muy poco reactivo, proveniente de la calcinación del mineral a 900°C. Se ha dejado progresar la reacción y a los 10 minutos una muestra de la pulpa ha sido filtrada, secada y observada utilizando el microscopio electrónico de barrido. La observación de la superficie de una partícula revela la presencia de partículas más pequeñas de forma acicular sobre la misma, como se muestra a continuación en la Figura 4.28. Seguidamente, en la Figura 4.29 se observa una ampliación de la zona señalada en la figura anterior. Parecería que los cristales se forman a partir, o desde, la superficie.

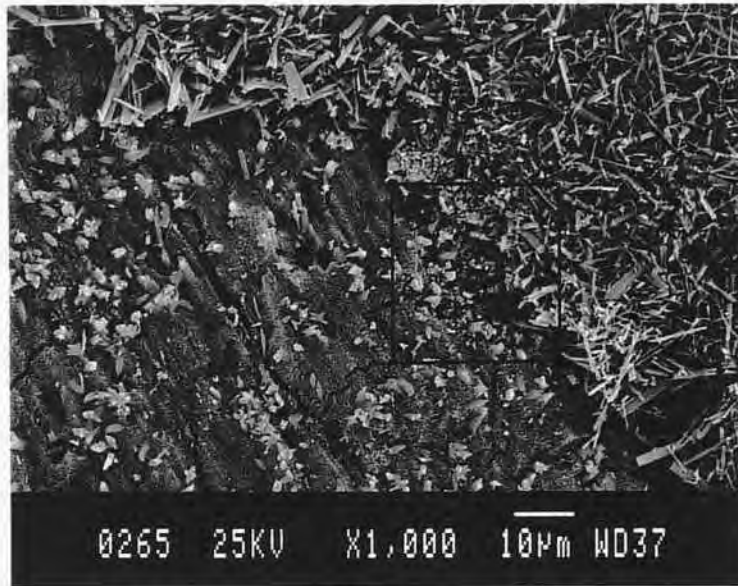


Figura 4.28. Micrografía electrónica (SEM) de una partícula de óxido de magnesio con precipitado sobre la superficie.

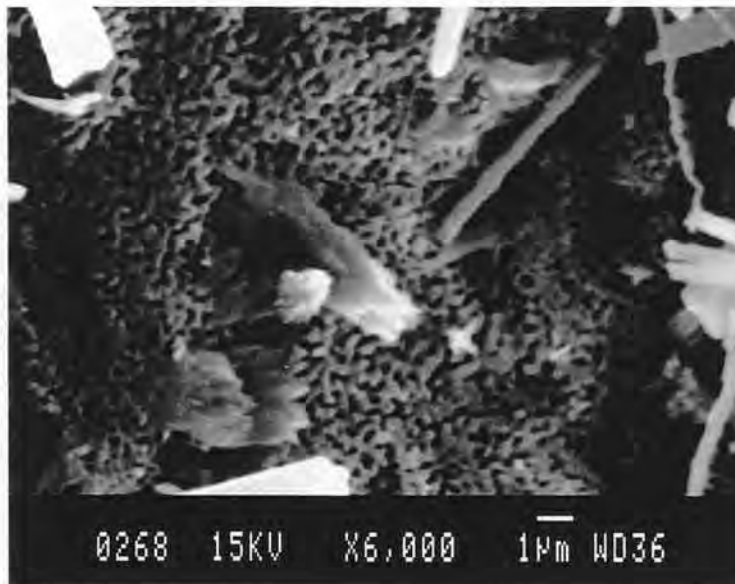


Figura 4.29. Micrografía electrónica en la que se observa una ampliación de la zona dentro del recuadro de la Figura 4.28.

4.6. Conclusiones

1. Es posible la obtención de carbonato básico de magnesio por la adición de óxido de magnesio a una solución de bicarbonato de magnesio.
2. La precipitación de carbonato básico de magnesio, se verifica al trabajar con suspensiones continuamente agitadas, con una relación entre la concentración de óxido de magnesio y la concentración de la solución de partida $[MgO_{\text{adicionado}} / Mg^{2+}_{\text{inicial}}]$ menor que 2.5. En estas condiciones la velocidad de reacción aumenta al disminuir el tamaño de partícula, la velocidad de agitación y la temperatura de reacción, mientras que la concentración de la solución de $Mg(HCO_3)_2$ (en el rango de concentraciones estudiado), no afecta significativamente a la velocidad de reacción.
3. La reactividad del óxido de magnesio precipitante afecta significativamente la cinética de la reacción. Al utilizar MgO comercial se verifica que cuanto mayor es la superficie específica mayor es la velocidad de reacción, obteniéndose con este óxido una conversión del 90% en menos de 20 minutos. Con el MgO proveniente de la calcinación del mineral estos valores de conversión se alcanzan para un tiempo de reacción de 80 minutos.

4. El proceso estudiado cumple el modelo cinético para control difusivo, siendo lineal la representación gráfica de la ecuación $1-2/3X-(1-X)^{2/3}$ frente al tiempo; aunque, a temperaturas menores de 30°C, se observa un período de inducción en el que la aplicación del modelo no es lineal. A partir del diagrama de Arrhenius se ha observado que existe una transición de un proceso por control difusivo hacia uno químico o mixto. Calculando la energía de activación para una temperatura dada, se tiene que para valores de temperatura de 40°, 30° y 6°C la energía de activación es 3.94, 5.66 y 10.27 kcal/mol respectivamente.
5. Se sugiere una secuencia de reacciones elementales que describen el mecanismo de formación de carbonato básico de magnesio. Se describen dos etapas; la primera de ellas en la que no se observa presencia de precipitado, y que se corresponde con el período de inducción señalado anteriormente. A partir de las ecuaciones que describen esta etapa se sugiere que es la difusión de los iones OH^- a través de la capa de Nernst la más lenta. En la segunda etapa se verifica la precipitación de carbonato básico de magnesio.
6. A su vez, la precipitación de carbonato básico de magnesio puede tener lugar por dos mecanismos diferenciados: a partir del seno de la solución o bien en la superficie de las partículas de óxido de magnesio, estando ésta limitada por la difusión tanto de los iones HCO_3^- , desde el seno de la solución, como por

la difusión de los hidroxilos formados a través de la capa de Nernst. La formación de carbonato básico de magnesio en la superficie de las partículas se ha observado utilizando microscopía electrónica de barrido (SEM).

7. Los rendimientos del orden del 90%, así como las posibilidades de aumentar la velocidad de reacción, permiten afirmar que el método descrito es válido para la obtención de carbonato básico de magnesio. La pureza de éste último dependerá del óxido de magnesio empleado para precipitar y de la materia prima utilizada.

4.7. Bibliografía

1. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology 4th Edition Vol 15. John Wiley & Sons, Inc. U.S.A. 1995
2. Pascal, P. Nouveau traité de chimie minerale Tome IV, Masson et Cie. Editeurs, Paris 1958.
3. Pattinson. Polyt. J. Ding. 209, (1873), 467
4. Rosa, R. Procédé de production de dérivés du magnesium EP 0732304A1 1996.

5. Cáceres, P.G. and Attiogbe, E.K. Thermal decomposition of dolomite and extraction of its constituents. *Minerals Engineering* 10(10) (1997), 1165-1176.
6. Morie, T., Kuroki, T.; Matsumoto, Y. Manufacture of porous spherical basic magnesium carbonate with narrow particle size. JP86-235240. 1986
7. Prakash, S and Gupta, K.N. Commercial production of Magnesium Chemicals From Industrial Waste Dust and Fines. *Chemical Engineering World*, 22 (1) (1987), 39-41.
8. Cosic, M., Burevski, D. and Milkovic, M. Hydrated magnesium carbonates, their transformations and thermal decomposition to give magnesium oxide. *Kem. Ind.*, 43(2) (1994) 41-8.
9. Choudhary, V.R., Pataskar, S.G., Gunjekar, V.G., Zope, G.B. Influence of preparation conditions of basic magnesium carbonate on its thermal analysis. *Thermochimica Acta*, 232 (1994), 95-110.
10. Langmuir, D. Stability of carbonates in the system $MgO-CO_2-H_2O$. *Journal of Geology* 73,730-754, 1965
11. Raade, G. Dypinguite, a new hydrous basic carbonate of magnesium, from Norway. *The American Mineralogist*, 55, 1457-1465. 1973
12. Zhai, X, Zhou, X, Li, M. Hydrothermal decompositions products of $MgCO_3 \cdot 3H_2O$. *Yingyong Huaxue*, 13(5) (1996), 79-81.
13. Orosco. Ministerio trabalho ind. com., Inst. nacl.techn 1940

14. Choudhary, V.R., Pataskar, S.G., Pandit, MY, Gunjekar, V.G. Thermal analysis of basic magnesium carbonate containing different alkali metal carbonates. *Thermochimica Acta*, 180 (1991), 68-80.
15. Helou, G, Tariq, S.A. The pyrolysis of basic magnesium carbonate trihydrate. *Thermochimica Acta*, 228 (1993), 123-126.
16. Sheila D. and Khangaonkar, P.R. Precipitation of magnesium carbonate. *Hydrometallurgy*, 22 (1989) 249-258.
17. Kolthoff, IM, Sandell, EB, Meehan, EJ. *Análisis Químico Cuantitativo*. 5ª Edición, Editorial Niger, Buenos Aires 1979.
18. R. L. Evans, H. W. St. Claire, *Ind. Eng. Chem.* 41 (1949) 2814-2817
19. H. Y. Sohn, M. E. Wadsworth, *Cinética de los Procesos de la Metalurgia Extractiva*, Editorial Trías, México D.F. 1986.

CAPÍTULO 5

CARACTERIZACIÓN DEL PRODUCTO

5.1. Análisis químico

Puesto que la pureza del carbonato básico de magnesio es función en gran medida del óxido de magnesio precipitante, se detalla en la Tabla 5.1, a modo de ejemplo, la diferencia en la composición del carbonato básico de magnesio obtenido al utilizar los dos tipos de MgO mencionados en el capítulo anterior; por un lado el óxido comercial MgO LR, y por otro lado el óxido de magnesio proveniente de la calcinación de magnesita natural, utilizando en los dos casos una solución de bicarbonato de partida preparada en las mismas condiciones.

Tabla 5.1. Diferencias en el contenido de impurezas para 2 muestras de carbonato básico de magnesio a partir de 2 muestras de MgO de diferente composición.

Impurezas	MgO LR	CBM	MgO	CBM
CaO(%)	0.69	0.35	3.8	0.70
Fe(mg/kg)	228	350	18185	4136
Al(mg/kg)	81	25	1560	280
SiO ₂ (%)	0.13	0.02	3.0	0.74

CBM: carbonato básico de magnesio

5.2. Análisis termogravimétrico

Como parte de la caracterización del carbonato básico de magnesio se ha realizado el análisis termogravimétrico con el dispositivo experimental previamente descrito en la Figura 3.2.

El resultado del análisis termogravimétrico del sólido obtenido con las siguientes condiciones experimentales: $[Mg^{2+}]$ 4.2 g/L, 10 g/L de MgO precipitante y pH y temperatura iniciales 7.2 y 30°C respectivamente, se muestra en el termograma representado en la Figura 5.1.

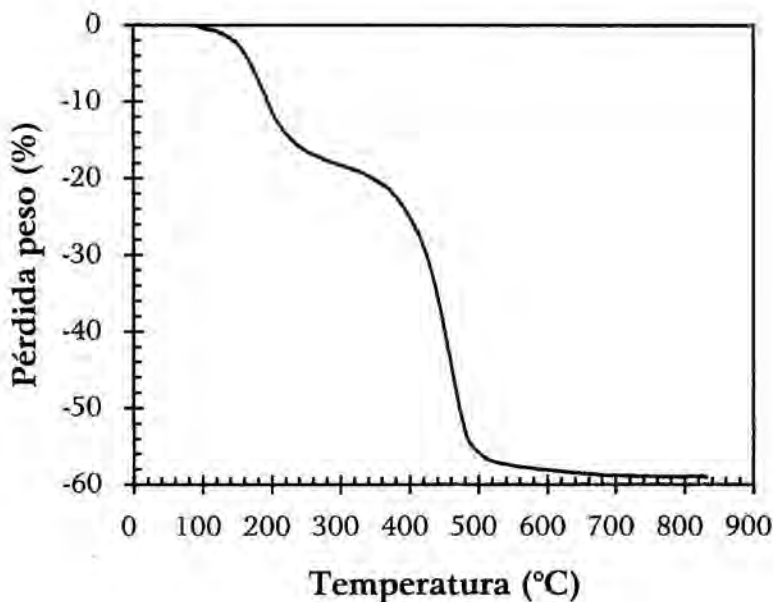


Figura 5.1. Termograma de carbonato básico de magnesio, velocidad de calentamiento 1°C/min. (Mg^{2+} inicial 4.2 g/L, MgO precipitante 10 g/L, pH y temperatura iniciales 7.2 y 30°C)

Se observa un primer salto aproximadamente entre 100°-300°C correspondiente a las moléculas de agua, y seguidamente otro salto mayor, correspondiente a la pérdida de peso por emisión de CO₂. No es posible diferenciar, en el primer salto, la pérdida de peso debida a las aguas de cristalización de la pérdida de agua por descomposición del hidróxido.

Estos intervalos se corresponden también con los publicados en la bibliografía [1-2], relativos a la descomposición térmica de los carbonatos básicos de magnesio y, que ha sido previamente comentada en el apartado 4.1.3.

Se ha realizado un cálculo aproximado de la estequiometría a partir del análisis termogravimétrico de varios de los sólidos obtenidos, de los que es posible calcular de forma aproximada la composición en equivalentes de agua y anhídrido carbónico, calculando el contenido en MgO por diferencia. El resultado promedio es un sólido con una composición $0.41\text{MgO}.0.41\text{CO}_2.0.18\text{H}_2\text{O}$; esta presenta diferencias respecto a la hidromagnesita cuya estequiometría teórica es $0.45\text{MgO}.0.39\text{CO}_2.0.20\text{H}_2\text{O}$.

5.3. Difracción de Rayos X

Como se ha descrito en el apartado 4.1.3 correspondiente a los aspectos termodinámicos, la estabilidad de los carbonatos básicos de magnesio naturales, así como de los sintéticos viene determinada por la temperatura de formación de los mismos.

La mayoría de los experimentos de precipitación descritos en el capítulo anterior tienen como característica común el haber sido llevados a cabo en las siguientes condiciones experimentales: $[Mg^{2+}]$ 4.2 g/L, 8.9 g/L de MgO precipitante y pH y temperatura iniciales 7.2 y 30°C respectivamente. En estas condiciones los sólidos obtenidos presentan un diagrama de Difracción de Rayos X como el que se observa en la Figura 5.2, cuyos valores correspondientes a la intensidad y ángulo 2θ se encuentran tabulados en la Tabla 5.2. A partir de este difractograma no ha sido posible asignar ninguna de las estructuras cristalinas correspondientes a los carbonatos de magnesio descritos en la base de datos utilizada [3]; en la Figura 5.2. se compara esta estructura con el patrón de señales correspondiente a la estructura descrita con estequiometría $4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 8H_2O$.

Tabla 5.2. Intensidad y ángulo 2θ correspondientes al difractograma representado en la Figura 5.2.

Ángulo 2θ	I/Io
17.180	0.952
25.312	0.285
27.843	0.479
30.801	0.441
32.326	1.000
34.227	0.687
39.745	0.227
49.015	0.363
53.034	0.206

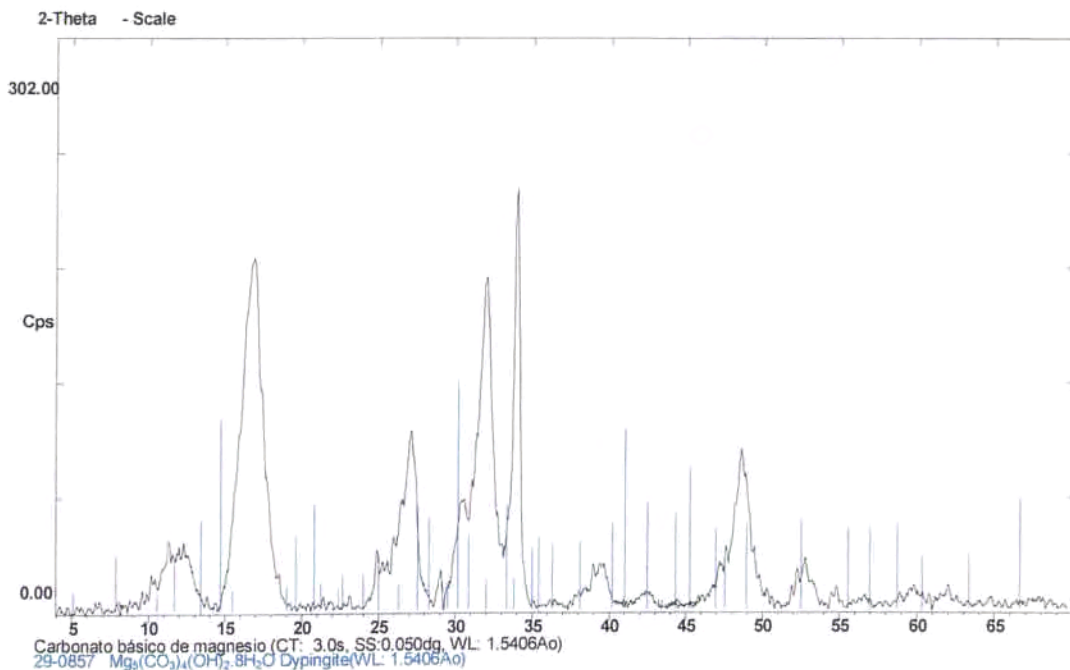


Figura 5.2. Difractograma de polvo cristalino de una muestra de carbonato básico de magnesio. (Mg^{2+} inicial 4.2g/L, MgO precipitante LR 10g/L, temperatura inicial 30°C, pH inicial 7.3). Se indican además las líneas de difracción correspondientes a la ficha de $4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 8H_2O$ más reciente.

Cabe destacar, que en todos los casos en que se ha obtenido un difractograma como el de la figura, se han observado las mismas características en cuanto a amplitud de picos e intensidades relativas.

A partir de los datos termodinámicos sobre la estabilidad de los carbonatos básicos de magnesio, se ha planteado el siguiente experimento: una pulpa del sólido anteriormente descrito se ha mantenido en agitación (500 min^{-1}), y se ha ido aumentando la temperatura de la misma progresivamente. Se han tomado muestras a distintas temperaturas, el sólido filtrado se ha secado a 105°C y analizado por difracción de Rayos X.

Los difractogramas obtenidos se muestran en la Figura 5.3. en la que se puede observar que a medida que ha ido aumentando la temperatura a la cual se mantuvo agitada la suspensión, la estructura obtenida a 30°C se transforma progresivamente en hidromagnesita.

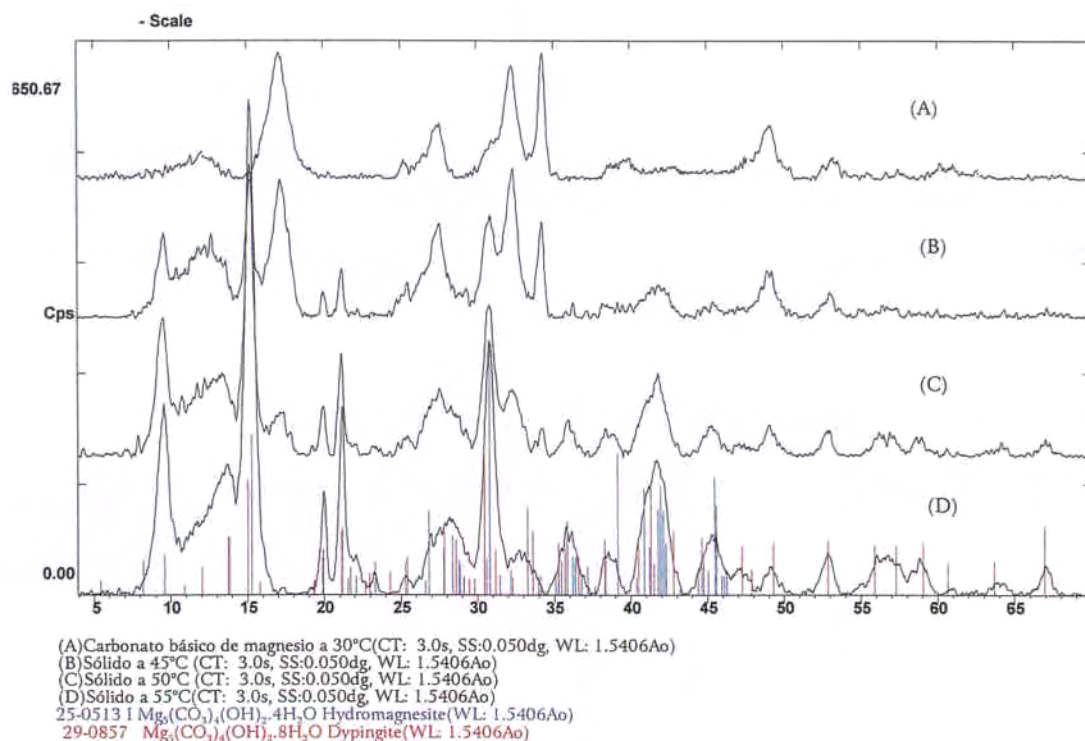


Figura 5.3. Difractogramas de polvo cristalino de los sólidos obtenidos a varias temperaturas. Se indican además las líneas de difracción correspondientes a las fichas de $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Finalmente para evaluar la estabilidad del sólido obtenido al llevar a cabo la reacción a 30°C, se ha procedido a mantener una muestra del mismo en un horno tipo mufla a 230°C durante 6 horas. Mientras que la hidromagnesita es estable a ambas temperaturas, se ha observado que ésta fase no lo es, presentando el difractograma correspondiente a un sólido amorfo tal y como se observa en la Figura 5.4, en la que se observa además que en el difractograma

correspondiente a 230°C (B), se identifican los picos correspondientes a MgO debido a la descomposición parcial del carbonato.

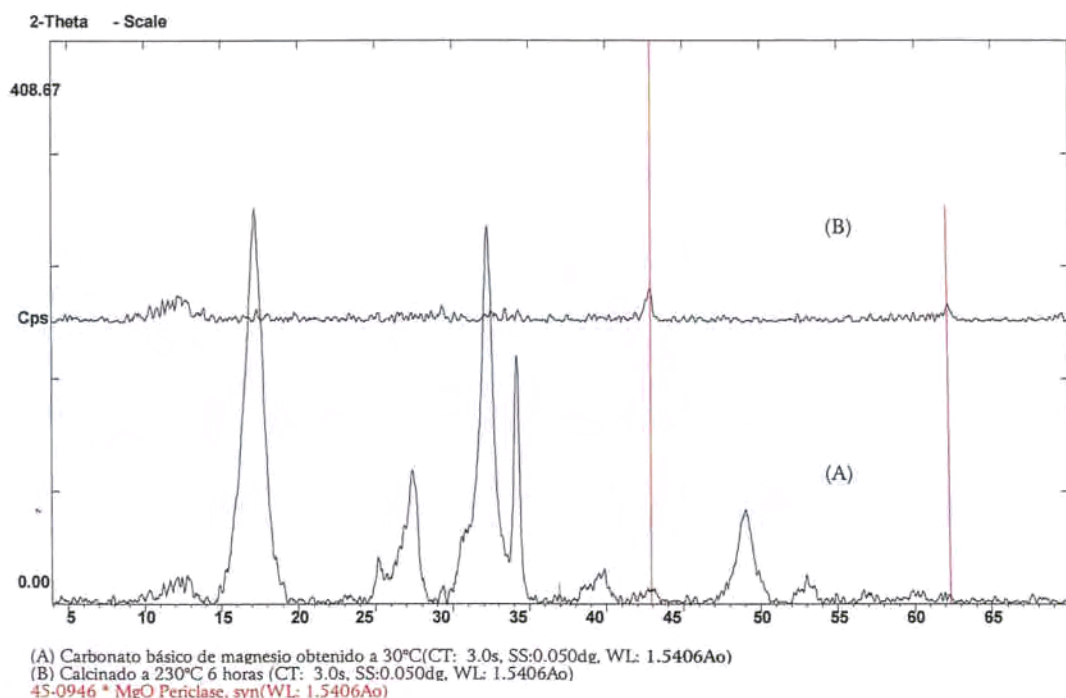


Figura 5.4. Diffractogramas de polvo cristalino del carbonato de magnesio obtenido a 30°C: (A) Secado a 105°C (B) calcinado a 230°C 6 horas.

5.4. Análisis por espectroscopía IR

El espectro de IR de los carbonatos de magnesio naturales ha sido extensamente estudiado como medio de identificación de minerales [4], puesto que tanto la molécula de CO_3^{2-} , como el OH^- y el H_2O presentan señal en el infrarrojo, de forma que los modos normales de vibración, por ejemplo del ion CO_3^{2-} , son

característicos de cada tipo de carbonato. También se ha obtenido el espectro de algunos de los carbonatos de magnesio naturales utilizando espectroscopía Raman, pero no es la técnica más utilizada. Sin profundizar en la interpretación de las señales que se obtienen, se ha utilizado esta técnica para la identificación cualitativa del producto obtenido.

A continuación en la Figuras 5.5 a 5.9, se observan los espectros de IR disponibles de los carbonatos de magnesio naturales, todos ellos obtenidos con pastilla de KBr.

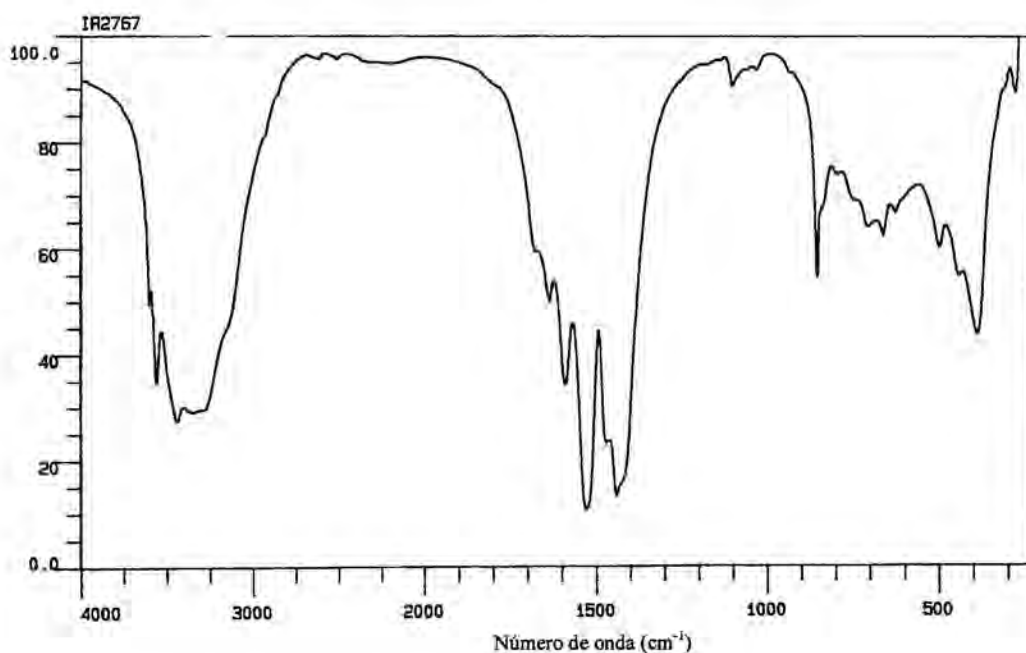


Figura 5.5. Espectro de IR en el que se representa el % de Transmitancia frente al Número de onda ν (cm⁻¹) para la nesquehonita $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [5].

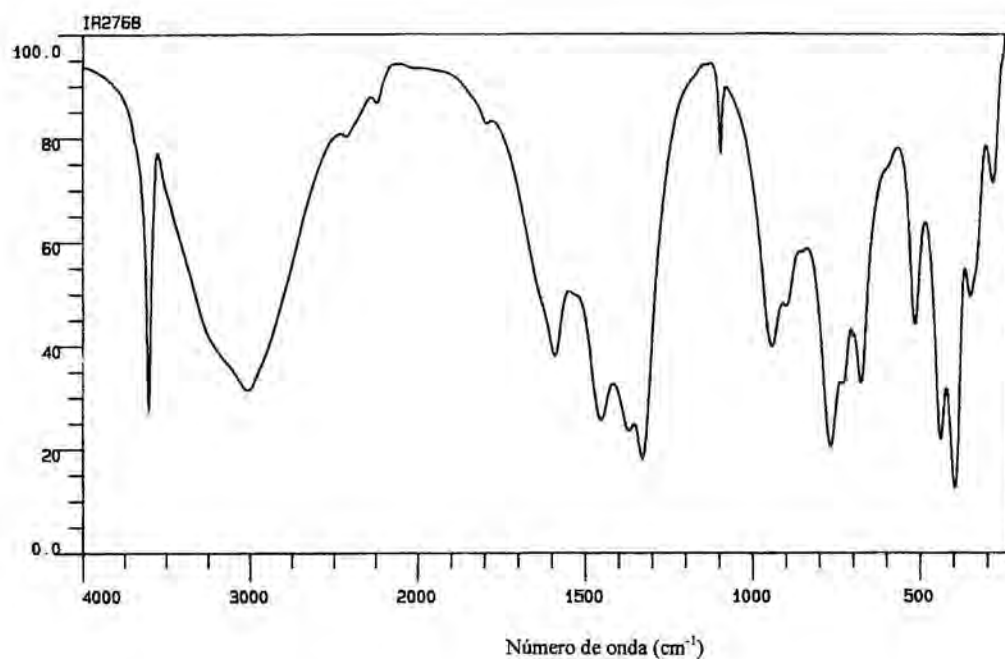


Figura 5.6. Espectro de IR en el que se representa el % de Transmitancia frente al Número de onda ν (cm⁻¹) para la artinita $\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [5].

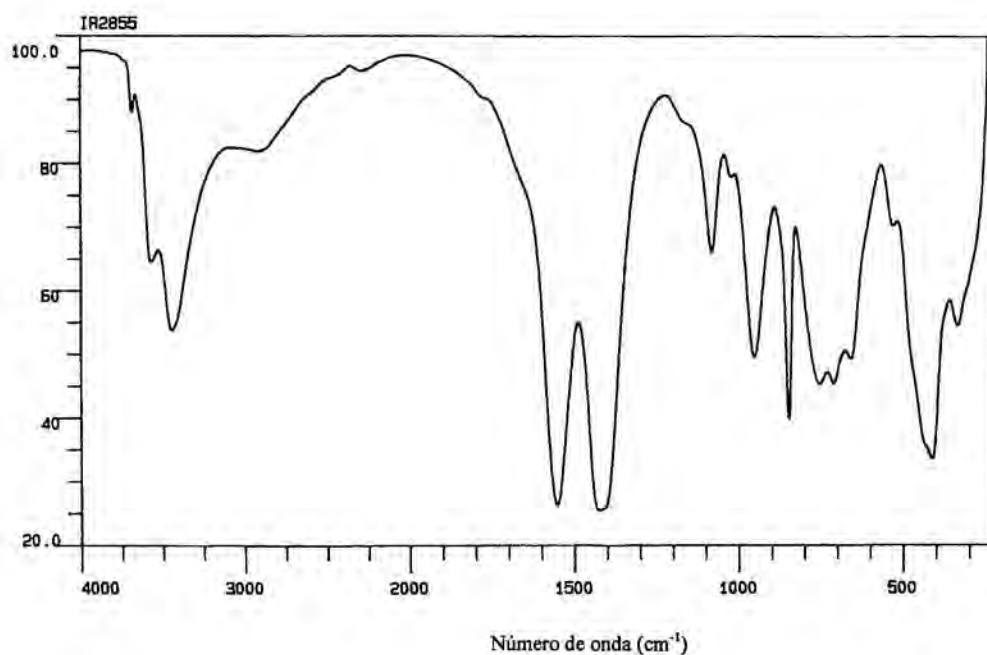


Figura 5.7. Espectro de IR en el que se representa el % de Transmitancia frente al Número de onda ν (cm⁻¹) para la pokrovskita $\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ [5].

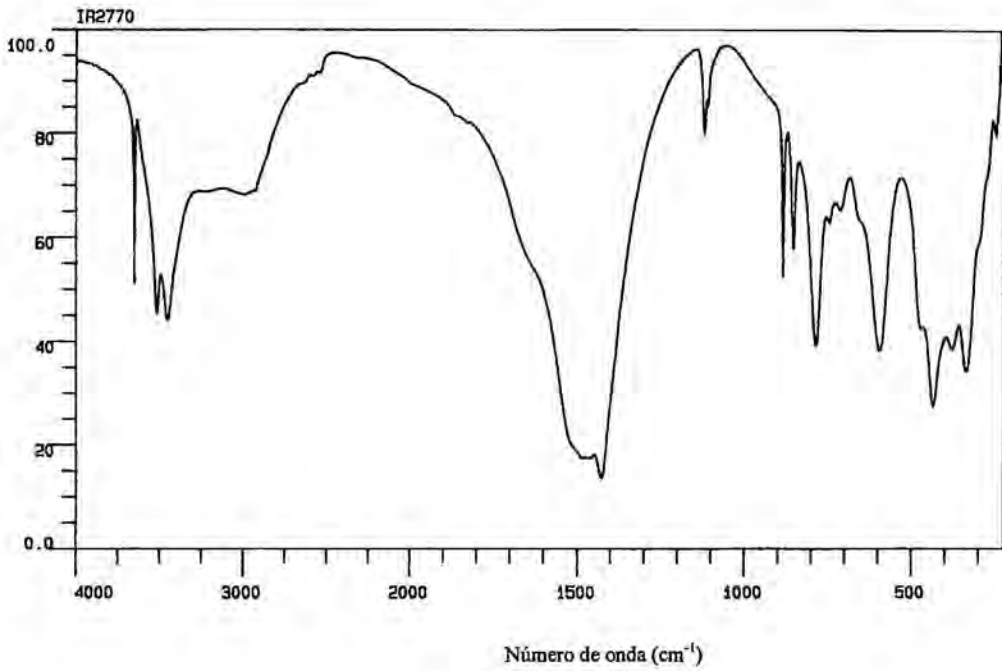


Figura 5.8. Espectro de IR en el que se representa el % de Transmitancia frente al Núm. de onda $\nu(\text{cm}^{-1})$ para la hidromagnesita $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [5].

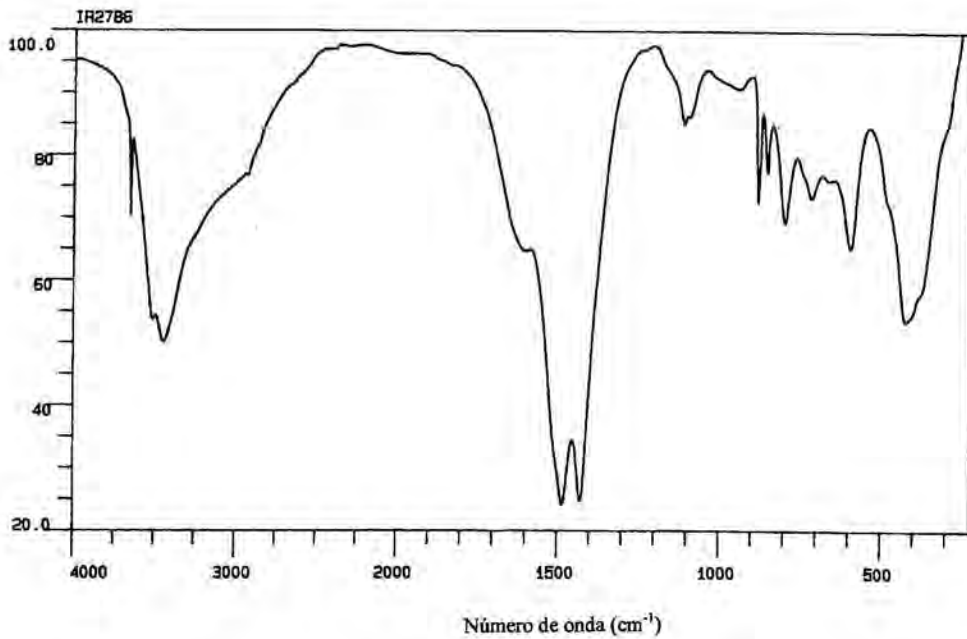


Figura 5.9. Espectro de IR en el que se representa el % de Transmitancia frente al Núm. de onda $\nu(\text{cm}^{-1})$ para la dipinguita $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [5].

A continuación en la Figura 5.10. se observa el espectro de IR obtenido para la muestra de carbonato básico de magnesio que presenta el difractograma de la Figura 5.2.

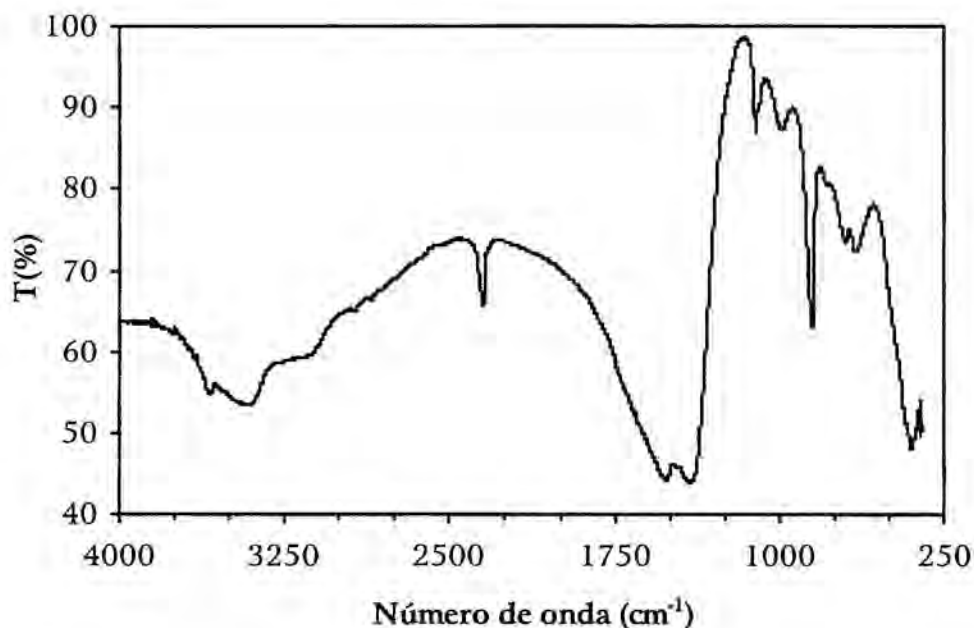


Figura 5.10. Espectro de IR del sólido obtenido con las condiciones experimentales Mg^{2+} inicial 4.2g/L, MgO precipitante LR 10g/L, temperatura inicial 30°C y pH inicial 7.3. (Pastilla de KBr)

Al compararlo con los encontrados en la bibliografía (Figuras 5.5-5.9), se observa que el mismo no se corresponde con ninguno de ellos. Por otro lado, al realizar el análisis de la muestra identificada como hidromagnesita y que presenta el difractograma que se observa en la Figura 5.3. (D), se obtiene un espectro de IR muy similar al correspondiente a la hidromagnesita (Figura 5.8.).

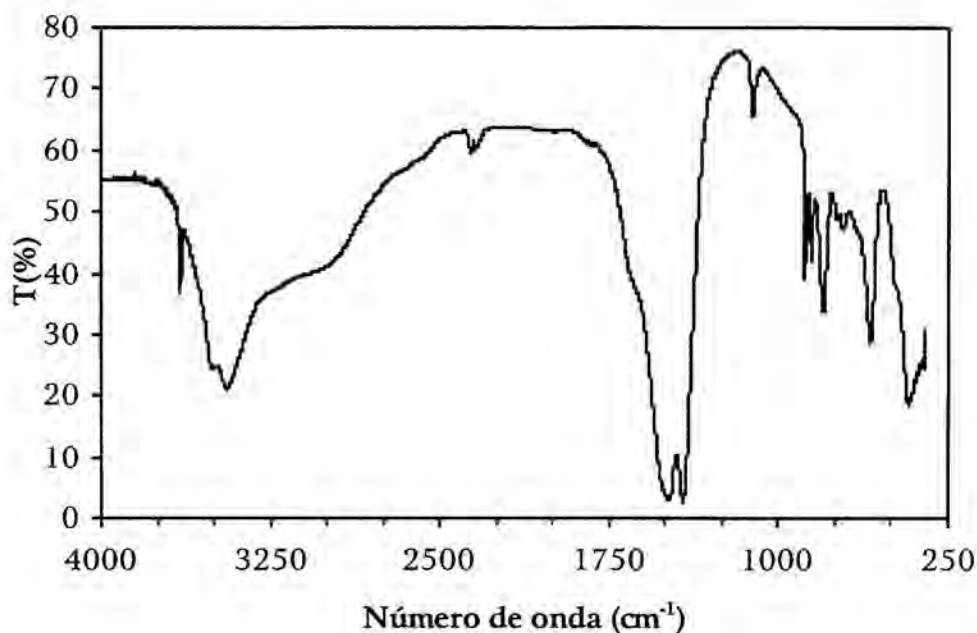


Figura 5.11. Espectro IR de una muestra de hidromagnesita obtenida por precipitación, (Mg^{2+} inicial 4.2g/L, MgO precipitante LR 10g/L, temperatura inicial 30°C y pH inicial 7.3), y un calentamiento posterior de la pulpa a 55°C.

5.5. Análisis elemental

A partir de ésta técnica cromatográfica es posible determinar los elementos C, H, N y S. En este caso en particular se ha utilizado para la determinación de C y H en varias muestras de producto final, secadas todas ellas a 105°C durante 24 horas. Previamente, se ha realizado el análisis de difracción de Rayos X separando las muestras en dos grupos: las que presentan la estructura cristalina que se muestra en la Figura 5.2. y aquellos que presentan un difractograma que se corresponde con el de la hidromagnesita $4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 4H_2O$

mayoritariamente. A partir de los resultados obtenidos se ha calculado el porcentaje de CO_2 y H_2O ; estos resultados se muestran a continuación en la Tabla 5.3.

Tabla 5.3. Resultados del contenido en CO_2 y H_2O realizados por análisis elemental de C y H sobre diversas muestras de carbonato básico de magnesio obtenidas con las condiciones experimentales: Mg^{2+} inicial 4.2g/L, MgO precipitante LR 10g/L, temperatura inicial 30°C y pH inicial 7.3.

Muestras	CBM		Hidromagnesita	
	CO_2 (%)	H_2O (%)	CO_2 (%)	H_2O (%)
1	42.73	18.18		
2			37.75	20.79
3			37.16	20.70
4	38.39	28.27		
5			37.0	21.92
6	41.68	20.04		
7	42.15	19.80		

Como se puede observar a partir de los resultados anteriores, las muestras que presentan un difractograma que se corresponde mayoritariamente con hidromagnesita (Figura 5.3. (D)), presentan un porcentaje de CO_2 y H_2O muy similar al valor teórico que es 37.64% de CO_2 y 19.25% de H_2O . En lo que respecta a las muestras que presentan la estructura cristalina que se observa en la Figura 5.2, se observa que presenta un contenido de CO_2 del orden del 42% y de H_2O del 19%, similar al que se ha determinado por termogravimetría, tal y como se ha descrito en el apartado 5.2.

5.6. Conclusiones

1. La pureza del carbonato básico de magnesio obtenido por precipitación con MgO está determinada por el contenido de impurezas del óxido precipitante y, en menor medida, por el material de partida utilizado para preparar la solución de bicarbonato de magnesio.
2. Se ha identificado un carbonato básico de magnesio con una estructura cristalina diferente de las descritas en la bibliografía. Asimismo, la transformación estructural del mismo en hidromagnesita es factible mediante un aumento de temperatura de una suspensión del sólido hasta 55°C. Este carbonato básico de magnesio presenta un difractograma correspondiente a un sólido amorfo, no cristalino cuando es calentado por encima de 230°C. Su composición aproximada, calculada a partir de los análisis realizados, en particular el análisis termogravimétrico y el análisis elemental de carbono e hidrógeno, da como resultado $0.39\text{MgO} \cdot 0.42\text{CO}_2 \cdot 0.19\text{H}_2\text{O}$.
3. De las técnicas empleadas para el análisis, la difracción de Rayos X es la más efectiva para comprobar la estructura cristalina del producto final, así como verificar que la reacción se ha llevado a cabo con las cantidades adecuadas de agente precipitante, ya que un exceso del mismo es identificado por ésta técnica.

5.7. Bibliografía

1. Choudhary, V.R., Pataskar, S.G., Pandit, MY, Gunjekar, V.G. Thermal analysis of basic magnesium carbonate containing different alkali metal carbonates. *Thermochimica Acta*, 180 (1991), 68-80.
2. Orosco. Ministerio trabalho ind.com., Inst. nacl. tech. 1940
3. Powder Diffraction File, version; Joint Cometee of Powder Diffraction Standars (1998), International Centre for Diffraction Data, Pensylvania, USA.
4. Farmer, VC. *The Infrared Spectra of Minerals*, Mineralogical Society, 1974, 264-267.
5. Jones, CG, Jackson, B. *Infrared Transmission Spectra of Carbonate Minerals*. Chapman & Hall 1993.

CAPÍTULO 6

APLICACIONES Y RESUMEN DE RESULTADOS

6.1. Planta Piloto

A partir de los estudios realizados y que se describen en el presente trabajo, así como otros realizados a partir de subproductos con un alto contenido en magnesio, la empresa Magnesitas Navarras S.A. ha puesto en marcha una planta piloto en la que se están desarrollando con éxito las pruebas para implementar el proceso de fabricación de carbonato básico de magnesio a mayor escala. El material de partida en la etapa de lixiviación es un subproducto, denominado "hidrato", generado en la propia actividad de la empresa. El diseño de la planta piloto permite producir 300 Kg de carbonato básico de magnesio al día. En la Figura 6.1 está representado el diagrama de flujo de la planta piloto en el que se observan las diversas etapas que componen el proceso.

A partir de la información económica de la planta piloto, suministrada por la empresa, se ha realizado una estimación de la viabilidad del proceso a escala piloto. A continuación en la Tabla 6.1 se indican algunos parámetros.

Tabla 6.1. Información económica de la planta piloto

Coste producto final (Ptas./kg.)	125
Coste de secado (Ptas./kg.)	18
Precio de venta (Ptas./kg.)	200
Producción (kg./día)	300
Inversión planta piloto	6.500.000
Amortización planta piloto (días)	380

El coste del producto final incluye los costes de materias primas como son el hidrato y el CO₂, el coste de personal y energético. Cabe destacar respecto al coste del CO₂, que se ha considerado el precio del CO₂ industrial (alrededor de 25 Ptas./kg.). En una primera instancia, sin embargo, este coste se ha visto incrementado debido a la infraestructura que requiere trabajar con caudales tan pequeños como son los de la planta piloto.

En el estado actual de la planta, la última operación que corresponde a la etapa de secado se lleva cabo fuera de la misma, con un coste adicional de 15-18 Ptas./kg., que ha sido tenido en cuenta al calcular la amortización de la planta.

A continuación en las Figuras 6.2-6.4 se observan algunos detalles de la planta piloto.

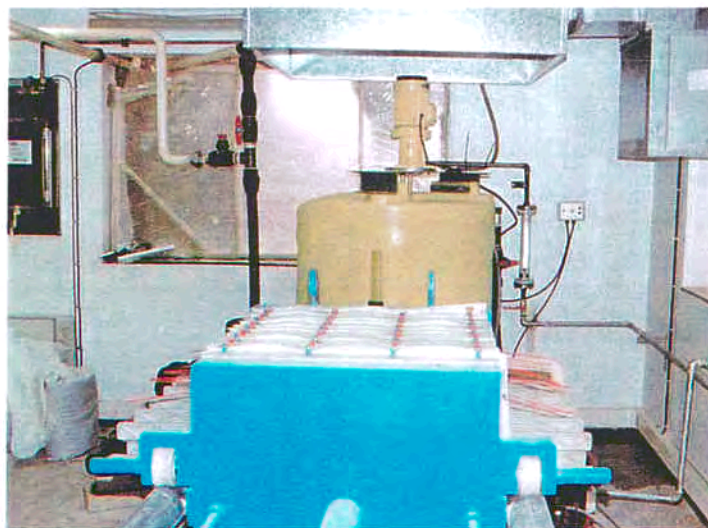


Figura 6.2. Al fondo se observa el reactor de lixiviación con la campana extractora y en primer plano el filtro prensa de la primera etapa.



Figura 6.3. Se observa el reactor de precipitación con el cuadro de mandos a la derecha.

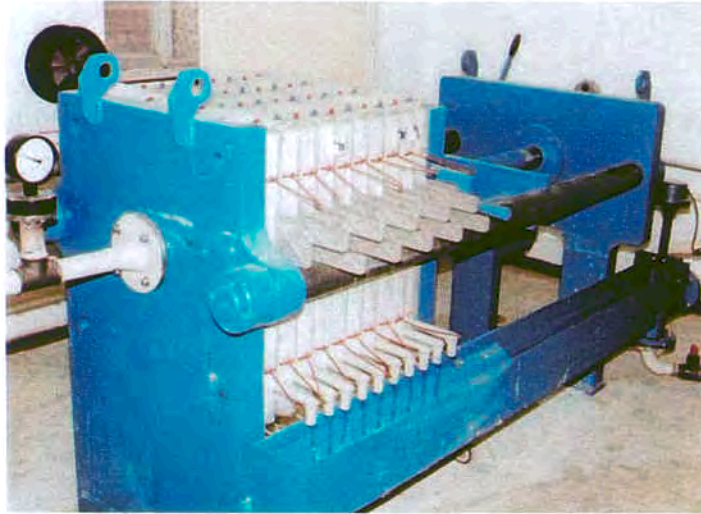


Figura 6.4. Detalle del filtro prensa utilizado.

6.1.1. Utilización de diversas materias primas

Se ha estudiado la posibilidad de utilizar otras materias primas como fuente de óxido de magnesio en la etapa de lixiviación. Se han utilizado para ello varios subproductos que se generan en la propia actividad de la empresa Magnesitas Navarras, con diversos contenidos de MgO.

En el caso de la etapa de precipitación, la utilización de diversas fuentes de MgO como agente precipitante ha sido comentada previamente en el Capítulo 4.

6.1.1.1 Descripción de Resultados

Las condiciones experimentales utilizadas han sido en todos los casos: una relación S/L de 30g/L, un exceso de CO₂, temperatura 25°C, 60 minutos de reacción y velocidad de agitación 1100 min⁻¹. A continuación en la Tabla 6.2 se detallan las diversas materias primas utilizadas junto con el contenido en MgO de las mismas y los resultados obtenidos expresados como conversión de MgO.

Tabla 6.2. Resultados de la lixiviación con diferentes materias primas. (S/L30g/L, un exceso de CO₂, temperatura 25°C, 60 min. de reacción y velocidad de agitación 1100 min⁻¹)

Materia Prima	MgO (%)	Conversión (X_{MgO})
Hidrato (<1mm)	45	0.72
Hidrato (<56µm)	45	0.82
PC	69	0.45
F (g.n.)	85	0.10
E. F.(<150µm)*	37	0.89

*previamente calcinado a 650°C, 6 horas

Se ha llevado a cabo la lixiviación con dos tamaños de partícula del hidrato para evaluar si una molturación previa comporta mejores resultados, y de hecho la diferencia en la conversión no es tan significativa.

Respecto a las otras materias primas, el PC es la denominación para los polvos de ciclón, F es un producto final de la empresa, resultado de la calcinación de

magnesita natural y g.n. hace referencia al tamaño de las partículas tal y como salen del horno. El último material utilizado se corresponde con una muestra de estériles de flotación que ha sido previamente molturada, tamizada por debajo de 150 μm y calcinada a 650°C durante 6 horas en horno tipo mufla.

Las diferencias en el rendimiento para las distintas materias primas utilizadas se deben a varios factores: en primer lugar, a la temperatura de calcinación, lo que explica la disminución del rendimiento a medida que el sólido ha sido sometido a mayor temperatura; tal es el caso del PC ($T > 1000^\circ\text{C}$) comparado con el estéril de flotación E.P. que ha sido calcinado a 650°C. Otro factor a tener en cuenta es el tamaño de las partículas, que explicaría el hecho de que la muestra F (g.n.), con una temperatura de calcinación similar que el P.C. y mayor que el estéril, presente un rendimiento tan bajo puesto, que ha sido utilizada tal y como sale del horno con un tamaño medio superior a 0.5 mm.

Las consideraciones anteriormente expuestas hacen necesario el estudio del hidrato con más detenimiento. El hidrato es el polvo recogido en los ciclones que ha sido atemperado y apilado a la intemperie, lo cual modifica notoriamente su reactividad comparada con la del polvo de ciclón. El mismo presenta un aspecto como el que se observa a continuación en la Figura 6.5.



Figura 6.5. Muestra de hidrato secado a 105°C y tamizado por debajo de 1mm.

En el análisis por Difracción de Rayos X se identifica $Mg(OH)_2$ como fase mayoritaria, además de magnesita, MgO , dolomita, SiO_2 y $CaCO_3$, este último formado como consecuencia de la carbonatación del CaO contenido en el PC, tal y como se observa a continuación en la Figura 6.6. A partir de estos resultados puede decirse que el hidrato es más reactivo que el PC debido a que el óxido de magnesio se encuentra formando $Mg(OH)_2$ y el calcio se encuentra carbonatado. Por otro lado, este proceso de "maduración" provoca un apelmazamiento de las partículas de hidrato, que hace necesaria una trituración previa antes de la lixiviación.

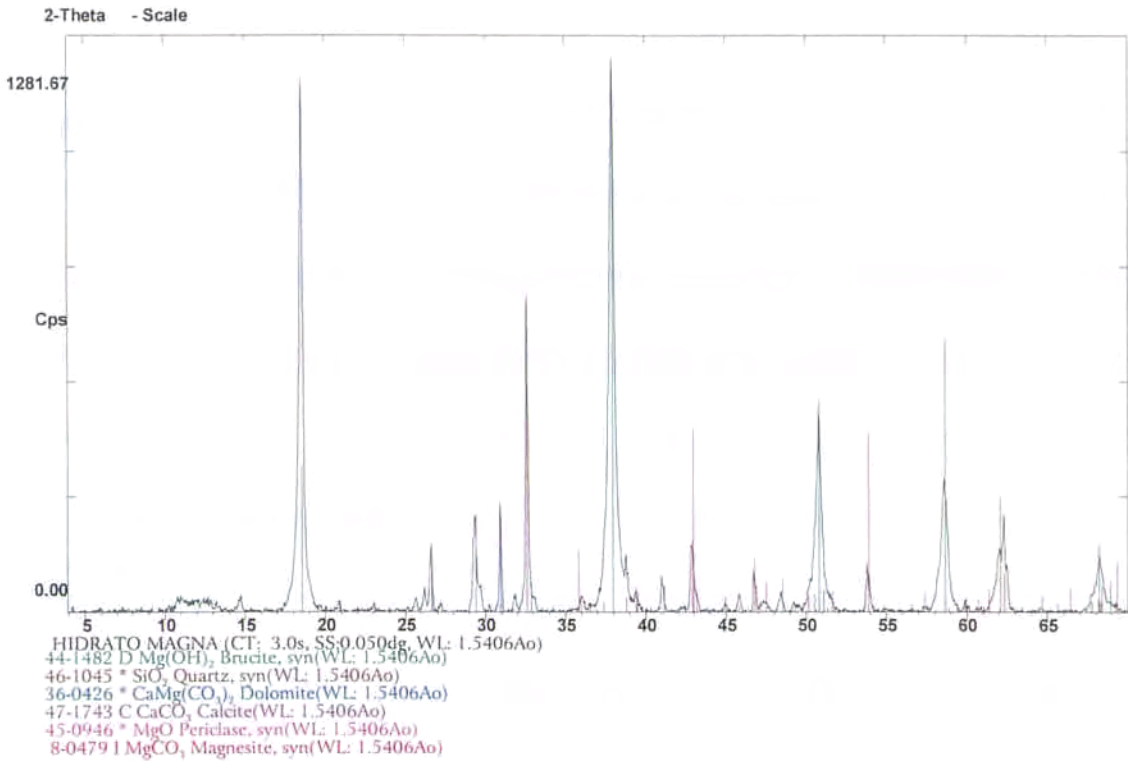


Figura 6.6. Difractograma de polvo cristalino de hidrato molturado.

A partir de los resultados anteriores, y conjuntamente con la empresa, se ha considerado el hidrato como el material de partida adecuado para comenzar las pruebas en la planta piloto.

6.2. Aplicaciones

Actualmente el consumo de carbonato básico de magnesio obtenido por síntesis es de dos tipos: en forma de carbonato, o como fuente de óxido de magnesio de elevada pureza, por calcinación del carbonato de magnesio.

6.2.1. Carbonato básico de magnesio

El carbonato básico de magnesio con aplicaciones en la industria farmacéutica, por ejemplo en la fabricación de dentífricos o laxantes, ha de cumplir los requisitos establecidos en la farmacopea. A modo de ejemplo se han tabulado a continuación en la Tabla 6.3. cuales son estos requisitos en la Farmacopea Europea.

La utilización del carbonato básico de magnesio como aditivo o carga inorgánica está siendo cada vez más extendida en industrias tan diferentes como la del papel en sustitución del TiO_2 , en la fabricación de pigmentos o en la industria de polímeros como ignífugantes o retardadores de llama.

Tabla 6.3. Requisitos de la Farmacopea Europea para el carbonato básico de magnesio de calidad farmacéutica. (1994)

	Análisis
MgO sobre producto seco(%)	40-45
CaO (%)	<1.05
Fe (mg/kg.)	<400
Metales pesados (mg/kg.)	<20
As (mg/kg.)	<2
SO ₄ (%)	<0.3
Cl (%)	<0.07
Insoluble H ₂ O (%)	<1.00
Insoluble ácido acético (%)	<0.05

6.2.2. Fuente de óxido de magnesio

El proceso descrito es una forma de obtener óxido de magnesio de elevada pureza. Partiendo de óxido de magnesio con un contenido del mismo mayor del 95%, es un método de purificación que permite obtener MgO del 99%, con estas características tiene gran importancia su aplicación en catálisis, etc. Una aplicación muy interesante del mismo es la que está realizando en el Instituto de Ciencia de Materiales del Consejo Superior de Investigaciones Científicas en el área de superconductores. El MgO de elevada pureza se utiliza en forma de precipitados o inclusiones dentro de la matriz superconductora para mejorar las propiedades magnéticas y de transporte. Finamente dividido, reacciona con la fase superconductora y actúa como dopante; provocando por un lado que disminuya la temperatura crítica de transición entre el estado normal a superconductor. Por otro lado, provoca que el intervalo el que sucede dicha transición sea más estrecho lo que favorece la reversibilidad de la transición de estado superconductor a normal. Por último se utiliza para la obtención de monocristales y de recubrimientos de MgO en diversos sustratos.

6.2.3. Solución de bicarbonato de magnesio

La solución de bicarbonato de magnesio obtenida en la etapa de lixiviación con CO_2 es un producto intermedio, ya que es un precursor de sales de magnesio de elevada pureza, aparte del carbonato básico. Un ejemplo de ello son los ensayos realizados para la precipitación de $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, que se obtiene por adición de H_3PO_4 a la solución de $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$. En la Figura 6.7. se observa el difractograma del producto obtenido.

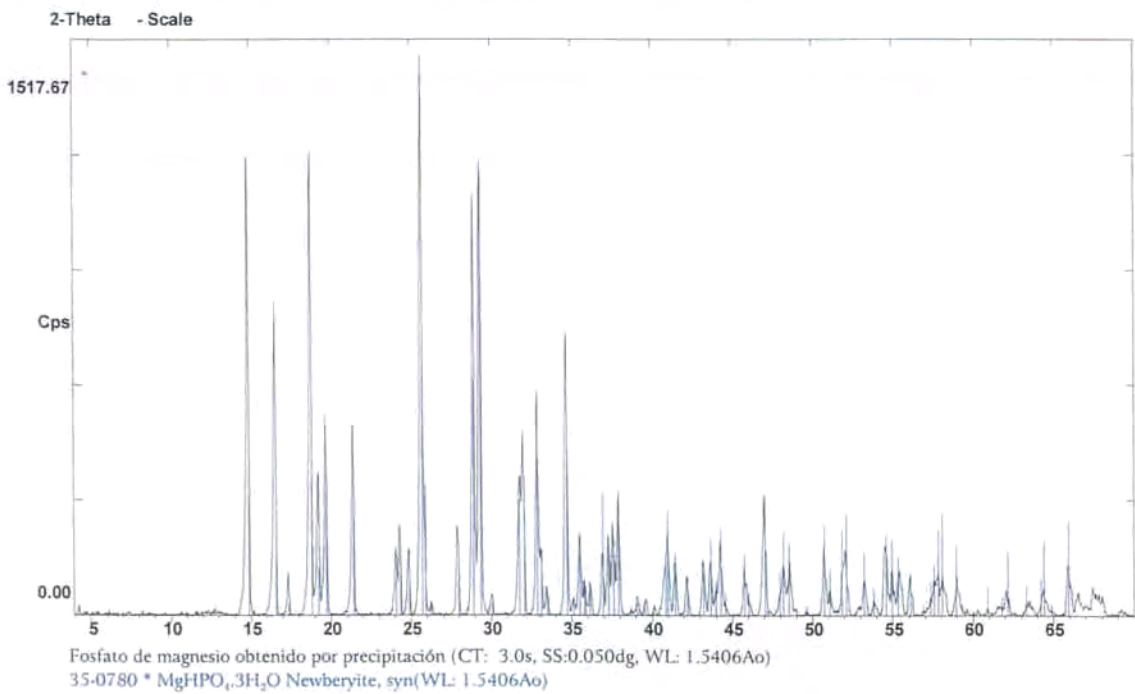


Figura 6.7. Difractograma de polvo cristalino del fosfato de magnesio obtenido por precipitación con H_3PO_4 adicionado a una solución de $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, obtenida por lixiviación de hidrato.

6.3. Resumen de conclusiones

1. El procedimiento para la obtención de carbonato básico de magnesio se verifica en dos grandes etapas: la lixiviación con anhídrido carbónico de una pulpa que contiene MgO, y la precipitación del producto utilizando la solución de bicarbonato de magnesio de la etapa anterior y MgO como agente precipitante.
2. En la carbonatación de una suspensión de MgO se forma una solución de bicarbonato de magnesio y, según las condiciones experimentales, carbonato de magnesio precipitado. En ausencia de precipitado, el proceso de carbonatación cumple el modelo cinético para control químico, representado por la ecuación $1-(1-X_{\text{MgO}})^{1/3}$ frente al tiempo. La energía de activación calculada a partir de la constante experimental de velocidad tiene un valor de 29.1 kJ/mol.
3. En el mecanismo planteado para la carbonatación de suspensiones de MgO, se propone como etapa controlante de la velocidad, la reacción de disolución de carbonato de magnesio formado en la superficie de las partículas con CO_2 , para dar $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$. En condiciones difusivas se favorece la precipitación de carbonato de magnesio y ésta ocurre simultáneamente con la formación de $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$.

4. El método descrito es válido para la obtención de soluciones de bicarbonato de magnesio y podría ser utilizado para obtener carbonato de magnesio si la pureza del óxido de magnesio lo justifica.
5. La formación de carbonato básico de magnesio se verifica al adicionar MgO a una solución de bicarbonato de magnesio de forma que la relación $[\text{MgO}_{\text{adicionado}}/\text{Mg}^{2+}\text{inicial}]$ (g/L) no exceda el valor de 2.5, y manteniendo la suspensión continuamente agitada. La reactividad del óxido de magnesio utilizado tiene un papel primordial en la cinética de la reacción.
6. El proceso estudiado cumple el modelo cinético para control difusivo representado por la ecuación $1-2/3X-(1-X)^{2/3}$ frente al tiempo; se ha observado un período de inducción en el que la aplicación del modelo no es lineal para temperaturas menores de 30°C. A partir del diagrama de Arrhenius se ha observado que existe una transición de un proceso por control difusivo hacia uno químico o mixto. Calculando la energía de activación para una temperatura dada, se tiene por ejemplo que para valores de temperatura de 40°, 30° y 6°C la energía de activación es 16.45, 23.66 y 42.93 kJ/mol respectivamente.
7. En el mecanismo sugerido se describen dos etapas; la primera de ellas en la que no se observa presencia de precipitado, y que se corresponde con el

período de inducción. Se propone la difusión de los iones OH^- a través de la capa de Nernst como el paso controlante. En la segunda etapa se verifica la precipitación de carbonato básico de magnesio. Esta puede tener lugar a su vez por dos mecanismos diferenciados: a partir del seno de la solución o bien en la superficie de las partículas de óxido de magnesio, estando ésta limitada por la difusión tanto de los iones HCO_3^- , desde el seno de la solución, como por la difusión de los hidroxilos formados a través de la capa de Nernst. La formación de carbonato básico de magnesio en la superficie de las partículas se ha observado utilizando microscopía electrónica de barrido (SEM).

8. Los rendimientos del orden del 90%, así como las posibilidades de aumentar la velocidad de reacción, permiten afirmar que el método descrito es válido para la obtención de carbonato básico de magnesio a partir de compuestos de baja ley de magnesio. La pureza de éste último dependerá del óxido de magnesio empleado para precipitar y de la materia prima utilizada.

OTRA BIBLIOGRAFÍA CONSULTADA

1. Levine, I.N. Fisicoquímica. McGraw-Hill México 1987
2. Boudart, M. Cinética de procesos químicos. Editorial Alhambra, Madrid 1974.
3. Levenspiel, O. El omnilibro de los reactores químicos. Editorial Reverté, S.A. Barcelona, 1986
4. Perry, R., Green, D. Perry's Chemical Engineers' Handbook. Sixth Edition. McGraw-Hill, 1984.
5. Espiell, F. Apuntes de Metalurgia Extractiva 1986.
6. Petersen, E.E. Reaction of porous solids. A. I. Ch. E. Journal (1957) Vol 3(4) 443-448.
7. Smithson, G.L., Bakhshi, N.N. The kinetics and mechanism of the hydration of magnesium oxide in a batch reactor. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 1969, Vol 47, 508-513.
8. Liu, Z., Dreybrodt, W. Dissolution kinetics of calcium carbonate minerals in H₂O-CO₂ solutions in turbulent flow: The role of the diffusion boundary layer and the slow reaction $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1997, Vol.61, 14 2879-2889.
9. Athanasakis, L., Loi, D. Caustic magnesia in environmental control technology. Green Markets for Minerals, 1994, 30-33.

10. Coope, B. Magnesia Markets Fit for optimist. *Industrial Minerals*, 1989, pp. 45-57.
11. Babcan, J., Iro, S., Sevc, J. Kinetics of exsolution and transformation of Ca Mg carbonates from aqueous solutions at 5 to 100°C. *Miner. Slovaca*, 1996, 28(4), 288-294.
12. Pokrovsky, O.S. Precipitation of calcium and magnesium carbonates from homogeneous solutions. *J. Crystal Growth*, 1998, 186 pp 233-239.
13. Hurst, H.J. The thermal decomposition of magnesite in nitrogen. *Thermochimica Acta*, 189 (1991), 91-96.
14. Ballhorn, R., Franke, W. Production of crystalline magnesium hydroxide from magnesia-rich wastes. EP 791559 A1 1997.
15. Padeste, C. Oswald, H.R., Reller, A. The thermal behaviour of pure and nickel-doped hydromagnesite in different atmospheres. *Mat.Res.Bull.*, Vol26, 1991, 1263-1268.
16. Choudhary, V.R., Pataskar, S.G., Zope, G.B. Chaudhari, P.N. Surface properties of magnesium oxide obtained from basic magnesium carbonate: influence of preparation conditions of magnesium carbonate. *J.Chem. Tech. Biotechnol.* Vol. 64, 1995, pp. 407-413.