

G. Lesino* y L. Saravia*

INENCO#, Universidad Nacional de Salta
Buenos Aires 177 - 4400 Salta

RESUMEN

En el presente trabajo se exploran las posibilidades de uso de las pozas solares en minería, identificando sus ventajas desde el punto de vista económico y los aspectos técnicos a enfatizar para conseguir un funcionamiento exitoso. Se realiza un breve resumen de los procesos hidrometalúrgicos y de producción de sales, desde el punto de vista de la posible aplicación de las pozas solares. Ellas pueden utilizarse provechosamente en estos procesos, no sólo como fuente de energía sino como recipientes mantenidos a temperatura prácticamente constante, en los que pueden realizarse diferentes operaciones físicas y/o químicas. Se describen aplicaciones a la producción de sulfato de sodio, ácido bórico, cobre, cloruro de potasio y borato de sodio.

INTRODUCCION

Muchos procesos utilizados en el tratamiento de minerales, como la cristalización fraccionada y la lixiviación se prestan al aprovechamiento de la energía solar. Dichos procesos constituyen una parte importantes de los procesos químicos empleados en la purificación y concentración de sales y metales a partir de minerales o salmueras. Las pozas solares que ya se han utilizado para la producción de calor y electricidad (1), muestran ventajas potenciales en aplicaciones mineras. Proveen no sólo de energía térmica a precios competitivos sino que pueden incorporarse como parte del proceso, sustituyendo equipos convencionales. Ello resulta en menores costos del producto final debido a gastos de inversión y de funcionamiento más bajos.

Hasta el presente, la aplicación de pozas solares a la minería se ha realizado en la producción de sulfato de sodio (2, 3, 4). Se ha propuesto para la producción de ácido bórico (5,6) y de cloruro de potasio (8), y en la inyección de soluciones calientes en Searles Lake, EE.UU, (7). Se han emitido dos patentes en los Estados Unidos sobre el uso de pozas para disolución y precipitación de sales y anhidración, aunque no se han documentado proyectos de demostración a este respecto (9,10).

* Investigador del CONICET

Instituto CONICET-Universidad Nacional de Salta

El objetivo del presente trabajo es descubrir las diferentes posibilidades del uso de pozas solares en la industria minera, identificando sus ventajas desde el punto de vista económico y los aspectos técnicos de relevancia para un funcionamiento adecuado.

En las secciones siguientes se describen procesos en que se pueden usar pozas solares y se explicitan ejemplos de aplicaciones específicas.

PROCESOS HIDROMETALURGICOS Y DE PRODUCCION DE SALES.

La hidrometalurgia es un desarrollo relativamente reciente comparado con la pirometalurgia, proceso clásico en el procesamiento de minerales para la recuperación de metales. Para el procesamiento de minerales se emplea agua y soluciones acuosas en lugar de métodos de altas temperaturas (11,12, 13).

El uso de soluciones acuosas en la industria de producción de sales es muy común y muchos de los procesos usados son comunes a la hidrometalurgia.

Existen tres procesos en hidrometalurgia y producción de sales en los cuales hay posibilidad de aplicación de las pozas solares :

a) Lixiviación de minerales.

La lixiviación siempre se realiza usando soluciones acuosas. La solubilidad del mineral empleado o de sus compuestos existentes en el material lixiviado es suficiente para obtener concentraciones aceptables del producto o sal deseado en la solución. Hay diferentes tipos de lixiviación:

- i. Disolución simple en agua.
Muchas sales como el Na_2SO_4 , KCl , Cu SO_4 , etc. tienen una alta solubilidad en agua y se usa esta propiedad para separarlas del resto del mineral tratado. En muchos casos, la solubilidad aumenta con la temperatura por lo que el uso de pozas puede acelerar y mejorar el proceso de lixiviación.
- ii. Reacciones químicas en la lixiviación.
Los óxidos e hidróxidos de metales básicos son prácticamente insolubles en agua. En este caso se pueden usar ácidos o álcalis para la lixiviación. Las velocidades de reacción pueden incrementarse aumentando la temperatura. Es posible obtener el proceso en el fondo de una poza, calefaccionada con energía solar.
- iii. Lixiviación microbiológica.
Hay casos en que la lixiviación se produce con la intervención de microorganismos. Existen procesos para la producción de cobre y uranio en los que se usa el *Thiobacillus ferrooxidans* requiere CO_2 y obtiene la energía de la oxidación del hierro y sulfuros. Se desarrolla en

medio ácido y para obtener máxima eficiencia se recomienda trabajar alrededor de los 35°C. Las pozas podrían proveer condiciones adecuadas para esta aplicación.

b) Separación de sólido-líquido.

Cuando las soluciones de lixiviación contienen considerable cantidad de ganga sólida, se debe realizar un proceso de separación sólido-líquido para obtener un licor claro adecuado para precipitación o, extracción por solventes, etc.

Con este propósito se realizan procesos de decantación y filtrado. A veces dichas operaciones deben ser realizadas a temperaturas superiores a la ambiente para evitar cristalización, taponamiento de tubos etc. y se requieren recipientes o tanques aislados térmicamente.

Los grandes volúmenes involucrados en las pozas requieren tiempos de calentamiento de días por lo que el tiempo de residencia de las soluciones en el sistema es grande y permite la decantación de los sólidos a temperatura controlada.

c) Recuperación a partir de soluciones.

La recuperación del metal o la sal deseada a partir de la solución puede ser realizada de diferentes maneras una vez que se ha lixiviado. Puede haber cristalización, cementación, electrólisis, aleación. Las dos primeras se relacionan directamente con aplicaciones propuestas.

EL USO DE POZAS SOLARES EN EL PROCESAMIENTO DE MINERALES.

En las pozas solares pueden realizarse adecuadamente muchos de los procesos descritos en la sección anterior, empleándose no sólo como fuente de energía sino como un recipiente de gran capacidad mantenido a temperatura aproximadamente constante. En esta sección se describen las diferentes posibilidades, haciéndose énfasis en sus ventajas e inconvenientes.

a) Calentamiento indirecto.

Las pozas pueden ser fuentes de energía térmica como se esquematiza en la fig. 1. La solución caliente de la poza se circula a través de un intercambiador de calor. Esta es la propuesta de aplicación más frecuente para uso industrial y en agricultura, tales como calefacción de invernáculos, destilación de agua, etc. La principal ventaja de este sistema es la independencia entre la poza y el proceso. La solución de la poza puede ser elegida sin ninguna restricción impuesta por el proceso.

La principal desventaja la constituye su costo. Los intercambiadores de calor son caros ya que deben resistir la corrosión y tener áreas grandes de intercambio debido a las diferencias de temperatura generalmente bajas. Introducen un

nuevo ítem en la inversión inicial y el mantenimiento.

b) Calentamiento directo de la solución del proceso.

La poza se usa para calentar directamente la solución del proceso. Se circula directamente a través del fondo de la poza, como se muestra en la Fig. 2. El costo se reduce con respecto al caso a) ya que no es necesario el intercambiador de calor.

La solución en proceso debe ser usada para construir el gradiente y constituir la capa convectiva inferior. Esta restricción implica que debe cumplir las siguientes condiciones:

- i) densidad suficientemente alta como para asegurar la estabilidad del gradiente.
- ii) claridad apropiada para obtener una eficiencia térmica razonable.
- iii) baja difusividad másica para evitar excesivo transporte de soluto hacia la superficie.

c) La poza como tanque de disolución.

La poza se usa para la disolución de un producto contenido en un mineral que se coloca directamente en el fondo de la poza, como se muestra en la fig. 3.

El mineral se coloca inicialmente en el fondo y luego se construye el gradiente sobre él, a temperatura ambiente, incorporando parte del producto hasta que se obtiene la concentración deseada en el fondo. Cuando la poza se calienta, la disolución continúa y la densidad de la capa convectiva inferior aumenta hasta que se obtiene una solución de la concentración adecuada para la extracción. A partir de ese momento se extrae, bombeándola, a otros recipientes para la recuperación del producto final. Los insolubles presentes en el mineral, como arcillas, piedras, etc. decantan en el fondo. Un bombeo cuidadoso permite obtener una solución muy clara. Posteriormente parte de la solución puede tener que reciclarse, volviendo a la poza a temperatura más baja. La inyección debe hacerse de manera tal que no perturbe el gradiente. El proceso continúa hasta que se ha agotado la extracción. Se puede agregar nuevo mineral en el fondo pero el proceso termina cuando se hace necesario evacuar los barros acumulados y limpiar el fondo de la poza. Puede ser necesario realizar purgas de la solución circulante para disminuir la concentración de solutos no deseados y adicionar agua si ésta se consume en el proceso de extracción del producto final (sales hidratadas, etc.). La operación descrita permite ahorros significativos en la inversión inicial. No se necesita tanque para la disolución, se reduce drásticamente el tamaño de las bombas y se elimina la caldera. La poza actúa también como decantador y filtro, pudiendo eliminarse o por lo menos disminuirse estos equipos. Los costos operacionales de electricidad, combustible y mano de obra también disminuyen.

El presente proceso es posible si se satisfacen las siguientes condiciones:

- i) la concentración de producto en el mineral es suficientemente alta como para evitar la acumulación de grandes cantidades de materiales en el fondo y el uso de energía en el calentamiento de dicho material.
- ii) el producto a extraer debe tener una solubilidad que aumenta con la temperatura.
- iii) la densidad y claridad de la solución deben permitir el establecimiento inicial de las distintas capas.

Aunque se ha puesto énfasis en lo anterior en la disolución del mineral, una operación similar puede ser usada cuando la recuperación se realiza por precipitación o cambio de fase.

d) La poza como reactor químico.

La presente aplicación se refiere a la lixiviación química. La poza se usa como reactor donde el mineral colocado en el fondo es atacado con un reactivo, ácido o base, a la temperatura de la poza, como se muestra en la fig. 4

El producto final se obtiene por reacción del mineral con el ácido o la base y queda disuelto en la capa inferior de la poza, aumentando su densidad. La solución caliente es bombeada a otro recipiente para recuperación del producto. La solución restante es retornada, a más baja temperatura, al fondo de la poza y mezclada allí. Debe agregarse además el reactivo consumido. En este caso los compuestos que están disueltos en la capa convectiva inferior son el producto y el reactivo.

El gradiente puede construirse inicialmente de cualquiera de los dos, según sus propiedades. En algunos casos la densidad de la solución del producto no es suficientemente como para construir un gradiente dinámicamente estable y la poza se construye directamente con el reactivo lixivador.

Por ejemplo, en el caso del ácido bórico, la solución saturada del mismo tiene una densidad de 1100 Kg/m³ a 80 C que es insuficiente para la estabilidad. El ácido sulfúrico puro tiene una densidad de 1980 Kg/m³. Por ello se propone formar el gradiente con ácido sulfúrico, fijándose una concentración en el fondo de 15 a 20 %, suficiente para que se produzca la reacción con el mineral. Al continuar el proceso de agregan el ácido sulfúrico y el agua consumidos en la reacción.

Las concentraciones y temperaturas de funcionamiento deben elegirse de manera de optimizar la eficiencia de conversión. Esta forma de operación también implica ahorros sustanciales en los costos de inversión y operacionales, como en el caso anterior.

EJEMPLOS

Se describen en detalle algunos procesos de la industria minera, posibles aplicaciones de los conceptos anteriores.

Sulfato de sodio.

En el NOA existen vastas salinas que contienen sulfato de sodio. La composición típica del mineral es 85 % de sulfato de sodio decahidratado, 8% de cloruro de sodio y 7% de arcillas insolubles. La purificación del sulfato para separarlo del cloruro se realiza por cristalización fraccionada, pues su solubilidad aumenta fuertemente con la temperatura, mientras que la del cloruro de sodio se mantiene prácticamente constante.

La fig.5 muestra un diagrama de flujo de la planta. En el proceso convencional el mineral se disuelve en tanques. La solución es calentada hasta 40-50 C con vapor vivo producido por la caldera. Los insolubles decantan en un decantador aislado térmicamente y se filtra en un filtro prensa. El sulfato se obtiene cristalizando en cristalizadores colocados al aire libre, aprovechando las bajas temperaturas nocturnas.

Esta lixiviación puede realizarse directamente en una poza solar. Se deposita una capa de mineral en el fondo, se cubre con agua y se forma la solución a temperatura ambiente por mezclado mecánico (bombeo). Esa solución se usa para formar el gradiente. La radiación solar calienta el fondo de la poza y cuando se sobrepasan los 32,4 C el sulfato decahidratado cambia de fase, produciendo una solución saturada más sulfato anhidro. La solución es cuidadosamente bombeada a los cristalizadores para impedir el arrastre de los insolubles que han decantado en el fondo de la poza.

La fig.6 muestra un diagrama de flujo de la planta. La caldera, el decantador aislado y el filtro prensa ya no son más necesarios porque el calentamiento y decantación se producen en la poza. En 1980 se instaló una pequeña planta industrial con un área de poza de 4000 m², que ha estado produciendo hasta el presente, con buenos resultados económicos. El costo del producto es más bajo debido a las menores inversiones iniciales y a más bajos gastos de operación debido a las reducciones de combustible, energía eléctrica y mano de obra (2,3,4).

Este es un ejemplo de poza solar usada como tanque caliente para lixiviación con cambio de fase.

Cloruro de potasio

El potasio es uno de los elementos más abundantes en la corteza terrestre. Aproximadamente el 98% de la producción comercial proviene de la refinación de minerales y tratamiento de salmueras, bajo la forma de cloruro de potasio. Se usa principalmente en la agricultura. La selección del método de obtención empleado depende de las características físicas del

mineral. Se puede moler el mineral y separar físicamente por flotación, pero hay minerales de cristales muy finos o con mucha arcilla con los que dicho tratamiento no es posible. En esos casos se recurre a la cristalización fraccionada, la que en general se trata de evitar debido al alto consumo energético. La fig. 7 muestra el diagrama de flujo del proceso. Las etapas esenciales son:

- i) calentamiento de la solución a recircular en el proceso, proveniente de la cristalización del cloruro de potasio, de 30 C a 100 C.
- ii) mezcla de la solución caliente con mineral para saturarla de cloruro de potasio.
- iii) eliminación del cloruro de sodio que precipita en el proceso anterior.
- iv) enfriamiento a 30 C para recrystalizar el cloruro de potasio.
- v) separación de los cristales de la solución enfriada, retornándose a i).

En este proceso se aplican las propiedades del sistema ternario KCl-NaCl-H₂O para separar el cloruro de sodio directamente de la solución caliente, sin pérdida de cloruro de potasio.

La poza solar puede incorporarse directamente en reemplazo de los calentadores, trabajando a más baja temperatura, puesto que la densidad de la solución de retorno a 30 C, 1230 kg/m³, es suficiente para establecer el gradiente. Este es un ejemplo de calentamiento directo.

Una segunda posibilidad es realizar la disolución del mineral directamente. En este caso se lo debe colocar en el fondo e incorporar la solución de retorno en la capa convectiva inferior sin calentamiento previo. Los cristales de cloruro de sodio quedarán en el fondo de la poza y deberán ser eliminados periódicamente junto con la ganga despojada del potasio. Se necesita profundizar el estudio de la dinámica de la disolución del cloruro de potasio para garantizar un funcionamiento adecuado. Se ha propuesto este método para la obtención de la sal mencionada a partir de silvinita, en España (8). Este es un ejemplo de poza usada como recipiente para realizar soluciones.

Una pequeña parte de la producción mundial, 3%, se produce mediante el uso de energía solar en lugares donde la radiación es alta como en Israel. Las salmueras se bombean a estanques de evaporación para su concentración y precipitación de las sales bajo condiciones controladas. Se ha presentado una patente (10) para el mejoramiento de este proceso usando pozas solares.

Cobre

En la actualidad se está desarrollando, en la Universidad del Norte, de Antofagasta, Chile, un proyecto, parcialmente financiado por PNUD (Programa de Naciones Unidas para el Desarrollo) y SONAMI, sobre aplicaciones de las pozas solares a la producción de cobre. SONAMI es una institución fundada en 1983 e integrada por pequeñas y medianas empresas mineras privadas.

El cobre constituye el 55% del producto bruto de la II Región en Chile.

El proyecto apunta a las instalaciones pequeñas y medianas.

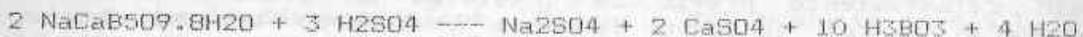
Actualmente, en las tecnologías de lixiviación ácida del cobre, se recupera el 70% del metal presente en los óxidos del mineral. Lixiviar a 60 C aumentaría esta valor en un 10%. Una mejor recuperación del metal permitiría usar minerales de menor ley o problemáticos desde el punto de vista de la ganga, que no son económicamente explotables hoy. La fig. 8 muestra el diagrama de flujo de una planta convencional. Las figuras 9 y 10 muestran la incorporación de pozas solares para calentar la solución de lixiviación o para calentar la solución resultante previamente a la cementación. La cementación es un proceso en el cual un metal precipita de una solución de sus sales debido a su desplazamiento por un metal más electropositivo. En el caso del cobre tenemos:



El calentamiento de la solución previo a la cementación mejora la eficiencia porque disminuye la concentración de cobre al final del proceso.

Acido Bórico

El ácido bórico se produce en la Argentina por ataque de la ulexita con ácido sulfúrico en medio acuoso, según la siguiente reacción:



En el proceso convencional, el mineral es molido, agitado vigorosamente en la solución de retorno con agregado de ácido sulfúrico y calentado hasta 80 C. Las arcillas y el cloruro de calcio que precipita son separados por decantación y filtración. El ácido bórico cristaliza enfriando a temperaturas adecuadas. El sulfato de sodio puede ser recuperado cristalizando a más bajas temperaturas. Aún a 80-90 C la densidad de la solución saturada de ácido bórico es baja, menor de 1100 kg/m³. Una poza que trabaje con tan fuertes gradientes de temperatura requiere, por razones de estabilidad, un fuerte gradiente de concentración, que no puede ser obtenido con el ácido bórico.

Como se sugirió anteriormente, la poza puede ser construida con el reactivo, ácido sulfúrico, que tiene, al 98%, una densidad de

1840 kg/m³. La solución de ácido sulfúrico comercial tiene un color amarillento y su difusividad es más alta que la del cloruro y sulfato de sodio, pero aún aceptable para construir la poza. Se han realizado experiencias en un modelo de 16 m² con buenos resultados (5,6). El mineral, luego de la molienda, fue depositado en el fondo de la poza, se agregó agua y ácido sulfúrico, se construyó el gradiente y se obtuvo ácido bórico por cristalización a más de 40 C. La reacción tiene lugar en el fondo de la poza. En una aplicación industrial, la densidad de ácido sulfúrico debe ser elegida de tal manera que la poza sea estable y que no interfiera con la solubilidad del ácido bórico.

Borato de sodio

El borato de sodio decahidratado, Na₂O.2B₂O₃.10H₂O, y el pentahidratado, Na₂O.2B₂O₃.5H₂O pueden ser producidos a partir de tincal, un mineral de bórax. El mineral, que consiste esencialmente de tincal y arcillas, luego de la molienda, es disuelto y mezclado con solución de reciclaje calentada. La solución, luego de la disolución es filtrada y concentrada. El bórax es entonces cristalizado y secado o deshidratado.

En este caso las pozas solares pueden emplearse de forma similar a la propuesta para el sulfato de sodio. El decahidrato puede ser deshidratado a pentahidrato por disolución a temperaturas mayores que 60.8 C. Esta temperatura puede ser disminuida por la adición de otras sales, pudiéndose usarse también para este proceso una poza solar.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido parcialmente financiado por el CONICET. Parte de este estudio fue realizado por G. Lesino durante una visita al Solar Energy Research Institute, en enero de 1989. Desea agradecer la ayuda, apoyo y provechosas discusiones provistas por la Dra. Federica Zangrando.

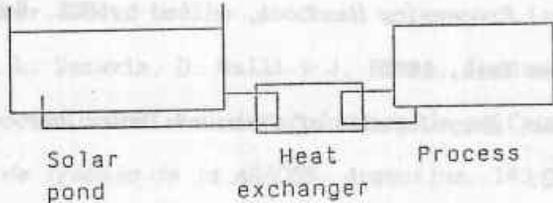
REFERENCES

1. SERI Technical Information Branch, Solar ponds: a selected bibliography. SERI/SP-271-2470, November 1984.
2. G. Lesino, J. Mangussi, L. Saravia, D. Galli y J. Riera, Incorporacion de las pozas solares al proceso industrial de produccion de sulfato de sodio. *Actas de la VI Reunion de Trabajo de la ASADES, Argentina*, 143-164 (1980).
3. G. Lesino, L. Saravia, J. Mangussi, R. Caso, D. Galli y J. Riera, Construcion y operacion de la poza de sulfato de sodio de sociedad Minera Pompeya S.A.. *Actas de la VII Reunion de Trabajo de la ASADES, Argentina*, 69-74 (1981).
4. G. Lesino, L. Saravia, J. Mangussi y R. Caso, Operation of a 400 m² sodium sulfate solar pond in Salta, Argentina. *International Solar Pond Letters*, 1, 12-13 (1982).
5. G. Lesino, L. Saravia y D. Galli, Las pozas solares como reactores quimicos. Aplicacion a la produccion de acido borico. *Actas de la VIII Reunion de Trabajo de la ASADES, Argentina*, 173-178 (1983).
6. G. Lesino y L. Saravia, Prediseño de una planta piloto de produccion de acido borico por via solar. To be published in *Actas de la XIII Reunion de Trabajo de la ASADES, Argentina*, (1988).
7. G. Giulianelli, *et al.*, Solution mining of Searles Lake evaporites using solar ponds. *Sunworld*, 5, 4 (1981).
8. J. Doria, *et al.*, Obtention of KCl from sylvinite in solar ponds. *Advances in Solar Energy Technology, ISES*, 2, 1558-1562 (1987).
9. A. Sadan, Dehydration process. US Patent No. 4,179,493, December 1979.
10. S. Shachar, Method of utilizing solar ponds for effecting controlled tem-

perature changes of solutions particularly in processes involving the dissolution and/or precipitation of salts. US Patent No. 4,333,736, June 8, 1982.

11. *SME Mineral Processing Handbook*, edited by N.L. Weiss, published by SME of AIMPE, New York, 1985.
12. Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*. John Wiley and Sons, New York, 1982.
13. F. Habashi, Hydrometallurgy. *Chemical and Engineering News*, Feb. 8, 1982.

Solar radiation



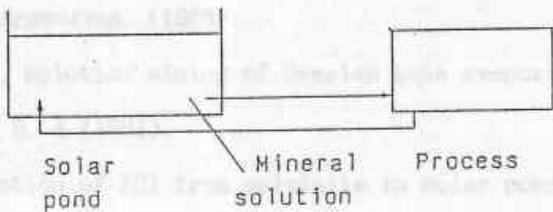
Solar pond

Heat exchanger

Process

Fig. 1.

Solar radiation



Solar pond

Mineral solution

Process

Fig. 2.

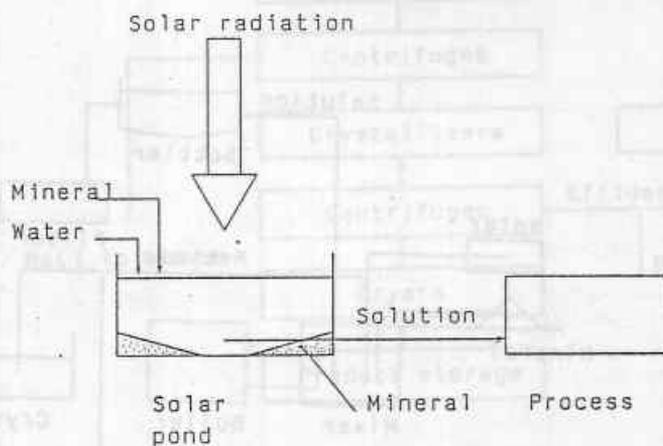


Fig. 3.

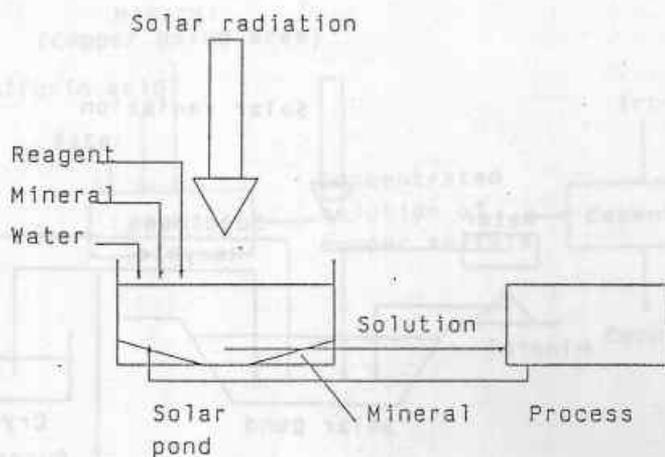


Fig. 4

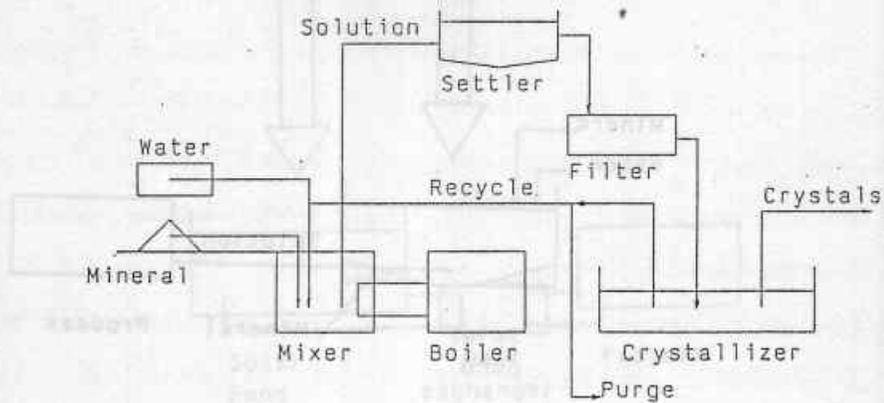


Fig. 5

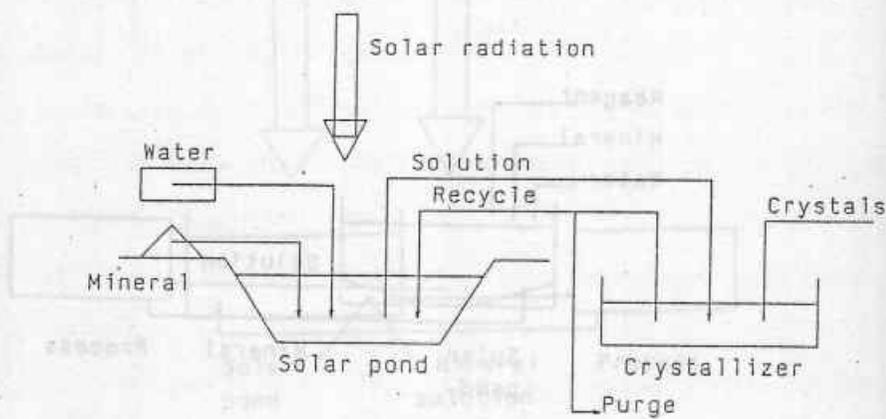


Fig. 6

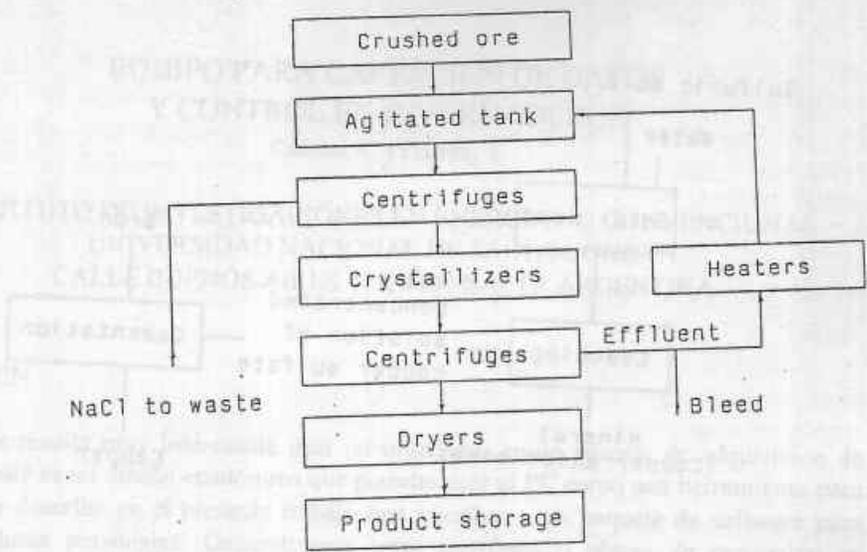


Fig. 7

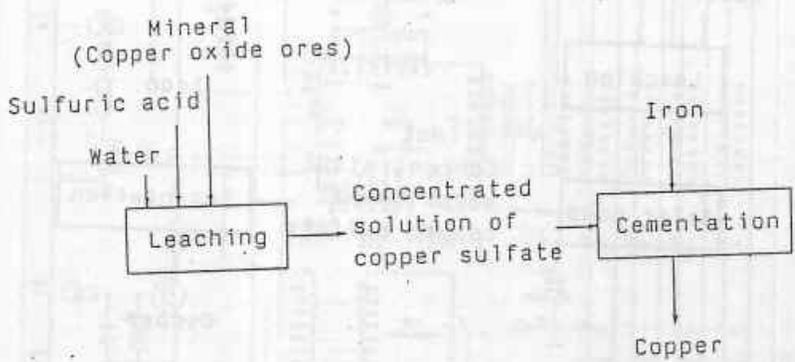


Fig. 8

Sulfuric acid

Water

Solar pond

Leaching

Mineral
(Copper oxide ores)

Concentrated
solution of
copper sulfate

Iron

Cementation

Copper

Mineral
(Copper oxide ores)

Sulfuric acid

Water

Leaching

Solar pond

Hot
Concentrated
solution of
copper sulfate

Iron

Cementation

Copper