

ESTUDIO DE LA CINÉTICA Y EL MECANISMO DE FLOCULACIÓN EN LOS MINERALES LATERITICOS

Dra. Yudith González-Díaz^I, yudith@fiq.uo.edu.cu, Dr. Carlos Negro-Alvarez^{II},
Dr. José Falcón-Hernández^I, Dr. Antonio Ballester-Pérez^{III}

^IFacultad de Ingeniería Química, Universidad de Oriente, ^{II}Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, España, ^{III}Departamento de Metalurgia, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, España

El presente trabajo se realiza con el objetivo de desarrollar una metodología que permita estudiar la cinética de floculación, las propiedades de los flóculos y el mecanismo de floculación predominantes en las suspensiones de minerales lateríticos. En el estudio se emplearon floculantes orgánicos sintéticos comercializados por la firma CIBA y se aplicó el modelo cinético de Smoluchowski al estudio de los procesos de floculación, defloculación y refloculación. La aplicación del equipo FBRM al estudio de la floculación de suspensión de mineral laterítico, empleando floculantes, mostró las potencialidades de esta técnica, con la cual no solo se recibe información sobre la floculación, sino, también, acerca de la rotura de los flóculos y de la refloculación, lo que aproxima más las determinaciones a las condiciones reales de la práctica industrial. Se demostró que su aplicación en el caso de los estudios para la selección de floculantes para la sedimentación de minerales lateríticos, puede influir significativamente en una elección más efectiva con un menor número de ensayos, además, se determinó que el mecanismo de floculación inducido por el Percol 155 y por el Percol LT-20 es por formación de puentes, mientras que para el Percol LT-24 es por neutralización.

Palabras clave: floculantes, suspensión de laterita, flóculos, dosis óptima, equipo FBRM.

This work was done with the aim of developing a methodology to study the kinetics of flocculation, the floc properties and the predominant mechanism of flocculation in suspensions of lateritic minerals. Were used synthetic organic flocculants, marketed by the company CIBA, and was applied Smoluchowski kinetic model to study the processes of flocculation, deflocculation and reflocculation. FBRM applications to the study of suspension flocculation using flocculation lateritic minerals, showed the potential of this technique, with which not only receives information on the flocculation, but also on the breaking of the flocs and reflocculation, which make determinations closer to the actual conditions of industrial practice. It was shown that its application in the case of studies for the selection of flocculants for lateritic mineral deposits, can significantly influence a more effective choice with fewer trials. It was also found that the mechanism of flocculation, induced by Percol Percol 155 and LT-20, is bridging; while for Percol LT-24 is by neutralization.

Key words: flocculants, suspension of laterite, flocs, optimal dosage, FBRM.

Introducción

Los problemas de sedimentación de los minerales lateríticos cubanos, ha sido ampliamente estudiado por diferentes investigadores con la finalidad de alcanzar suspensiones más densas, mejor separación sólido-líquido y eliminar las denominadas crisis de sedimentación que provocan dificultades tecnológicas e incremento de las pérdidas en la extracción del níquel y el cobalto.

En el proceso de lixiviación ácida a presión, de la Empresa “Pedro Sotto Alba” de Moa, se em-

plean floculantes para incrementar la velocidad de sedimentación mediante la floculación química de diversos minerales que se procesan en diferentes plantas, como es el caso del mineral laterítico (pulpa cruda) en la Planta de Espesadores, cuando se hace necesario aumentar la concentración de sólidos.

En el presente trabajo se profundiza en el estudio del proceso de floculación, estudiando la cinética y el mecanismo de floculación en pulpas lateríticas.

Fundamento teórico

El estudio de los procesos de floculación comenzó modestamente en la segunda mitad del siglo xx. Las técnicas de medida se basaban, entonces, en la separación de las partículas por tamaños, mediante la sedimentación por gravedad o mediante la centrifugación a diferentes intensidades /3/. A pesar de que se conocía la importancia de las propiedades eléctricas de las partículas desde mediados del siglo xx, no se desarrollaron técnicas comerciales de medida basadas en éstas propiedades hasta los años 1970. Al mismo tiempo que evolucionaba el mundo de la electrónica, surgieron técnicas ópticas para la medida, fundamentalmente de la floculación mecánica de partículas, y posteriormente, se desarrollaron técnicas capaces de medir la distribución de tamaños de partícula y/o flóculos, obteniendo así una caracterización completa del proceso de floculación.

Al emplear en 1995 la técnica de medida por reflexión de rayo enfocado se logra obtener, por vez primera, la distribución de tamaños de cuerda de partícula en tiempo real, en suspensiones diluidas o concentradas, sin ninguna manipulación de éstas, no interfiriendo el método de medida en el proceso de floculación. Esta técnica ha sido utilizada en el estudio del proceso de floculación en la fabricación de papel /2/, en la fabricación de fibrocemento /5, 7/, en las dispersiones de silicona y de látex /6/ y en el tratamiento de los residuales lácteos /3/; sin embargo, su aplicación al estudio de los procesos de floculación en las suspensiones de mineral laterítico cubano no está aún desarrollada, por lo que se desconocen los mecanismos de captación por el floculante de los compuestos presentes en la suspensión, las propiedades de los flóculos formados, su resistencia a las fuerzas hidrodinámicas y su reversibilidad, información clave en el proceso.

La interpretación de los resultados experimentales de la técnica de medida por reflexión de rayo se basa en el modelo teórico de

Smoluchowski, cuya ecuación cinética está compuesta por dos términos:

$$\frac{dN}{dt} = -k_{c1}N^2 + k_{c2}N$$

donde:

k_{c1} : es la constante cinética de la formación de flóculos.

k_{c2} : es la constante cinética de la defloculación.

N: es el número de partículas por unidad de volumen, sean éstas flóculos o coloides.

t: es el tiempo.

Materiales y métodos

Materiales empleados

Con el objetivo de estudiar los mecanismos de floculación, y validar el método desarrollado, se ha seleccionado una suspensión de mineral laterítico perteneciente al yacimiento Yamanigüey, Holguín, Cuba, de partículas de tamaño menor a los 20 μm por ser estos tamaños de partículas los que presentan mayor influencia en las llamadas "crisis de sedimentación". La mineralogía cuantitativa se presenta en la tabla 1 y el análisis químico típico del mineral se presenta en la tabla 2.

Tabla 1
Mineralogía cuantitativa

Fase mineral	%
Gibbsite	9,57
Goethite	85,85
Hematite	0
Lizardite 1T	0
Maghemite	0
Magnesiochromite	4,58
Total	100

Tabla 2
Análisis químico por el método
de Fluorescencia por rayos X
(Método FRX)

Componentes	%
Ni	1,25
Co	0,096
Fe	47,0
Mg	0,21
Al	5,12
SiO ₂	3,54
Cr	1,80
Mn	0,65
Cu	0,014
Zn	0,031

Se estudió el comportamiento de varios floculantes, que presentan desde el punto de vista teórico diferentes mecanismos de floculación. Los floculantes seleccionados fueron los producidos y comercializados por la firma CIBA:

- Percol 155, poliacrilamida aniónica de muy alto peso molecular y baja densidad de carga,
- Percol LT-24, poliacrilamida catiónica de peso molecular medio y baja densidad de carga, y
- Percol LT-20, poliacrilamida no iónica de alto peso molecular.

Equipamiento experimental

Para el seguimiento en tiempo real de la evolución del proceso de floculación de las suspensiones se utilizó la técnica FBRM. Este equipo se basa en la medida de distribución de tamaños de cuerda de partículas o agregados.

El modelo utilizado para la experimentación ha sido el modelo de laboratorio M500, comercializado por la compañía Mettler Toledo. El equipo genera un haz de luz láser de 791 nm de longitud de onda, que es enfocado mediante una lente, que gira a 2268 rpm, en un punto focal a 0,20 μm de la

superficie exterior de la ventana de zafiro situada en el extremo de la sonda introducida en la muestra. El giro de la lente produce una traslación del punto focal en el plano paralelo a la superficie de la ventana en forma de movimiento circular uniforme.

Cuando una partícula intercepta la trayectoria del punto focal, la luz reflejada se conduce al detector, que recibe pulsos de luz que traduce a una corriente eléctrica amplificada y la transforma en información digital que puede ser procesada y almacenada. La duración de los pulsos de luz permite calcular los tamaños de cuerda de las partículas. De esta forma, durante un determinado tiempo (duración de la medida), se recopilan longitudes de cuerda obteniendo al final de cada medida un histograma o distribución de tamaños de cuerda, característica de la forma, tamaño y concentración de las partículas en suspensión.

El equipo está ajustado para que proporcione una distribución cada 5 s, ya que esta duración de la medida permite estudiar los procesos de floculación, defloculación y refloculación con una elevada estabilidad de los valores de los estadísticos estudiados, obteniendo distribuciones representativas de la población de partículas con una velocidad de respuesta muy alta.

Método experimental

Se introducen 200 mL de suspensión en el vaso de precipitados de 600 mL, donde se situó el sensor y el agitador del equipo FBRM en una posición fija. Se comenzó a realizar la medida del tamaño medio de cuerda utilizando una velocidad de agitación de 205 rpm hasta la estabilización de la señal, o estado estacionario, alcanzado el cuál, se adicionó la dosis correspondiente de floculante. Transcurridos 5 min. se aumentó la agitación bruscamente hasta 600 rpm con el fin de destruir los flóculos formados. Al cabo de dos minutos se disminuyó la agitación al nivel inicial de 205 rpm para observar el proceso de refloculación. El estudio de la cinética de los procesos de floculación, defloculación y refloculación conlleva a la suposición de que los cambios de agitación son instantáneos, por lo tanto, estos cambios deben realizarse lo más bruscamente posible, con el fin de

minimizar el error introducido por dicha suposición. El procedimiento seguido se resume en el siguiente esquema:

- Tiempo = 0 min: comienzo del experimento, agitación 200 rpm.
- Tiempo = 3 min: adición del floculante.
- Tiempo = 8 min: aumento de la agitación hasta 600 rpm.
- Tiempo = 10 min: descenso de la agitación a 200 rpm.
- Tiempo = 15 min: fin del experimento.

Metodología para el estudio de la cinética y el mecanismo de floculación

Se estudió el proceso de floculación desde el punto de vista de su cinética y de las propiedades de los flóculos formados. Tras la adición de la dosis de floculante, la evolución del número de cuentas medidas por segundo disminuyó como consecuencia de la agregación de partículas para dar otras de mayor tamaño. Esta disminución se ajustó al modelo cinético modificado de Smoluchowski y así se calculó su constante cinética de floculación. Cuando se incrementó la intensidad de agitación, tuvo lugar la rotura de los flóculos formados, lo que produjo un incremento del número de cuentas por segundo, que se ajustó al modelo cinético y se obtuvo así la constante cinética de defloculación a esa intensidad de agitación.

El ajuste de la evolución del proceso de refloculación al modelo de Smoluchowski se llevó a cabo de la misma manera que se ajustó el proceso de floculación, ya que, al reducir las fuerzas hidrodinámicas repentinamente, el proceso de floculación será el predominante durante un corto periodo de tiempo tras el cambio en las condiciones de agitación.

La comparación de las constantes cinéticas de refloculación y floculación permitió determinar la reversibilidad de los flóculos, que es indicativa, a su vez, del mecanismo de floculación que tiene lugar.

Resultados y discusión

En la figura 1 se muestra la evolución del tamaño de cuerda durante la floculación, la defloculación y la refloculación de la suspensión mineral con los tres floculantes utilizados, realizando los ensayos en las condiciones indicadas.

La poliacrilamida aniónica Percol 155 obtiene los mejores resultados en el proceso de floculación.

Los floculantes Percol 155 y Percol LT-20 presentaron un comportamiento similar no obteniéndose, una refloculación apreciable, hecho que puede observarse en la figura 1. Por otro lado, los flóculos formados son los más resistentes a la turbulencia. Estos hechos son propios del mecanismo de floculación por formación de puentes.

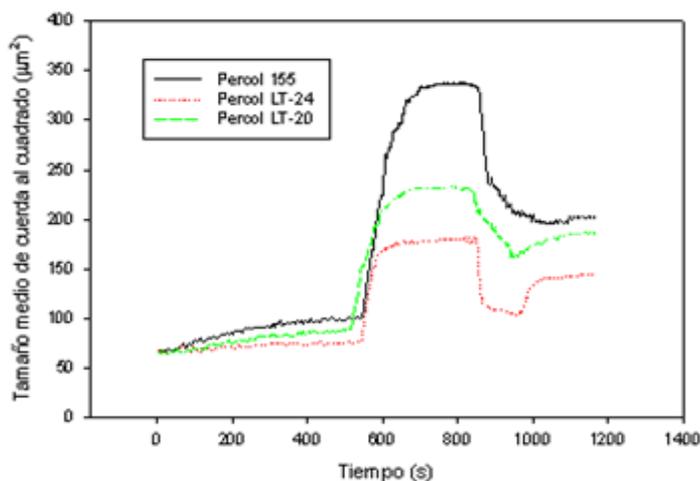


Fig. 1 Evolución del tamaño medio de cuerda durante la floculación, defloculación y refloculación de una suspensión en agua de rebose de mineral laterítico al 1 %.

La poliacrilamida catiónica Percol LT-24 forma flóculos más pequeños y blandos que refloculan bastante bien.

En la figura 2 se muestran las constantes cinética de floculación (kc_1) y defloculación (kc_2) determinadas a partir de la ecuación modificada de Smoluchowski de la suspensión en agua de rebose de mineral laterítico al 1 %.

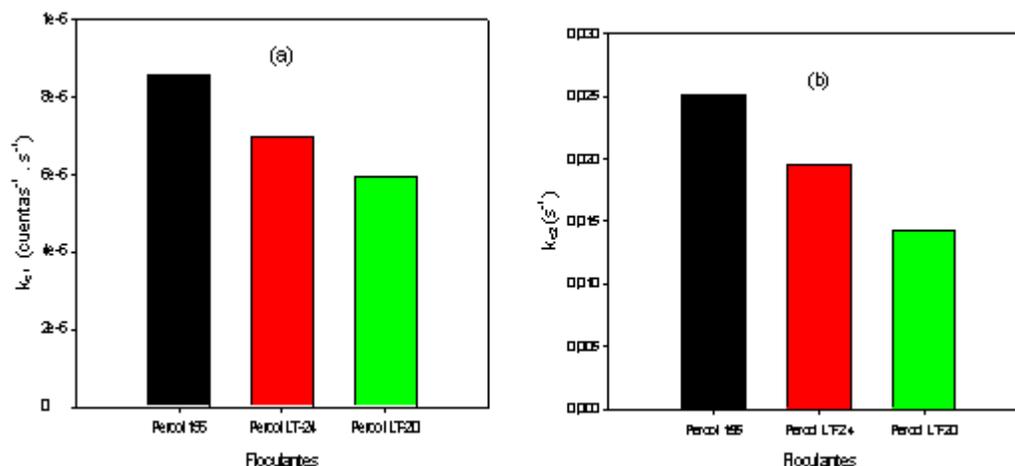


Fig. 2 Constantes cinéticas durante el proceso de floculación en agua de rebose de mineral laterítico al 1 %: a) constante cinética de floculación (kc_1); b) Constante cinética de defloculación (kc_2).

La floculación fue más rápida (valores mayores de kc_1) cuando se llevó a cabo utilizando el Percol 155, la constante de defloculación muestra que para este floculante el proceso de defloculación también es más rápido (valores mayores de kc_2) lo que significa que los flóculos obtenidos son menos resistentes a las fuerzas de cizalla debido

a que son de mayor tamaño, lo que aumenta su sensibilidad a la fuerza de cizalla.

En la figura 3 se presentan las constantes cinética de floculación (kc_1') y defloculación (kc_2') del proceso de refloculación determinadas a partir de la ecuación modificada de Smoluchowski.

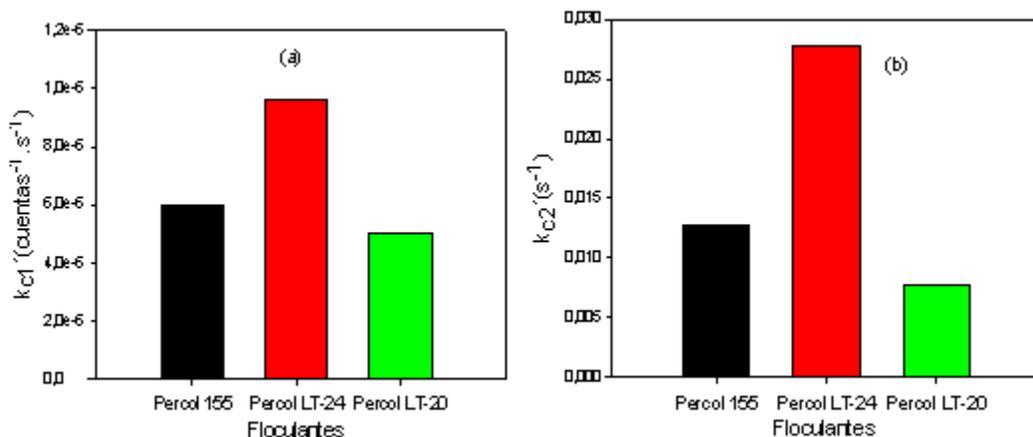


Fig. 3 Constantes cinética durante el proceso de refloculación en agua de rebose de mineral laterítico al 1 %: a) constante cinética de floculación (kc_1'); b) constante cinética de defloculación (kc_2').

El valor de la constante de floculación, tras someter al sistema a un aumento de las fuerzas hidrodinámicas y posteriormente volverlas nuevamente a su valor inicial, disminuye para el Percol 155 y para el Percol LT-20. El aumento de las fuerzas hidrodinámicas provoca la rotura de los flóculos, al ser la constante de defloculación mayor en dichas condiciones, esta rotura se da mayoritariamente por rotura del enlace entre la cadena de polímero y la superficie de la partícula y el cambio en la configuración del polímero, que pasa a tener una conformación plana, lo que no le permite mantener su interacción con otras partículas al no poder sobrepasar la doble capa eléctrica. Si la intensidad de las fuerzas de cizalla es sufi-

cientemente elevada, puede producirse también la rotura de las cadenas de polímero.

Tras la defloculación, la conformación de gran parte de las cadenas de polímero será demasiado plana, o estas cadenas serán demasiado cortas como para poder formar puentes entre las partículas, por lo que la refloculación tendrá lugar mayoritariamente mediante interacciones electrostáticas. Por lo tanto, cuando el floculante sea un polímero típicamente formador de puentes, estos polímeros tienen una densidad de carga baja o nula, la refloculación mediante interacciones electrostáticas no será posible o su extensión muy limitada /1, 2, 4/. Este hecho se reflejará en un valor de la constante de refloculación, kc_1'' , muy bajo comparado con el de floculación, kc_1' , como se representa en la figura 4.

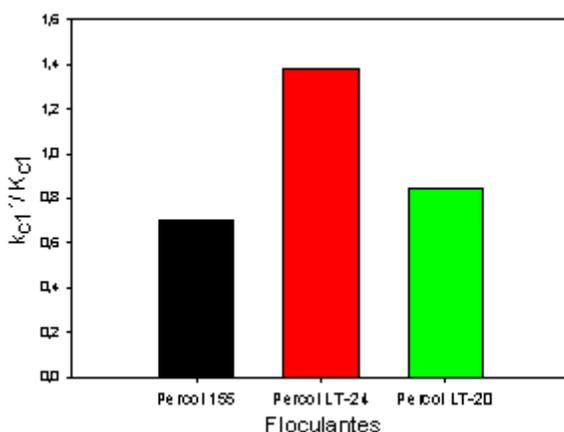


Fig. 4 Relación entre las constantes cinéticas de floculación (kc_1''/kc_1') de diferentes floculantes.

La constante de defloculación durante el proceso de refloculación disminuye también, como consecuencia del nuevo mecanismo de floculación. La constante de defloculación correspondiente al proceso de refloculación representa las propiedades de los flóculos formados, que parecen ser más resistentes a las fuerzas de cizalla que los formados durante la primera etapa de floculación. Los flóculos formados por el Percol 155 y Percol LT-20 siguen siendo los más resistentes a las fuerzas de cizalla, como indican los valores de kc_2'' .

El caso opuesto lo representa el floculante catiónico Percol LT-24, cuyas constantes de floculación y refloculación apenas difieren. Este

hecho indica que el mecanismo de floculación actúa mediante neutralización de la carga eléctrica superficial de las partículas. El aumento de la intensidad de agitación provoca la rotura de los flóculos, esta rotura se da mayoritariamente por rotura del enlace entre la cadena de polímero y la superficie de la partícula y el cambio en la configuración del polímero, que pasa a tener una conformación plana, lo que no le permite mantener su interacción con otras partículas al no poder sobrepasar la doble capa eléctrica. Si la intensidad de las fuerzas de cizalla es suficientemente elevada, puede producirse también la rotura de las cadenas de polímero. Comparando los valores de kc_2' se

puede observar que los flóculos formados por el Percol LT-24 son los más blandos, como corresponde al proceso de neutralización.

Conclusiones

- La medida por reflexión de rayo enfocado puede ser aplicada al estudio del comportamiento de los floculantes en los minerales lateríticos
- La poliacrilamida aniónica Percol 155 obtiene los mejores resultados en el proceso de floculación
- El modelo cinético de Smoluchowski permite explicar el comportamiento del sistema, permitiendo la comparación de la eficacia de los diferentes floculantes.
- El mecanismo de floculación inducido por el Percol 155 y por el Percol LT-20 es por formación de puentes, mientras que para el Percol LT-24 es por neutralización.

Bibliografía

1. BLANCO A., NEGRO C., FUENTE E., TIJERO J., "Study of flocculation mechanisms and floc properties based on flocculation and deflocculation kinetics", 5th International Paper and Coating Chemistry Symposium, Montreal, Canada, 16-19 Junio, 2003. Págs. 141-144
2. FUENTES E., BLANCO A., NEGRO C., PELACH M.A., MUTJE P., TIJERO J., "Study of filler flocculation mechanisms and floc properties induced by polyethylenimine" *Industrial Chemical Engineering Research* 44(15) 5616-5626, 2005.
3. GONZÁLEZ Y., "Utilización de floculantes en el tratamiento de los residuales lácteos", Tesis Doctoral, Universidad de Oriente, Santiago de Cuba, Cuba, 2008.
4. NEGRO C., BLANCO A., SAN PÍO I., TIJERO J., "In-line flocculation monitorin in a hatscheck machine for fibre-cement manufacture", *Composites Parte A: Applied Science manufacturing* 38(1) 26-33, 2007.
5. _____. "Methodology for flocculant selection in fibre-cement manufacture", *Cement & Concrete Composites* 28, 90-96, 2006, <http://www.elsevier.com/locate/cemconcomp>
6. PENG S. J., Williams R.A., "Direct measurement of floc breakage in flowing suspensions", *Journal Colloid Interface Science* 166, 321-332, 1994.
7. SAN PÍO I., "Metodología para la optimación de la floculación en la fabricación de fibrocemento sin amianto" Tesis Doctoral, UCM, Madrid, España, 2003.