

Constantes cinéticas de flotación del grupo maceral vitrinita de dos carbones colombianos

Flotation kinetic constants of two Colombian coals' vitrinite maceral

Jorge Luis Piñeres Mendoza¹, Juan Manuel Barraza Burgos² y Astrid del Socorro Blandón Montes³

RESUMEN

Las constantes cinéticas de flotación del grupo maceral vitrinita son importantes para diseñar columnas de flotación destinadas a separar este grupo maceral. En este trabajo se muestra el efecto del pH, velocidad del aire y concentración de espumante sobre la constante cinética de flotación del grupo maceral vitrinita de dos carbones bituminosos colombianos: El Cerrejón (La Guajira) y La Jagua (Cesar). Una columna de flotación a escala piloto de 5 m de altura se utilizó en todos los experimentos. Las muestras se procesaron usando un rango de pH entre 4 y 10, velocidad del aire entre 0,7 y 2,1 cm/s y concentración de espumante en el rango 2 a 6 ml de espumante/kg de carbón. Los carbones La Jagua y El Cerrejón mostraron altos valores de la constante cinética en medio ácido (0,692 min⁻¹ a pH 4 y 0,559 min⁻¹ a pH 5, respectivamente). Los resultados mostraron que, en general, las mejores condiciones de operación para obtener altos valores de la constante cinética del grupo maceral vitrinita fueron medio ácido y bajos flujo de aire y de concentración de espumante, respectivamente.

Palabras clave: columna de flotación, constante cinética, grupo maceral vitrinita.

ABSTRACT

Vitrinite maceral flotation kinetic constants are important in designing flotation columns to be used in separating this maceral group. This work shows the effect of pH, air speed and froth concentration on vitrinite maceral flotation kinetic constants by using two Colombian bituminous coals: El Cerrejón (Guajira) and La Jagua (Cesar). A 5 m high pilot-scale flotation column was used in all runs. The samples were processed using 4-10 pH, 0.7-2.1 cm/s air speed and 2-6 ml/kg of coal froth concentration ranges. Both La Jagua and El Cerrejón coals showed high kinetic constants figures in acid conditions (0.692 min⁻¹ at pH 4 and 0.559 min⁻¹ at pH 5, respectively). The results showed that, generally, the best operating conditions for obtaining high vitrinite maceral kinetic constant values were having an acid medium and low air flow and froth concentration.

Keywords: flotation column, kinetic constants, vitrinite maceral.

Recibido: septiembre 3 de 2008

Aceptado: octubre 29 de 2009

Introducción

El carbón es una mezcla heterogénea de plantas remanentes y minerales asociados que sufrieron cambios físicos y químicos originados por procesos biológicos y geológicos. El carbón se compone químicamente por oxígeno, hidrógeno, carbono, nitrógeno, azufre y materia mineral. Estas plantas remanentes (componentes orgánicos) forman los grupos macerales del carbón. Acorde a sus propiedades ópticas existen tres grupos de macerales en los carbones: vitrinita, liptinita (exinita), e inertinita, los cuales se caracterizan por tener diferencias en su composición química y propiedades físicas. Estas propiedades físico-químicas hacen que los grupos macerales se comporten de manera distinta en los procesos químicos y que se puedan utilizar de manera selectiva (Stach *et al.*, 1982; Leonard y Hardinge, 1991).

Los procesos de transformación de carbón (combustión, gasificación, licuefacción, pirólisis, entre otros) se afectan significativamente por la distribución de los grupos macerales. Tener control sobre los grupos macerales presentes en el carbón alimentado a un proceso puede ser muy ventajoso en cuanto a la eficiencia del proce-

so. Luego es necesario desarrollar métodos efectivos para separar componentes petrográficos específicos, y de este modo, utilizarlos acorde a sus características tecnológicas (Kizgut *et al.*, 1995; Honaker *et al.*, 1996; Shu *et al.*, 2002).

Por otro lado, un maceral concentrado en vitrinita representa la materia prima para la obtención de productos valiosos tales como BTX, breas de carbón, fibras de carbono y materia prima para licuefacción y gasificación de carbón (Honaker *et al.*, 1996). Por lo tanto, se requiere utilizar procesos selectivos para separar dicho maceral a escala industrial. La flotación espumante es uno de ellos, donde se aprovechan las diferencias de las propiedades físico-químicas de los grupos macerales del carbón.

El concepto de columna de flotación se introdujo en los primeros años de la década de los sesenta con el objeto de procesar minerales finos, ofreciendo una solución a los problemas encontrados en las celdas *batch* convencionales. Una columna de flotación se diferencia de una celda convencional en su diseño y filosofía de operación, ya que una columna de flotación puede reemplazar múltiples celdas de flotación, generando un circuito más simple y fácil de controlar (Dobby y Finch, 1986; Finch y Dobby, 1990).

¹ Ingeniero químico, M.Sc. Ph.D., en Ingeniería. Posdoctorado, Escuela de Ingeniería Química, Universidad del Valle, Colombia. luispin@univalle.edu.co.

² Ingeniero químico, M.Sc. Ph.D. Profesor Titular, Escuela de Ingeniería Química, Universidad del Valle, Colombia. jubarraz@univalle.edu.co.

³ Ingeniera geóloga. Profesora Asociada, Facultad de Minas, Universidad Nacional de Colombia, Medellín. asblando@unalmed.edu.co.

La evaluación de la constante cinética de flotación es de suma importancia para el cálculo de la longitud de una columna de flotación, así como para la determinación de sus parámetros de mezclado. En general, los principios de la cinética química se usan normalmente en el modelado del proceso de flotación, particularmente la ecuación básica de velocidad representada por la siguiente expresión (Dobby *et al.*, 1986; Finch *et al.*, 1990; Hernáinz y Calero, 2001):

$$\frac{dC}{dt} = -kC^n \quad (1)$$

donde C , en el caso de una reacción química, representa la concentración del reactante, t el tiempo, k la constante de velocidad y n el orden de la reacción. En el caso de la flotación de partículas hidrofóbicas, una ecuación similar a la representada en ingeniería de las reacciones químicas, se expresa como (Dobby *et al.*, 1986; Finch *et al.*, 1990; Hernáinz y Calero 2001):

$$\frac{dm}{dt} = -km^n \quad (2)$$

donde m significa la masa de las partículas flotables remanentes en la celda a un tiempo t , n el orden de la cinética de flotación y k la constante de velocidad de flotación. La similitud de C y m se justifica por la suposición de que el volumen dentro de la columna de flotación permanece constante. Para columnas de flotación que operan con bajos flujos de aire y pequeños diámetros de burbuja el modelo de dispersión en flujo pistón muestra una buena descripción del mezclado dentro de la columna. Sin embargo, el número de dispersión se calcula asumiendo que el coeficiente de dispersión axial de las partículas es equivalente al del líquido, el cual se obtiene a partir de la siguiente ecuación (Dobby *et al.*, 1986; Finch *et al.*, 1990):

$$Nd = \frac{E}{uLr} \quad (3)$$

donde, Nd representa el número de dispersión, E el coeficiente de dispersión, u la velocidad de la partícula de carbón y Lr la longitud de la zona de colección de la columna de flotación. Para condiciones de flujo pistón, y cinética de primer orden, Dobby *et al.*, (1986) y Finch *et al.*, (1990) utilizaron la siguiente ecuación:

$$-\ln(1-R) = k\tau_p \quad (4)$$

donde, τ_p representa el tiempo de residencia del sólido, k la constante de velocidad y R la recuperación del material flotado. Yoon y Mao (1996) mostraron que k es función de los parámetros hidrodinámicos y superficiales que ocurren durante la flotación, la cual puede representarse como:

$$k = \frac{1}{4} S_b \left[\exp\left(-\frac{E_1}{E_k}\right) \left[\frac{3}{2} + \frac{4Re_b^{0.72}}{15} \right] \left(\frac{R_1}{R_2} \right)^2 \right] \quad (5)$$

donde R_1 y R_2 significan los radios de la partícula y burbuja, Re_b el número de Reynolds de la burbuja, E_k la energía cinética de la partícula, S_b el área superficial de las burbujas (parámetros hidrodinámicos) y E_1 la energía de barrera entre la partícula y la burbuja (parámetro superficial).

Varios modelos de cinética de flotación reportan que la recuperación del material flotable, usando celdas *batch* y continuas, se describe adecuadamente por una ecuación cinética de primer orden, tal como la representada por la ecuación (4) (Barnwal *et al.*, 2006; Angadi y Suresh, 1990; Rosenbaum y Fuerstenau, 1980).

Sin embargo, también se han usado modelos complejos para representar la cinética de flotación tales como el presentado en el trabajo de Brozek y Młynarczykowska (2006), al usar procesos estocásticos y el de Polat y Chander S. (2000), quienes usaron un modelo cinético de tres parámetros (la media, la desviación estándar y la recuperación de material flotable).

Todos los modelos anteriores se han aplicado particularmente al estudio de la cinética de flotación de la materia orgánica flotable y no al maceral vitrinita en particular. Un estudio cinético de grupos macerales lo reportó Honaker *et al.* (1996), quienes usaron un carbón de Illinois No. 6 y encontraron que al incrementar el pH de 8 a 11 ocurrió un decrecimiento en la velocidad de flotación del maceral vitrinita.

A pesar del desarrollo de diferentes modelos cinéticos de flotación de materia orgánica se observa que existe un vacío científico en términos de que no hay muchos estudios de flotación encontrados para evaluar constantes cinéticas globales de flotación de macerales de carbón, en especial de la vitrinita, el grupo maceral que se presenta en mayor proporción en los carbones. Otra brecha científica hallada es que la mayoría de estudios cinéticos se han desarrollado usando celdas *batch* y continuas a escala banco y no columnas de flotación a escala piloto, además de que los carbones colombianos El Cerrejón (La Guajira) y La Jagua (Cesar) no se han utilizado en este tipo de estudios.

El objetivo de este trabajo fue el de encontrar las constantes cinéticas de flotación del grupo maceral vitrinita de los carbones El Cerrejón y La Jagua usando una columna de flotación, con la finalidad de diseñar y construir columnas de flotación para la obtención de fracciones de carbón concentradas en vitrinita de esos dos carbones colombianos.

Para el logro del objetivo, en este trabajo se presenta la metodología utilizada, donde se describen los materiales, equipo, experimentación llevada a cabo y diseño experimental usado. Posteriormente se muestran los resultados experimentales junto con la discusión sobre ellos y finalmente se compilan las conclusiones más importantes.

Metodología

Materiales

Dos muestras de carbones colombianos se utilizaron en este estudio, Cerrejón manto K60 (La Guajira) y La Jagua manto15 (Cesar). Las muestras (tal como se recibieron) se sometieron a un estudio de liberación para obtener el tamaño de partícula a utilizar. Aceite de creosota, lauril éter sulfato de sodio al 28%, hidróxido de sodio (NaOH 1,7 M) y ácido clorhídrico (HCl 3,3 M) se emplearon como colector, espumante y modificadores del pH, respectivamente.

Equipo

La columna de flotación utilizada tiene 5 m de altura y un diámetro de 0,05 m. La entrada del flujo de alimentación se ubicó a 1,2 m medidos desde el tope de la columna; el sistema de generación de burbuja, que consta de un burbujeador poroso fabricado en vidrio, se colocó a 0,38 m medidos desde el fondo de la columna; así mismo, la entrada del flujo de aire se ubicó a la misma altura, en tanto que la entrada del flujo de espumante se ubicó a 0,66 m del fondo de la columna. La recolección del material flotado se realizó por medio de un vertedero ubicado a 0,22 m del tope, el cual tiene un diámetro de 0,25 m y una altura de 0,40 m de frente y 0,20 m por detrás de la columna, con el objeto de facilitar la

evacuación del mineral. En la figura 1 se detalla un esquema de la columna de flotación utilizada.

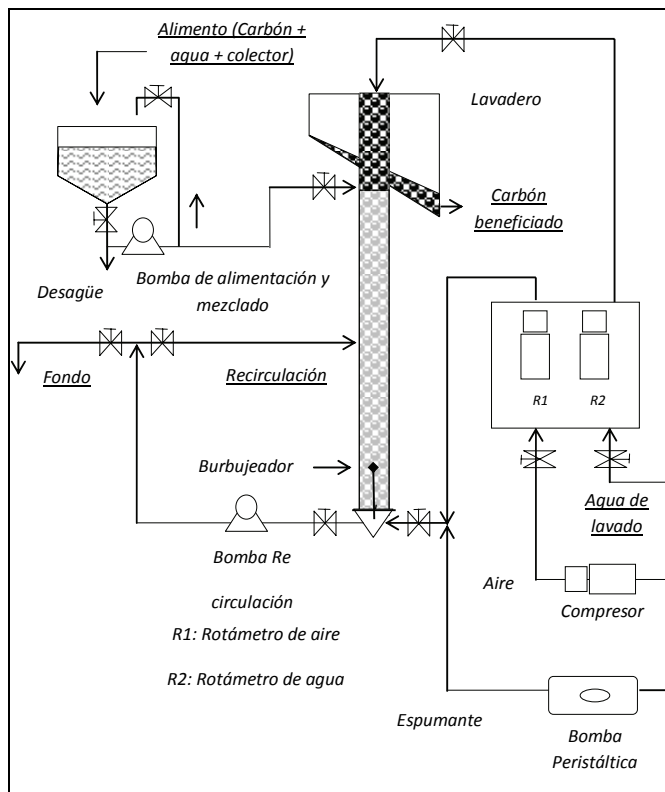


Figura 1. Esquema de la columna de flotación utilizada

Experimentación

Estudio de liberación del grupo maceral vitrinita. Inicialmente se tomó una muestra de 1 kg de carbón (para cada mina seleccionada), se realizó una molienda en un molino de discos, y posteriormente se efectuó otra molienda, final, a diferentes tiempos (20, 40 y 60 minutos) en un molino de bolas que tiene 0,24 m de largo y 0,195 m de diámetro. El molino se cargó con bolas de 3 mm de diámetro. Los tamaños de partículas seleccionados corresponden a las siguientes mallas: -60+80, -80+120, -200+270, -325+400 y -400, con el objeto de observar las variaciones en el contenido de vitrinita. El tamizado se realizó en un equipo Rotap con la ayuda de los tamices necesarios, y finalmente las muestras se almacenaron en un ambiente libre de humedad.

Operación de la columna. Una vez la mezcla agua-carbón se homogeneizó por recirculación, se abrió la válvula de alimentación hasta obtener el flujo deseado. Cuando la mezcla alcanzó 0,23 m por encima de la alimentación se abrió la válvula del rotámetro de aire, asegurándose de que el manómetro indicara 1 atm y el flujo de aire alcanzara el nivel deseado. Luego se ajustaron los flujos de espumante y agua para mantener la altura por encima de la alimentación. El tiempo total de la operación fue de 20 minutos desde el momento en que la primera cantidad de carbón llegó a la zona de recolección del tope de la columna. Las corrientes de tope y fondo se recogieron en recipientes y posteriormente se filtraron.

Las muestras de carbón se secaron y almacenaron para hacerles los análisis necesarios. Durante las corridas se tomaron muestras a intervalos de 4 minutos. Todas las corridas se efectuaron usando una sola etapa de flotación, con una concentración de pulpa de 2,5%

(p/p) y una concentración de colector de 3 ml/kg de carbón. Para incrementar el tiempo de residencia de las partículas en la zona de colección, un flujo de recirculación se colocó a 0,65 m medido desde el punto de alimentación. Se trabajó con cinco flujos de aire, acorde al diseño experimental, en un rango entre 828 y 2.419 ml/min, en tanto que el flujo de alimentación se mantuvo constante en 2.920 ml/min. El flujo de fondo se ajustó acorde al flujo de aire, garantizando la altura de 0,23 m sobre la alimentación de la pulpa, mientras que el flujo de espumante se mantuvo constante en 42,19 ml/min. Mayores detalles del trabajo experimental desarrollado en la columna se presentan en el trabajo de Piñeres (2008).

Diseño experimental

En este trabajo se utilizó un diseño factorial 2^3 central compuesto donde se evaluó el efecto de las condiciones usadas en la columna de flotación sobre las constantes cinéticas del grupo maceral vitrinita de dos muestras de carbón (Montgomery, 2001). En la figura 2 se exhibe el esquema del diseño experimental utilizado. Las variables independientes seleccionadas para el diseño experimental fueron el pH de la pulpa (pH), la concentración de espumante (CE) y la velocidad del aire (Jg) (con el cual se ajustó el flujo volumétrico del aire). En la tabla 1 se expresan las condiciones de operación usadas y, en la tabla 2 los valores y la nomenclatura asignada a las muestras de carbón. Cada carbón se codificó como Yijk, donde i: indica la velocidad del aire (flujo volumétrico), j: el pH de la pulpa y k la concentración de espumante.

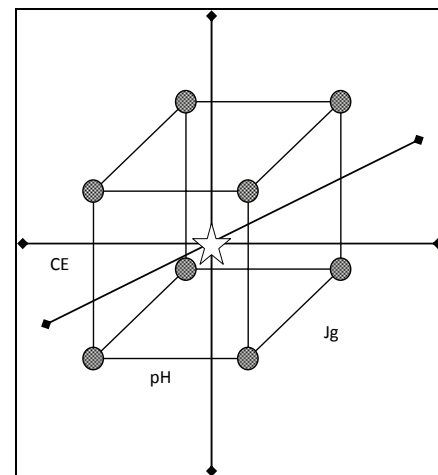


Figura 2. Esquema del diseño experimental utilizado

Tabla 1. Condiciones de operación usadas en la columna de flotación

Parámetro	Valores
Flujo volumétrico de alimento	2920 ml/min
Flujo volumétrico de aire	828 - 2419 ml/min
Flujo volumétrico de agua de lavado	160 ml/min
Flujo volumétrico de espumante	42.19 ml/min
Dosificación de espumante	2 - 6 ml/kg de carbón
pH	4 - 10

El pH se escogió como variable independiente por su influencia sobre las propiedades superficiales del carbón y por las interacciones partícula de carbón - burbuja, el paso que la concentración de espumante y la velocidad del aire se seleccionaron debido a la influencia que ejercen sobre la hidráulica de la columna y el diámetro de las burbujas, además de producir un ambiente estable para atrapar las partículas hidrofóbicas de carbón. El error experimental se basó sobre experimentos repetidos en los puntos centrales del diseño experimental y fue de $\pm 5\%$.

Tabla 2. Significado de la nomenclatura

Subíndice	Nivel	Significado
i	0	Punto medio (1.4 cm/s)
	1	Nivel bajo (1.0 cm/s)
	2	Nivel alto (1.8 cm/s)
	3	Punto axial inferior (0.7 cm/s)
	4	Punto axial superior (2.1 cm/s)
j	0	Punto medio (7)
	1	Nivel bajo (5)
	2	Nivel alto (9)
	3	Punto axial inferior (4)
	4	Punto axial superior (10)
k	0	Punto medio (4 ml/kg)
	1	Nivel bajo (3 ml/kg)
	2	Nivel alto (5 ml/kg)
	3	Punto axial inferior (2 ml/kg)
	4	Punto axial superior (6 ml/kg)

Resultados y discusión

En la tabla 3 se despliegan los resultados de los análisis próximo y petrográfico de las muestras, realizados acorde a las normas ASTM. Con los resultados encontrados y con la clasificación del rango de carbones ASTM se encontró que los carbones El Cerrejón y La Jagua son de tipo bituminoso alto en volátiles (Leonard et al., 1991).

Tabla 3. Análisis próximos y petrográficos de las muestras originales (como se recibieron)

Análisis*	Cerrejón	La Jagua
<i>Próximo</i>		
Materia Volátil (%)	29.17	38.99
Cenizas (%)	18.53	3.94
Azufre (%)	1.41	1.00
Carbón Fijo (%)	50.89	57.50
Poder Calorífico (Btu/lb)	10210	13871
<i>Petrográfico^{lmm}</i>		
Vitrinita (% v/v)	77.3	65.0
Liptinita (% v/v)	6.9	12.4
Inertinita (% v/v)	15.7	22.5

a: base seca, lmm: libre de materia mineral

Los resultados de la tabla 3 indican que el carbón El Cerrejón presenta el mayor contenido de ceniza y azufre (18,53% y 1,41%), comparado con el carbón La Jagua (3,94% y 1,0%). Analizando los valores del poder calorífico encontrados, se observa que el carbón La Jagua posee el mayor poder calorífico, lo cual se debe a su bajo contenido de cenizas y caso contrario ocurre para el carbón El Cerrejón.

Con respecto a los análisis petrográficos, se aprecia que en general los carbones seleccionados tienen gran presencia del grupo maceral vitrinita (>65%). El contenido de vitrinita para el carbón El Cerrejón (77,3%) es mayor en comparación con el carbón La Jagua (65,0%). Para el contenido de liptinita e inertinita se observa el efecto contrario: el carbón La Jagua (12,4% y 22,5%) presenta mayor contenido que el carbón El Cerrejón (6,9% y 15,7%).

En la tabla 4 se muestran los resultados obtenidos del estudio de liberación del carbón El Cerrejón, notándose que el grupo maceral vitrinita se comportó de manera similar a la liberación de la materia mineral, dado que se incrementó su contenido con la disminución del tamaño de partícula. Para la malla 20, la cual corresponde al análisis petrográfico de las muestras originales (Tabla 3) el carbón El Cerrejón presentó un contenido de vitrinita de 77,3%, mientras que en pasante malla 400 su contenido fue de 86,2%. Este incremento se debe a que la vitrinita es el grupo maceral con mayor tamaño y cantidad en los carbones originales. Los grupos liptinita e inertinita se un comportaron lo contrario, debido a que

estos grupos tienen una amplia variedad de formas y tamaños, así como gran asociación con el grupo maceral vitrinita (partículas mixtas).

Tabla 4. Análisis petrográfico del carbón Cerrejón a diferentes tamaños de partícula

Macerales ^{lmm} (%v/v)	Vitrinita	Liptinita	Inertinita
-400	86.2	5.1	8.7
+325 -400	84.8	3.3	12.0
+270 -325	77.6	8.8	13.6
+200 -270	72.2	11.1	16.7
+120 -200	79.9	6.1	14.0
+80 -120	71.3	12.5	16.3
+60 -80	70.1	14.4	15.5

Como consecuencia de estos resultados se realizó el mismo análisis petrográfico a la muestra de carbón proveniente de La Jagua en los tamaños de partículas correspondientes a las mallas + 325 - 400 y - 400. La tabla 5 se brinda los resultados de liberación para el carbón La Jagua, el cual presentó un comportamiento particular, con la disminución del tamaño de partícula se encontró un decremento en la concentración de vitrinita; en el tamaño de partícula + 325 - 400, un contenido de vitrinita de 77,4% v/v, pero para partículas - 400 su contenido fue de 70,2% v/v. Posiblemente asociaciones con los otros macerales pueden explicar este comportamiento. Para los grupos macerales liptinita e inertinita se reporta un efecto contrario en comparación con lo que ocurrió con la vitrinita, lo cual indica que estos macerales se liberaron al tamaño de partícula de malla - 400.

Tabla 5. Análisis petrográfico del carbón La Jagua a diferentes tamaños de partícula

Macerales ^{lmm}	-400	+325 -400
Vitrinita	70.2	77.4
Liptinita	7.0	6.3
Inertinita	22.7	16.2

En general, la liberación de los grupos macerales para los carbones La Jagua y El Cerrejón fue afectada por las proporciones de cada uno de los macerales, así como por la forma y las asociaciones con la vitrinita. Por lo tanto, se estableció que una alta liberación del grupo maceral vitrinita en los carbones El Cerrejón y La Jagua se alcanza a un tamaño de partícula de malla - 400 (38 μm). Dado lo anterior, todas las corridas se llevaron a cabo con muestras de carbón con este tamaño de partícula.

En la determinación de la constante cinética de flotación se utilizó la Ecuación (4) bajo condiciones de flujo pistón en la columna. Esta condición la determina el número de dispersión cuando los valores tienden a cero (Levenspiel, 1972). En la tabla 6 se exponen los resultados de los números de dispersión, *N_d*, y números de Reynolds, *Re_b*, obtenidos para los dos carbones usando diferentes velocidades de aire y concentración de espumante (lg/CE). En general para todas las condiciones de operación *N_d* tienden a cero, reflejando que la columna de flotación trabajó en régimen de flujo pistón.

El objetivo de este trabajo fue el de encontrar las constantes cinéticas de flotación del grupo maceral vitrinita. Se asumió que la densidad del maceral vitrinita es de 1,3 gr/cc, acorde a lo reportado en otros estudios (Kizgut, 2001), con el fin de obtener la masa de vitrinita flotada. La figura 3 enseña las curvas cinéticas de recuperación del maceral vitrinita, donde se ve que para los dos carbones un modelo cinético de primer orden correlaciona los resultados experimentales. Esto se demuestra con los valores de los coeficientes de correlación, los cuales son cercanos a la unidad.

Tabla 6. Parámetros hidráulicos usados en la columna de flotación

Jg/CE	Db (mm)	Reb	Nd
1.0/3	1.03	55.65	0.02796
1.0/5	1.03	55.93	0.02686
1.0/3	1.03	55.65	0.02785
1.0/5	1.03	55.93	0.02673
1.8/3	1.39	100.02	0.03165
1.8/5	1.39	100.00	0.03104
1.8/3	1.39	100.02	0.03153
1.8/5	1.39	100.00	0.03095
1.4/4	1.27	83.30	0.02964
1.4/4	1.27	83.30	0.02964
1.4/4	1.27	83.30	0.02962
1.4/4	1.27	83.30	0.02961
1.4/4	1.27	83.30	0.02962
0.7/4	0.85	38.55	0.02471
2.1/4	1.51	116.87	0.03230
1.4/4	1.27	83.30	0.02976
1.4/4	1.27	83.30	0.02960
1.4/2	1.28	84.54	0.03044
1.4/6	1.27	83.63	0.02883

Jg, Velocidad de Aire (cm/s); CE, Concentración de Espumante (ml/Kg de carbón); Db, diámetro de la burbuja; Reb, número de Reynolds; Nd, número de dispersión.

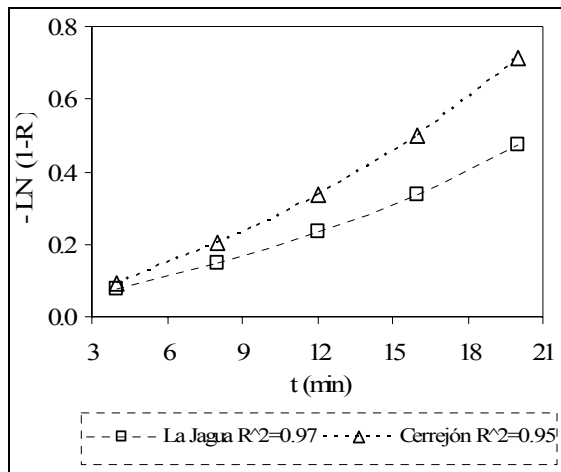


Figura 3. Cinética de la recuperación del grupo maceral vitrinita

Algo novedoso de este estudio fue haber encontrado curvas cinéticas de concentración del maceral vitrinita usando dos carbones colombianos, lo cual no había sido reportado hasta ahora en otros trabajos. Estos resultados son muy valiosos en el diseño de columnas de flotación burbujeante que tengan como objetivo la concentración del grupo maceral vitrinita usando los carbones El Cerrejón y La Jagua.

Las figuras 4 y 5 revelan las constantes cinéticas (k , min^{-1}) obtenidas de la Ec (4) de las dos muestras de carbón. Se observa que las constantes cinéticas de la recuperación del maceral vitrinita de los carbones La Jagua y El Cerrejón tienden a disminuir con el incremento en el pH. Los valores más altos obtenidos de la constante cinética de la vitrinita para los carbones La Jagua y El Cerrejón se obtuvieron en medio ácido ($0,692 \text{ min}^{-1}$ a pH 4 y $0,559 \text{ min}^{-1}$ a pH 5, respectivamente). Sin embargo, a pH 7 el valor obtenido para el carbón El Cerrejón fue de $0,569 \text{ min}^{-1}$.

Lo anterior representa que en condiciones ácidas la superficie de la vitrinita de los dos carbones se vuelve más hidrofóbica, originando mayor adhesión partícula – burbuja, lo cual genera heterocoagulación entre ellas debido a la fuerzas atractiva hidrofóbica. En

condiciones básicas se crea una fuerte adsorción de las moléculas de agua (interacción electrostática), a través de los enlaces de hidrógeno, como consecuencia de la ionización de los grupos carboxílicos, carbonilos y fenólicos polares, produciendo una película húmeda estable en la superficie del maceral con las moléculas de agua, haciendo la superficie de éstos más hidrofílicas en dichas condiciones, lo cual afecta directamente la constante cinética.

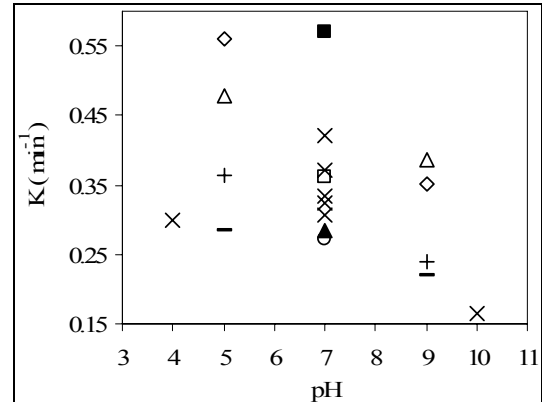


Figura 4. Constante cinética del maceral vitrinita vs. pH Carbón El Cerrejón. ■ Jg 0.7 cm/s CE 4 ml/kg, ◇ Jg 1.0 cm/s CE 3 ml/kg, △ Jg 1.0 cm/s CE 5 ml/kg, X Jg 1.4 cm/s CE 4 ml/kg, □ Jg 1.4 cm/s CE 2 ml/kg, O Jg 1.4 cm/s CE 6 ml/kg, + Jg 1.8 cm/s CE 3 ml/kg, - Jg 1.8 cm/s CE 5 ml/kg, ▲ Jg 2.1 cm/s CE 4 ml/kg, ◆ Jg 1.0 cm/s CE 3 ml/kg N

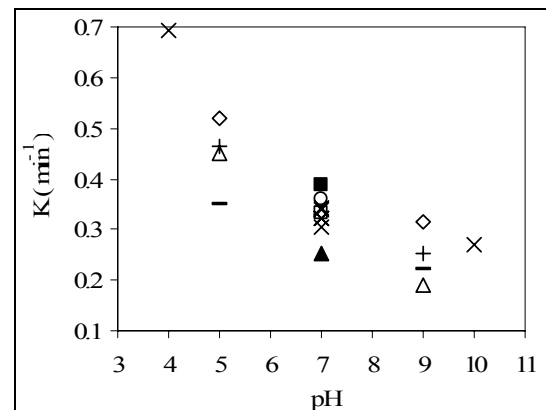


Figura 5. Constante cinética del maceral vitrinita vs. pH Carbón La Jagua. ■ Jg 0.7 cm/s CE 4 ml/kg, ◇ Jg 1.0 cm/s CE 3 ml/kg, △ Jg 1.0 cm/s CE 5 ml/kg, X Jg 1.4 cm/s CE 4 ml/kg, □ Jg 1.4 cm/s CE 2 ml/kg, O Jg 1.4 cm/s CE 6 ml/kg, + Jg 1.8 cm/s CE 3 ml/kg, - Jg 1.8 cm/s CE 5 ml/kg, ▲ Jg 2.1 cm/s CE 4 ml/kg, ◆ Jg 1.0 cm/s CE 3 ml/kg N

El decrecimiento en la constante cinética con el incremento del pH mostrados en los carbones El Cerrejón y La Jagua sugiere la presencia de grupos carboxilos (COOH), carbonilos (C=O) y fenólicos polares en esos carbones, grupos que incrementan la hidratación a través de los enlaces de hidrógeno con las moléculas de agua, así como la precipitación de las especies minerales tales como $\text{Fe}(\text{OH})_2$ y $\text{Fe}(\text{OH})_3$ en la superficie del carbón (Tao *et al.*, 2002; Somasundaran *et al.*, 1994a; Somasundaran *et al.*, 1994b).

Es de notar que el pH es un factor importante en la flotación de carbón, donde los iones OH^- y H^+ afectan el potencial de superficie, actúan sobre la superficie del carbón y cambian el grado de polaridad y la estructura de la doble capa entre el agua y el carbón (Tao *et al.*, 2002; Somasundaran *et al.*, 1994a; Somasundaran *et al.*, 1994b; Honaker y Mohanty 1996).

Tal como se presenta en las figuras 4 y 5, pequeños valores de velocidad del aire y concentración de espumante generan incremento en la constante cinética como consecuencia de los pequeños diámetros de burbujas obtenidos a esas condiciones, los cuales incrementan la probabilidad de contacto entre partículas y burbujas. Para los carbones utilizados, altos valores de la constante cinética de la recuperación de vitrinita se obtuvieron en un rango de velocidad del aire entre 0,7 y 1,4 cm/s con concentración de espumante de 3 y 4 ml/kg de carbón y diámetros de burbuja entre 0.85 y 1.3 mm.

Los anteriores resultados podrían explicarse por las interacciones existentes entre los grupos funcionales que contienen oxígeno en la vitrinita, tales como [-OH], [-COOH], [C=O], [-C-O-C-] y la carga positiva del ion Na^+ de la molécula del espumante. Sin embargo, estos altos valores de recuperación del maceral vitrinita también se asocian al contenido de cenizas, debido a la interacción de la carga negativa del oxígeno en la molécula del espumante y a los cationes de la materia mineral hallada en la superficie del carbón, que se encuentra asociada con el grupo maceral vitrinita (Bozena 1987; Arnold y Aplan, 1989).

El aumento de la constante cinética con el decrecimiento en la velocidad del aire y la concentración de espumante (disminución del diámetro de la burbuja) es consistente con la Ecuación (5), la cual muestra que la constante cinética varía con el cociente del diámetro de la burbuja al cubo (k varía con $1/\text{Db}^3$). Con el conocimiento de las constantes cinéticas se puede diseñar o evaluar el comportamiento de una columna de flotación que trabaja en régimen de flujo pistón similarmente a como se hace con reactores químicos tipo flujo pistón (PFR).

El análisis estadístico de la constante cinética indicó que el pH tiene un efecto significativo en el carbón La Jagua, mientras que el flujo de aire tiene significancia en el carbón El Cerrejón. De igual manera, se encontraron efectos de curvatura para las diferentes variables utilizadas, mostrando que el pH tiene efecto significativo para los términos cuadráticos en las dos muestras de carbón. En cuanto a los efectos cruzados, no se encontró significancia en ninguno de los carbones (Hicks, 1982; Montgomery, 2001).

La cinética de flotación de la vitrinita fue afectada por la velocidad del aire, el pH y la concentración de espumante. Las diferencias en la constante cinética de flotación de cada carbón se deben principalmente a la naturaleza química (variedad de plantas que lo originaron) de la vitrinita, así como también al provincialismo y condiciones geológicas, geográficas, climatológicas y biológicas durante su formación.

Estas diferencias son causa principal de los cambios en la hidrofobicidad del maceral vitrinita, liptinita e inertinita. Otros factores, tales como el contenido de grupos funcionales que contienen oxígeno (afectan de manera significativa la hidrofobicidad de los grupos macerales) y la hidrodinámica de la columna de flotación, son importantes en el proceso de flotación de macerales (Arnold y Aplan, 1989).

Conclusiones

Los resultados mostraron que las mejores condiciones de operación para obtener altos valores de la constante cinética del grupo maceral vitrinita fueron a pH ácidos ($0,692 \text{ min}^{-1}$ a pH 4 para La Jagua y $0,559 \text{ min}^{-1}$ a pH 5 para El Cerrejón). Estos resultados se deben a la ionización de grupos funcionales que contienen oxígeno, como consecuencia de la hidratación de la superficie del carbón generada por los enlaces de hidrógeno.

Altos valores de la constante cinética del maceral vitrinita se obtuvieron a pequeños valores de la velocidad del aire y concentración de espumante (1,0 cm/s y 3 ml de espumante/kg de carbón) como consecuencia de los pequeños diámetros de burbuja obtenidos (crecimiento en el área de superficie de las burbujas), que incrementan la probabilidad de contacto entre partículas y burbujas.

El análisis estadístico de la constante cinética indicó que el pH tiene un efecto significativo en el carbón La Jagua, mientras que el flujo de aire tiene significancia en el carbón El Cerrejón. Esto señala que la cinética de flotación de la vitrinita se afecta por la velocidad del aire, el pH y la concentración de espumante. Las diferencias surgidas en la constante cinética de flotación de cada carbón se deben principalmente a la naturaleza química de la vitrinita, así como también al provincialismo y condiciones geológicas, geográficas, climatológicas y biológicas durante su formación.

Los valores de las constantes cinéticas se originan principalmente por las diferencias de flotabilidad de cada carbón como consecuencia de los distintos grados de carbonización que presentan las muestras, así como también, a la composición petrográfica, grupos funcionales, distribución mineralógica, modo y tipo de ocurrencia de estos minerales.

Con los valores de las constantes cinéticas encontradas se pueden diseñar columnas de flotación a escala industrial usando estos dos carbones colombianos.

Agradecimientos

Los autores expresan sus agradecimientos al Instituto Colombiano de Ciencia y Tecnología (Colciencias) por el apoyo económico al estudiante Jorge Luis Piñeres a través de la convocatoria para doctorados nacionales y al proyecto "Separación de macerales de carbones colombianos usando flotación en columna", con código 1106-06-17318.

Bibliografía

- Angadi, S., Suresh, Dr., Kinetic and entrainment studies in batch Flotation of West Bokaro (TISCO) coal fines., Proceedings of the National Seminar on Performance Optimization. of Beneficiation Plants, IIME, Dhanbad, India, 1990, pp. 4–6.
- Arnold, B., Aplan, F. Hydrophobicity of coal macerals., *Fuel*, 68, 1989, pp. 651–658.
- Barnwal, J., Majumder, A., Govindarajan, B., Rao, T., Modeling of coal flotation in a batch and continuous cell operation: Part 1: Kinetic approach., *Coal Preparation*, 26, 3, 2006, pp. 123–136.
- Bozena, B., Studies on floatability of maceral of bituminous coal of various coalification degrees., *Fuel Processing Technology*, 16, 1987, pp. 191–204.
- Brożek, M., Młynarczykowska, A., Application of the stochastic model for analysis of flotation kinetics with coal as an example., *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 40, 2006, pp. 31–44.
- Dobby, G., Finch, J. Flotation column scale-up and modelling., *CIM Bulletin*, 79, 889, 1986, pp. 89–96.
- Finch, J., Dobby, G., *Column Flotation*, Pergamon Press, 1990.
- Hernández, F., Calero, M., Froth flotation: kinetic models based on chemical analogy., *Chemical Engineering and Processing*, 40, 2001, pp. 269–275.
- Hicks, D., *Fundamental concepts in the design of experiments*, Saunders Collage Publishing, 1982.

- Honaker, R., Mohanty, M., Enhanced column flotation performance for fine coal cleaning., *Mineral Engineering*, 9, 1996, pp. 931-945.
- Honaker, R., Mohanty, M., Crelling, J., Coal maceral separation using column flotation, *Minerals Engineering*., 9, 1996, pp. 449-464.
- Kizgut, S., A case study on the selective separation of coal macerals by flotation on pilot scale., Karaelmas University, Engineering Faculty, Department of Mining Engineering, Turkey, 2001.
- Kizgut, S., Miles, N., Cloke, M., Production of coal maceral concentrates by flotation., *Coal Science*, Vol. II, 1995, pp. 1553-1556.
- Leonard, J., Hardinge, B., *Coal Preparation*. Society for Mining., Metallurgy and Exploration, inc., 1991.
- Levenspiel, O., *Chemical Reaction Engineering*., J. Wiley & Sons, 1972.
- Montgomery, D., *Design and analysis of experiments*., Fifth Edition. John Wiley & Sons Inc., 2001.
- Piñeres, J., Fenómenos superficiales y cinéticos en la concentración del grupo maceral vitrinita en fracciones beneficiadas de carbones Colombianos obtenidas por flotación burbujeante., Thesis Ph.D., Escuela de Ingeniería Química, Universidad del Valle, Colombia, 2008.
- Polat, M., Chander, S., First-order flotation kinetics models and methods for estimation of the true distribution of flotation rate constants., *International Journal of Mineral Processing*, 58, 2000, pp. 145-166.
- Rosenbaum, J., Fuerstenau, D., Beneficiation of fine Western coal by froth flotation., *AIChE Symp. Ser.*, 78, 216, 1982, pp. 19-28.
- Somasundaran, D., Vasudevan, T., Harris, C., Role of pH and dissolved mineral species in Pittsburg N° 8 coal flotation system. I Floatability of coal., *International Journal of Mineral Processing*, 41, 1994a, pp. 201-214.
- Somasundaran, D., Vasudevan, T., Harris, C., Role of pH and dissolved mineral species in Pittsburg N° 8 coal flotation system, II Separation of pyrite and non-pyritic minerals from coal., *International Journal of Mineral Processing*, 41, 1994b, pp. 215-225.
- Stach, E., Mackowsky, M., Teichmuller, M., Taylor, G., Chandra, D., Teichmuller, R., *Stach's textbook of coal petrology*., Gebruder Borntraeger, 1982.
- Tao, D., Li, B., Johnson, S., Parehk B., A flotation study of refuse pond coal slurry., *Fuel Processing Technology*, 76, 2002, pp. 201-210.
- Shu, X., Wang, Z., Xu, J., Separation and preparation of macerals in Shenfu coals by flotation., *Fuel*, 81, 2002, pp. 495-501.
- Yoon, R., Mao, L., Application of extended DLVO theory. IV derivation of flotation rate equation from first principles., *Journal of Colloid and Interface Science*, 181, 1996, pp. 613-626.