



Universidad
del Atlántico

CÓDIGO: FOR-DO-109

VERSIÓN: 0

FECHA: 03/06/2020

**AUTORIZACIÓN DE LOS AUTORES PARA LA CONSULTA, LA
REPRODUCCIÓN PARCIAL O TOTAL, Y PUBLICACIÓN ELECTRÓNICA DEL
TEXTO COMPLETO**

Puerto Colombia, 6 de diciembre de 2023

Señores

DEPARTAMENTO DE BIBLIOTECAS

Universidad del Atlántico

Cuidad

Asunto: Autorización Trabajo de Grado

Cordial saludo,

Yo, **SILVIA PATRICIA BELLICH FERNANDEZ**, identificado(a) con **C.C. No. 1.140.858.898** de **Barranquilla**, autor(a) del trabajo de grado titulado **Evaluación de la concentración de elementos contaminantes en muestras de carbón procesadas por un sistema de limpieza avanzado** presentado y aprobado en el año **2023** como requisito para optar al título Profesional de **Maestría en Ingeniería Química por Profundización**; autorizo al Departamento de Bibliotecas de la Universidad del Atlántico para que, con fines académicos, la producción académica, literaria, intelectual de la Universidad del Atlántico sea divulgada a nivel nacional e internacional a través de la visibilidad de su contenido de la siguiente manera:

- Los usuarios del Departamento de Bibliotecas de la Universidad del Atlántico pueden consultar el contenido de este trabajo de grado en la página Web institucional, en el Repositorio Digital y en las redes de información del país y del exterior, con las cuales tenga convenio la Universidad del Atlántico.
- Permitir consulta, reproducción y citación a los usuarios interesados en el contenido de este trabajo, para todos los usos que tengan finalidad académica, ya sea en formato CD-ROM o digital desde Internet, Intranet, etc., y en general para cualquier formato conocido o por conocer.

Esto de conformidad con lo establecido en el artículo 30 de la Ley 23 de 1982 y el artículo 11 de la Decisión Andina 351 de 1993, "Los derechos morales sobre el trabajo son propiedad de los autores", los cuales son irrenunciables, imprescriptibles, inembargables e inalienables.

Atentamente,

SILVIA PATRICIA BELLICH FERNANDEZ
C.C. No. 1.140.858.898 de BARRANQUILLA

DECLARACIÓN DE AUSENCIA DE PLAGIO EN TRABAJO ACADÉMICO PARA GRADO

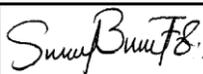
Este documento debe ser diligenciado de manera clara y completa, sin tachaduras o enmendaduras y las firmas consignadas deben corresponder al (los) autor (es) identificado en el mismo.

Puerto Colombia, 6 de diciembre de 2023

Una vez obtenido el visto bueno del director del trabajo y los evaluadores, presento al **Departamento de Bibliotecas** el resultado académico de mi formación profesional o posgradual. Asimismo, declaro y entiendo lo siguiente:

- El trabajo académico es original y se realizó sin violar o usurpar derechos de autor de terceros, en consecuencia, la obra es de mi exclusiva autoría y detento la titularidad sobre la misma.
- Asumo total responsabilidad por el contenido del trabajo académico.
- Eximo a la Universidad del Atlántico, quien actúa como un tercero de buena fe, contra cualquier daño o perjuicio originado en la reclamación de los derechos de este documento, por parte de terceros.
- Las fuentes citadas han sido debidamente referenciadas en el mismo.
- El (los) autor (es) declara (n) que conoce (n) lo consignado en el trabajo académico debido a que contribuyeron en su elaboración y aprobaron esta versión adjunta.

Título del trabajo académico:	Evaluación de la concentración de elementos contaminantes en muestras de carbón procesadas por un sistema de limpieza avanzado.
Programa académico:	Maestría en Ingeniería Química por Profundización

Firma de Autor 1:							
Nombres y Apellidos:	SILVIA PATRICIA BELLICH FERNANDEZ						
Documento de Identificación:	CC	X	CE	PA	Número:	1.140.858.898	
Nacionalidad:	Colombiana			Lugar de residencia:	Barranquilla		
Dirección de residencia:	Calle 92 No. 52C-53 Apto 3B						
Teléfono:	3155097942			Celular:	3155097942		



FORMULARIO DESCRIPTIVO DEL TRABAJO DE GRADO

TÍTULO COMPLETO DEL TRABAJO DE GRADO	EVALUACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE ELEMENTOS CONTAMINANTES EN MUESTRAS DE CARBÓN PROCESADAS POR UN SISTEMA DE LIMPIEZA AVANZADO.
AUTOR(A) (ES)	SILVIA PATRICIA BELLICH FERNANDEZ
DIRECTOR (A)	JORGE LUIS PIÑERES MENDOZA
CO-DIRECTOR (A)	JUAN MANUEL BARRAZA BURGOS
JURADOS	LUIS GUILLERMO OBREGON QUIÑONES MIGUEL ÁNGEL MUESES
TRABAJO DE GRADO PARA OPTAR AL TÍTULO DE	MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA
PROGRAMA	MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA
PREGRADO / POSTGRADO	POSTGRADO
FACULTAD	INGENIERIA
SEDE INSTITUCIONAL	SEDE NORTE – PUERTO COLOMBIA
AÑO DE PRESENTACIÓN DEL TRABAJO DE GRADO	2023
NÚMERO DE PÁGINAS	97
TIPO DE ILUSTRACIONES	DESCRIBIR TIPO DE ILUSTRACIONES: Tablas, diagramas, Planos, y Fotografías
MATERIAL ANEXO (VÍDEO, AUDIO, MULTIMEDIA O PRODUCCIÓN ELECTRÓNICA)	NO APLICA
PREMIO O RECONOCIMIENTO	NO APLICA



**EVALUACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE ELEMENTOS CONTAMINANTES EN
MUESTRAS DE CARBÓN PROCESADAS POR UN SISTEMA DE LIMPIEZA
AVANZADO**

SILVIA PATRICIA BELLICH FERNANDEZ

**TRABAJO DE GRADO PARA OPTAR AL TÍTULO DE MAESTRÍA EN INGENIERÍA
QUÍMICA POR PROFUNDIZACIÓN**

PROGRAMA DE MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA

FACULTAD DE INGENIERÍA

UNIVERSIDAD DEL ATLÁNTICO

PUERTO COLOMBIA

2023



**EVALUACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE ELEMENTOS CONTAMINANTES EN
MUESTRAS DE CARBÓN PROCESADAS POR UN SISTEMA DE LIMPIEZA
AVANZADO**

SILVIA PATRICIA BELLICH FERNANDEZ

**TRABAJO DE GRADO PARA OPTAR AL TÍTULO DE MAESTRÍA QUÍMICA POR
PROFUNDIZACIÓN**

JORGE LUIS PIÑERES MENDOZA

DOCTOR EN INGENIERÍA; ENFÁSIS EN INGENIERÍA QUÍMICA

PROGRAMA DE MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA

FACULTAD DE INGENIERÍA

UNIVERSIDAD DEL ATLÁNTICO

PUERTO COLOMBIA

2023

NOTA DE ACEPTACION

DIRECTOR(A)

JURADO(A)S

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por permitir que todo esto fuera posible.

A mis padres Martha Fernández y Dino Bellich, mi hermana Melissa Bellich y mis abuelos, especialmente a Silvia Giovannetty por su apoyo incondicional.

Al profesor Jorge Luis Piñeres, Ph.D., Director del proyecto. Mi más sincero agradecimiento por su tutoría y apoyo durante el desarrollo de la investigación.

Al Laboratorio de Transformación del Carbón de la Universidad del Valle, de manera especial al profesor Juan Manuel Barraza, Ph.D., Codirector del proyecto. Su aporte fue significativo para el desarrollo del proyecto.

Al Laboratorio del Instituto de Minerales CIMEX de la Facultad de Minas de la Universidad Nacional de Colombia sede Medellín, de manera especial al profesor Oswaldo Bustamante, Ph.D.

Al Laboratorio de Bioprocesos de la Universidad del Atlántico, especialmente al profesor Alberto Albis, Ph.D.

A la empresa S.G.S., especialmente a la Ing. Yomaira Díaz, por la realización de todo los análisis de las muestras.

A mi colega y amiga incondicional Sherlys Bolívar y mí ahijada Gaby, mi profundo agradecimiento por su apoyo durante todos estos años.

EVALUACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE ELEMENTOS CONTAMINANTES EN MUESTRAS DE CARBÓN PROCESADAS POR UN SISTEMA DE LIMPIEZA AVANZADO

RESUMEN

Este documento presenta los resultados de la investigación realizada en una columna de flotación test rig de la reducción del contenido de elementos trazas (Antimonio Sb, Arsénico As, Cadmio Cd, Cobalto Co, Cobre Cu, Cromo Cr, Manganeseo Mn, Níquel Ni, Zinc Zn, Plomo Pb y Vanadio V), contenido de cenizas y porcentaje de recuperación másica en dos muestras de carbón Colombiano; Caypa (Guajira: zona norte) y Guachinte (Cauca: zona sur occidental). El tamaño de partícula utilizado durante todas las corridas experimentales fue de pasante malla 400 (-38 μm), se utilizaron como variables independientes la concentración de colector y espumante.

Los resultados mostraron que los carbones Caypa y Guachinte presentaron porcentajes de recuperaciones másicas, superiores al 70%. Los máximos porcentajes de recuperación másica fueron; para el carbón Caypa 98.39% y para el carbón Guachinte 94.71%, fueron obtenidos concentración de colector de 0.96 y 1.28 kg de colector/tonelada de carbón y 40 – 30 ppm de concentración de espumante respectivamente.

Para las reducciones del porcentaje de cenizas, el mayor valor para el carbón Caypa fue de 83.75% y para el carbón Guachinte el mayor valor fue de 71.46%, obtenidos a 0.64 y 0.96 kg de colector/tonelada de carbón de concentración de colector y 20 - 10 ppm de concentración de espumante respectivamente. Con respecto al porcentaje de reducción de elementos trazas (Antimonio Sb, Arsénico As, Cadmio Cd, Cobalto Co, Cobre Cu, Cromo Cr, Manganeseo Mn, Níquel Ni, Plomo Pb, Vanadio V, Zinc Zn) se presentaron reducciones significativas para los elementos Pb (73.4%), Mn (69.9%), Cr (51.4%) y As (52.7%) para el carbón Caypa, mientras que para el carbón Guachinte las reducciones significativas fueron para Mn (72%), Zn (49.7%) y Pb (39.1%).

Para el carbón Caypa las mayores reducciones (menor contenido de elementos trazas en la muestra flotada) de Arsénico As se obtuvieron a 0.96 kg de colector/ton de carbón y 30 ppm, mientras que para Cromo Cr y Manganeseo Mn se obtuvieron a 0.96 kg/ton de carbón y 50 ppm de concentración de colector y espumante respectivamente. Para Plomo Pb se obtuvieron a 0.96 kg de colector/ton de carbón de concentración de colector y 10 ppm de concentración de espumante. En tanto que para el carbón Guachinte las mayores reducciones (menor contenido en la muestra flotada) de Manganeseo Mn, y Zinc Zn, se obtuvieron a 0.64 kg de colector/ton de carbón y 20 ppm, en tanto que para el Plomo Pb se obtuvo a 1.60 kg de colector/ton de carbón y 30 ppm de concentración de colector y espumante respectivamente.

El análisis estadístico mostró en general que la concentración de colector mostro mayor significancia en el carbón Caypa, para el porcentaje de recuperación másica, contenido de cenizas y contenido de elementos trazas comparado con el carbón Guachinte. Este comportamiento puede atribuirse a la poca afinidad entre el colector utilizado y la superficie del carbón Guachinte, así como, a las diferencias en el modo de ocurrencia de los elementos trazas, la estructura química, la distribución de los grupos macerales, la

distribución mineralógica (especie mineral y valencia), las propiedades superficiales y los grupos funcionales de cada muestra, por lo tanto, el agente colector tiene un comportamiento diferente para esta muestra de carbón.

PALABRAS CLAVE: elementos trazas, carbón, columna de flotación, análisis estadístico.

ABSTRACT

This work presents the results of the investigation carried out in a test-rig flotation column on the trace element content reduction (Antimony Sb, Arsenic As, Cadmium Cd, Cobalt Co, Copper Cu, Chromium Cr, Manganese Mn, Nickel Ni, Zinc Zn, Lead Pb and Vanadium V), ash content and mass yield in two samples of Colombian coal; Caypa (Guajira: north zone) and Guachinte (Cauca: southwest zone). The particle size used during all the experimental runs was 400 mesh (-38 μm), the collector and frother concentration were used as independent variables.

The results showed that the Caypa and Guachinte coals presented mass yield higher than 70%. The maximum mass yield were for Caypa coal 98.39%, and for Guachinte coal 94.71%, obtained collector concentration of 0.96 and 1.28 kg of collector/ton of coal and 40 - 30 ppm of frother concentration respectively.

Related to the ash percentage reductions, the highest value for Caypa coal was 83.75%, and for Guachinte coal the highest value was 71.46%, obtained at 0.64 and 0.96 kg collector/ton coal collector concentration and 20 - 10 ppm frother concentration respectively. Regarding the percentage reduction of trace elements (Antimony Sb, Arsenic As, Cadmium Cd, Cobalt Co, Copper Cu, Chromium Cr, Manganese Mn, Nickel Ni, Lead Pb, Vanadium V, Zinc Zn) significant reductions were presented for the elements Pb (73.4%), Mn (69.9%), Cr (51.4%) and As (52.7%) for Caypa coal, while for Guachinte coal the significant reductions were for Mn (72%), Zn (49.7%) and Pb (39.1%).

The highest reductions for Caypa coal (lowest trace element content in the floated samples) of Arsenic As were obtained at 0.96 kg collector/ton coal and 30 ppm, while for Chromium Cr and Manganese Mn were obtained at 0.96 kg/ton coal and 50 ppm collector and frother concentration respectively. In the case of the Lead Pb the highest reductions were obtained at 0.96 kg collector/ton coal collector concentration and 10 ppm frother concentration. For Guachinte coal, the highest reductions (lower content in the floated samples) of Manganese Mn and Zinc Zn were obtained at 0.64 kg collector/ton coal and 20 ppm, while for Lead Pb were obtained at 1.60 kg collector/ton coal and 30 ppm collector and frother concentration, respectively.

The statistical analysis showed that generally the collector concentration showed greater significance in the Caypa coal, for mass yield, ash content and trace element content compared to the Guachinte coal. This behavior can be attributed to the low affinity between the collector used and the Guachinte coal, as well as the differences in the mode of occurrence of the trace elements, the chemical structure, the macerals groups distribution, the mineralogical distribution (mineral species and valence), the surface properties and the functional groups of each sample therefore the collector agent has a different behavior for this coal sample.

KEY WORDS: trace elements, coal, column flotation, statistical analysis

CONTENIDO

LISTA DE TABLAS	1
LISTA DE FIGURA	2
RESUMEN	3
INTRODUCCIÓN	7
CAPÍTULO 1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	10
CAPÍTULO 2. OBJETIVOS	11
CAPÍTULO 3. JUSTIFICACIÓN	12
CAPÍTULO 4. ESTADO DEL ARTE	13
CAPÍTULO 5. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	18
5.1 Elementos trazas del carbón	18
5.2 Flotación en columna	24
5.3 Reducción de elementos trazas.	26
CAPÍTULO 6. REDUCCIÓN DE ELEMENTOS TRAZAS EN COLUMNAS DE FLOTACIÓN	29
6.1 Importancia de reducir los elementos trazas	29
6.2 Importancia de utilizar columnas de flotación para la reducción de elementos trazas	30
6.3 Aspectos ambientales y de la salud de los elementos trazas	31
CAPÍTULO 7. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	35
7.1 Materiales y Equipos	35
7.2 Experimentación	38
7.3 Diseño Experimental	39
CAPÍTULO 8. CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS	41
8.1 Caracterización fisicoquímica de las muestras	41
8.2 Caracterización superficial de las muestras	44
CAPITULO 9. RESULTADOS Y ANÁLISIS	48
9.1 Efecto de las variables utilizadas en el proceso de flotación	48
9.2 Análisis estadístico	64

10 CONCLUSIONES y RECOMENDACIONES	71
11 BIBLIOGRAFÍA	72
APÉNDICE A	82
APÉNDICE B	87

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 7.1. Parámetros de operación

Tabla 7.2. Corridas experimentales

Tabla 8.1 Análisis próximos y elementales de las muestras

Tabla 8.2 Análisis mineralógico de las muestras

Tabla 8.3 Elementos trazas de las muestras

Tabla 8.4 Ángulo de contacto de las muestras

Tabla 9.1. Recuperación másica y contenido de cenizas de las muestras flotadas

Tabla 9.2 Resultados contenido de elementos trazas de los flotados en ppm, carbón Caypa

Tabla 9.3 Resultados contenido de elementos trazas de los flotados en ppm, carbón Guachinte

Tabla 9.4 Resultado del análisis estadístico del porcentaje de recuperación másica y del porcentaje de cenizas

Tabla 9.5 Resultado del análisis estadístico de los elementos trazas, carbón Caypa

Tabla 9.6 Resultado del análisis estadístico de los elementos trazas, carbón Guachinte

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 5.1 Esquema de los modos de ocurrencia en el carbón
- Figura 5.2 Esquema adhesión partícula-burbuja
- Figura 5.3. Esquema de una columna de flotación convencional
- Figura 7.1. Diagrama de la columna de flotación
- Figura 8.1 FT.i.r muestra de carbón Caypa
- Figura 8.2 FT.i.r muestra de carbón Guachinte

Este documento presenta los resultados de la investigación realizada en una columna de flotación test rig de la reducción del contenido de elementos trazas (Antimonio Sb, Arsénico As, Cadmio Cd, Cobalto Co, Cobre Cu, Cromo Cr, Manganeso Mn, Níquel Ni, Zinc Zn, Plomo Pb y Vanadio V), contenido de cenizas y porcentaje de recuperación másica en dos muestras de carbón Colombiano; Caypa (Guajira: zona norte) y Guachinte (Cauca: zona sur occidental). El tamaño de partícula utilizado durante todas las corridas experimentales fue de pasante malla 400 ($-38 \mu\text{m}$), se utilizaron como variables independientes la concentración de colector y espumante.

Los resultados mostraron que los carbones Caypa y Guachinte presentaron porcentajes de recuperaciones másicas, superiores al 70%. Los máximos porcentajes de recuperación másica fueron; para el carbón Caypa 98.39% y para el carbón Guachinte 94.71%, fueron obtenidos concentración de colector de 0.96 y 1.28 kg de colector/tonelada de carbón y 40 – 30 ppm de concentración de espumante respectivamente.

Para las reducciones del porcentaje de cenizas, el mayor valor para el carbón Caypa fue de 83.75% y para el carbón Guachinte el mayor valor fue de 71.46%, obtenidos a 0.64 y 0.96 kg de colector/tonelada de carbón de concentración de colector y 20 - 10 ppm de concentración de espumante respectivamente. Con respecto al porcentaje de reducción de elementos trazas (Antimonio Sb, Arsénico As, Cadmio Cd, Cobalto Co, Cobre Cu, Cromo Cr, Manganeso Mn, Níquel Ni, Plomo Pb, Vanadio V, Zinc Zn) se presentaron reducciones significativas para los elementos Pb (73.4%), Mn (69.9%), Cr (51.4%) y As (52.7%) para el carbón Caypa, mientras que para el carbón Guachinte las reducciones significativas fueron para Mn (72%), Zn (49.7%) y Pb (39.1%).

Para el carbón Caypa las mayores reducciones (menor contenido de elementos trazas en la muestra flotada) de Arsénico As se obtuvieron a 0.96 kg de colector/ton de carbón y 30 ppm, mientras que para Cromo Cr y Manganeso Mn se obtuvieron a 0.96 kg/ton de carbón y 50 ppm de concentración de colector y espumante respectivamente. Para Plomo Pb se obtuvieron a 0.96 kg de colector/ton de carbón de concentración de colector y 10 ppm de concentración de espumante. En tanto que para el carbón Guachinte las mayores reducciones (menor contenido en la muestra flotada) de Manganeso Mn, y Zinc Zn, se obtuvieron a 0.64 kg de colector/ton de carbón y 20 ppm, en tanto que para el Plomo Pb se obtuvo a 1.60 kg de colector/ton de carbón y 30 ppm de concentración de colector y espumante respectivamente.

El análisis estadístico mostró en general que la concentración de colector mostro mayor significancia en el carbón Caypa, para el porcentaje de recuperación másica, contenido de cenizas y contenido de elementos trazas comparado con el carbón Guachinte. Este comportamiento puede atribuirse a la poca afinidad entre el colector utilizado y la superficie del carbón Guachinte, así como, a las diferencias en el modo de ocurrencia de los elementos trazas, la estructura química, la distribución de los grupos macérales, la distribución mineralógica (especie mineral y valencia), las propiedades superficiales y los grupos funcionales de cada muestra, por lo tanto, el agente colector tiene un comportamiento diferente para esta muestra de carbón.

Palabras claves: elementos trazas, carbón, columna de flotación, análisis estadístico

ABSTRACT

This work presents the results of the investigation carried out in a test-rig flotation column on the trace element content reduction (Antimony Sb, Arsenic As, Cadmium Cd, Cobalt Co, Copper Cu, Chromium Cr, Manganese Mn, Nickel Ni, Zinc Zn, Lead Pb and Vanadium V), ash content and mass yield in two samples of Colombian coal; Caypa (Guajira: north zone) and Guachinte (Cauca: southwest zone). The particle size used during

all the experimental runs was 400 mesh (-38 μm), the collector and frother concentration were used as independent variables.

The results showed that the Caypa and Guachinte coals presented mass yield higher than 70%. The maximum mass yield were for Caypa coal 98.39%, and for Guachinte coal 94.71%, obtained collector concentration of 0.96 and 1.28 kg of collector/ton of coal and 40 - 30 ppm of frother concentration respectively.

Related to the ash percentage reductions, the highest value for Caypa coal was 83.75%, and for Guachinte coal the highest value was 71.46%, obtained at 0.64 and 0.96 kg collector/ton coal collector concentration and 20 - 10 ppm frother concentration respectively. Regarding the percentage reduction of trace elements (Antimony Sb, Arsenic As, Cadmium Cd, Cobalt Co, Copper Cu, Chromium Cr, Manganese Mn, Nickel Ni, Lead Pb, Vanadium V, Zinc Zn) significant reductions were presented for the elements Pb (73.4%), Mn (69.9%), Cr (51.4%) and As (52.7%) for Caypa coal, while for Guachinte coal the significant reductions were for Mn (72%), Zn (49.7%) and Pb (39.1%).

The highest reductions for Caypa coal (lowest trace element content in the floated samples) of Arsenic As were obtained at 0.96 kg collector/ton coal and 30 ppm, while for Chromium Cr and Manganese Mn were obtained at 0.96 kg/ton coal and 50 ppm collector and frother concentration respectively. In the case of the Lead Pb the highest reductions were obtained at 0.96 kg collector/ton coal collector concentration and 10 ppm frother concentration. For Guachinte coal, the highest reductions (lower content in the floated samples) of Manganese Mn and Zinc Zn were obtained at 0.64 kg collector/ton coal and 20 ppm, while for Lead Pb were obtained at 1.60 kg collector/ton coal and 30 ppm collector and frother concentration, respectively.

The statistical analysis showed that generally the collector concentration showed greater significance in the Caypa coal, for mass yield, ash content and trace element content compared to the Guachinte coal. This behavior can be attributed to the low affinity between

the collector used and the Guachinte coal, as well as the differences in the mode of occurrence of the trace elements, the chemical structure, the macerals groups distribution, the mineralogical distribution (mineral species and valence), the surface properties and the functional groups of each sample therefore the collector agent has a different behavior for this coal sample.

Keywords: trace elements, coal, column flotation, statistical analysis

En la actualidad el carbón representa una de las principales fuentes para la generación de energía eléctrica debido a las grandes reservas mundiales existentes. El carbón también es utilizado en procesos tales como coquización, gasificación y licuefacción. Su importante rol como energético estimula el desarrollo de procesos que permitan garantizar la obtención de un producto de calidad, capaz de competir con otras fuentes de energía y de manera amigable con el medio ambiente.

La caracterización fisicoquímica y mineralógica que presentan los carbones define su uso. Estas características dependen del ambiente geológico durante su formación en el cual se depositó la materia orgánica y la materia mineral. El potencial para una mayor regulación de las emisiones de las plantas de energía de carbón ha generado un considerable interés en los elementos identificados como posibles contaminantes. Las Enmiendas de 1990 a la Ley del Aire Limpio y Contaminantes Atmosféricos Peligrosos (HAPs de los Estados Unidos) identificaron 189 elementos potencialmente peligrosos (contaminantes atmosféricos), de los cuales el carbón presenta una variedad de estos elementos peligrosos, llamados elementos trazas. Entre estos elementos peligrosos se encuentran: Berilio Be, Cromo Cr, Manganeseo Mn, Cobalto Co, Níquel Ni, Cobre Cu, Zinc Zn, Arsénico As, Selenio Se, Cadmio Cd, Antimonio Sb, Mercurio Hg, Plomo Pb y Vanadio V.

De acuerdo con lo anterior, recientemente se están buscando estrategias para reducir concentraciones de elementos trazas a través de los procesos de limpieza del carbón. Uno de estos procesos lo representa la separación por flotación en columna en donde se aprovecha la diferencia de las propiedades superficiales (hidrofobicidad) que existe entre la materia orgánica y la materia mineral en el carbón. La flotación en columna provee un mejoramiento en la tecnología de flotación, debido a que utiliza tamaños de burbuja muy pequeños y un ambiente más estable que la celda de flotación, produciendo una

recuperación eficiente y selectiva de las partículas concentradas en materia orgánica [12, 31].

En la actualidad no existen muchos estudios de limpieza de carbón específicamente dirigidos a reducir la concentración de elementos trazas usando *columnas de flotación*, por tal razón el objetivo de esta investigación fue estudiar el efecto de la concentración de colector y espumante sobre el contenido de elementos trazas en muestras flotadas usando una columna de flotación test-rig. Para ello se utilizó un diseño factorial 2^2 central compuesto con cuatro puntos centrales; se escogieron como variables independientes la concentración de colector y espumante y como variables dependientes o de respuesta, el contenido de elementos trazas en la corriente flotada, así como el contenido de cenizas y el porcentaje de rendimiento másico.

Esta tesis de maestría titulada: *Evaluación de la concentración de elementos contaminantes en muestras de carbón procesadas por un sistema de limpieza avanzado* se divide en 10 capítulos distribuidos de la siguiente forma: En el capítulo 1 se presentan el planteamiento del problema; el capítulo 2 se muestran los objetivos; en el capítulo 3 se muestra la justificación; en el capítulo 4 se presenta el estado del arte; en el capítulo 5 se muestra el fundamento teórico; en el capítulo 6 se exhibe la reducción de elementos trazas en columnas de flotación; en el capítulo 7 se muestra el procedimiento experimental, en el capítulo 8 se presenta la caracterización de las muestras; en el capítulo 9 se muestra el análisis de resultados, finalmente en el capítulo 10 se muestran las conclusiones y recomendaciones.

Este trabajo fue desarrollada dentro del proyecto de Investigación: Impacto Caribe titulado: *Producción de carbones activados para remover metales pesados a partir de residuos de minería del carbón beneficiados por procesos de flotación*, financiado por la Vicerrectoría de Investigación de la Universidad del Atlántico.

La primera fase del proyecto que corresponde a la reducción del contenido de cenizas fue desarrollada por la estudiante de Maestría en Ingeniería Química Silvia Patricia Bellich, publicada en un artículo científico titulado:

Piñeres, J., Barraza, J., Bellich, S., Effect of Diesel Oil and Mixture of Alcohol-Glycol Ether on Colombian Ultrafine Coal Cleaning Using a Test-Rig Closed-Loop Flotation Column. *Revista Ingeniería e Investigación*, 42 (1), 2022 (E88273).
<https://doi.org/10.15446/ing.investig.v42n1.88273>.

Los datos correspondientes al contenido de elementos trazas que se reportan en esta tesis de maestría no ha sido publicados.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En la actualidad el carbón es una de las principales fuentes de energía (producción de energía eléctrica), el cual, juega un rol importante en la industria de los combustibles (Industria Energética). Sin embargo; la combustión del carbón produce un impacto ambiental significativo, principalmente por la emisión de gases peligrosos y desechos sólidos. Una porción de estas emisiones está constituida por elementos trazas tales como: Mercurio Hg, Arsénico As, Plomo Pb entre otros, los cuales producen efectos negativos al medio ambiente y la salud humana [1].

Durante los procesos de combustión del carbón se producen emisiones de diversos compuestos químicos como metales pesados, azufre y compuestos orgánicos volátiles. Estos compuestos pueden ser emitidos al ambiente en fase gaseosa y asociados a la superficie de las cenizas, producto de la combustión. Las concentraciones de estos elementos en las emisiones están determinadas por las características iniciales del carbón antes de ser alimentado a las plantas de combustión [2].

En Colombia, a pesar de ser el quinto país exportador de carbón a nivel mundial, existe poca información disponible en la literatura sobre investigaciones enfocados en la reducción de los niveles de elementos trazas en carbón Colombianos y su relación con los procesos de limpieza de carbón.

Por lo anterior, se plantea determinar la relación entre la disminución del porcentaje de ceniza y la variación de la concentración de elementos trazas en muestras de carbón procesadas mediante un sistema de limpieza de carbón avanzado. ¿Un sistema avanzado de limpieza de carbón puede ser eficiente para reducir los niveles de elementos trazas en muestras de carbón?

2.1 OBJETIVO GENERAL

Evaluar la variación en la concentración de elementos trazas en muestras de carbón procesadas una columna de flotación.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar la concentración de elementos trazas en las muestras de carbón.
- Establecer el efecto de los reactivos de flotación sobre la concentración de elementos trazas en las muestras de carbón flotadas.
- Analizar la relación entre el rendimiento másico de la columna de flotación y la variación en la concentración de elementos trazas.

JUSTIFICACIÓN

En la actualidad se realizan grandes esfuerzos en la búsqueda e investigación de fuentes de energía renovables; sin embargo, dadas las grandes reservas de carbón a nivel mundial y los desarrollos tecnológicos alcanzados en la actualidad, se hace indispensable continuar con las investigaciones para mitigar el impacto ambiental derivado del uso y la combustión del carbón.

Los procesos de limpieza de carbón permiten mejorar su desempeño en los procesos de combustión, a su vez, contribuyen a la disminución en la generación de cenizas, elementos trazas y gases de postcombustión. Existen diferentes tecnologías para la limpieza del carbón, sin embargo, la flotación espumante puede ser un proceso eficiente debido a que su fundamento fenomenológico se basa en el uso de partículas ultra-finas tales como los que forman los elementos trazas en el carbón.

Estudios realizados en el tema han mostrado que existe una notable reducción en la concentración de los elementos trazas después de un proceso de limpieza. Lo anterior, puede ser atribuido a la relación existente entre la disminución del porcentaje de ceniza y la reducción en la concentración de elementos traza [3].

Durante mucho tiempo se ha reconocido que el uso de carbón como fuente de energía tiene consecuencias ambientales. Se han llevado a cabo investigaciones sobre los problemas ambientales asociados con la extracción, el procesamiento y la combustión de este. Por lo anterior, se han dedicado esfuerzos al estudio de la variación en la concentración de elementos trazas para muestras de carbón que han sido tratadas en plantas de procesamiento.

En el año 1989, Norton y Markuszewski abordaron la problemática de los elementos trazas en el carbón, destacando su impacto negativo tanto desde una perspectiva ambiental como tecnológica. En su investigación, señalaron que la mayoría de estos elementos se encuentran asociados principalmente con las fases minerales del carbón, lo que abre la posibilidad de su eliminación mediante métodos tradicionales de beneficio físico. Sin embargo, resaltaron la limitación de estos métodos para eliminar aquellos elementos trazas que están ligados a la matriz orgánica del carbón o que se encuentran finamente dispersos en su estructura. Ante esta dificultad, los autores sugirieron que podrían ser necesarios tratamientos químicos para abordar la eliminación de estos componentes trazas. Sus hallazgos, basados en datos recopilados de diversos estudios, indicaron que la limpieza utilizando una variedad de técnicas, como mesas concentradoras, zarandas, ciclones heavy-media, hidrociclones, flotación espumante y aglomeración con aceite, podría resultar efectiva en la eliminación de elementos trazas en ciertos tipos de carbón. Sin embargo, subrayaron la variabilidad en la eficiencia de eliminación observada entre diferentes tipos de carbón, lo que resaltó la dependencia de la efectividad de limpieza con respecto al tipo de carbón empleado en los procesos [4].

Norton et al., en el año 1991 abordaron una preocupación fundamental relacionada con la generación de energía en los Estados Unidos, donde las plantas de energía consumen

aproximadamente 700 millones de toneladas de carbón anualmente para la producción de electricidad. Este consumo masivo de carbón plantea la posibilidad de liberar anualmente miles de toneladas de elementos trazas potencialmente peligrosos en el entorno ambiental a través de la combustión del carbón. Además, el estudio destacó la importancia de considerar otras áreas de preocupación ambiental, como la disposición y la subsiguiente lixiviación de los residuos y cenizas de carbón, incluyendo los efluentes que contienen cenizas como el lodo de los lavadores. Un aspecto crítico abordado fue la capacidad de los elementos trazas para contaminar y perjudicar los catalizadores utilizados en los procesos de conversión catalítica del carbón. Por lo tanto, los elementos trazas presentes en el carbón se revelaron como una preocupación crucial tanto para los procesos de combustión como para los procesos de conversión de este recurso. El informe se enfocó en discutir temas específicos relacionados con los elementos trazas en el carbón, su presencia en los residuos antes y después de la combustión, los procesos de lixiviación de residuos y cenizas de carbón, así como sus impactos en términos de utilización y disposición, abordando aspectos como la recuperación física/química, la enmienda del suelo, la fabricación de productos estructurales, el relleno de construcción y los usos especializados [5].

Akers y Dospoy (1994), realizaron un estudio donde se destaca la importancia de abordar la problemática de los contaminantes atmosféricos presentes en el carbón, específicamente doce elementos catalogados como potencialmente peligrosos según la Ley del Aire Limpio de 1990. Estos elementos, que se encuentran en cantidades trazas en el carbón, plantean un desafío ambiental significativo. La investigación resalta la opción de eliminar estos elementos antes de la combustión como un enfoque efectivo para controlar su liberación en la atmósfera. Se señala que los procesos convencionales de limpieza física del carbón han demostrado ser efectivos para reducir la concentración de muchos de estos elementos trazas. Además, se destaca que los procesos avanzados de limpieza, orientados hacia la reducción de elementos específicos, pueden ofrecer un mejor rendimiento en comparación con los métodos convencionales. Se enfatiza la influencia del método de limpieza y la operación del proceso en la reducción de elementos traza, resaltando la posibilidad de lograr mayores reducciones si se opera la planta de limpieza de manera óptima. Además de

su contribución a la reducción de elementos trazas, se menciona que la limpieza del carbón puede tener un impacto positivo en la eficiencia térmica de la caldera y en la composición de las cenizas, lo que afecta el rendimiento de los sistemas de recolección de partículas. En resumen, este estudio subraya la importancia de considerar la limpieza del carbón como parte integral de un sistema que incluye la caldera y otros sistemas de control de emisiones para lograr una máxima efectividad en la reducción de contaminantes [6].

En 1995, Akers y Harrinson ofrecieron una visión clave sobre la limpieza del carbón, un proceso que desempeña un papel fundamental en la reducción de los contenidos de ceniza y azufre en el carbón al eliminar minerales que contribuyen a la formación de ceniza y portadores de azufre. Este procedimiento no solo tiene un impacto positivo en la calidad del carbón, sino que también puede disminuir la concentración de la mayoría de los elementos catalogados como contaminantes peligrosos del aire según las Enmiendas de 1990 a la Ley del Aire Limpio. La razón detrás de este efecto radica en la asociación de muchos de estos elementos con la materia mineral presente en el carbón. Por ejemplo, el Arsénico As, se encuentra comúnmente ligado a la pirita (FeS_2), el Cadmio Cd a la esfalerita (ZnS), el Cromo Cr a minerales arcillosos, el Mercurio Hg a la pirita (FeS_2) y al cinabrio (HgS), el Níquel Ni a la millerita (NiS), la pirita (FeS_2) y otros sulfuros, y el Selenio Se a compuestos como el seleniuro de plomo (PbSe), la pirita (FeS_2) y otros sulfuros. Este artículo profundiza en el proceso de eliminación de elementos trazas mediante la limpieza avanzada del carbón y presenta un análisis de los resultados de las emisiones, ofreciendo una perspectiva valiosa en el campo de la tecnología de procesamiento del carbón [7].

En el campo de la limpieza de carbones bituminosos, el estudio realizado por Jingfeng He y colaboradores en 2017 destaca el uso de técnicas de separación física en seco como un enfoque eficiente para mejorar la calidad de estos carbones. Mediante la aplicación de diversos separadores en seco, incluyendo el separador convencional de lecho fluidizado gas-sólido denso, el separador de lecho fluidizado vibrado en medio denso gas-sólido y el separador triboeléctrico, se logró eliminar eficazmente las impurezas minerales, reduciendo así los niveles de cenizas y azufre en el carbón. Además, se encontró que la mayoría de los

elementos traza, incluyendo elementos perjudiciales como Arsénico As, Cobalto Co, Cromo Cr, Mercurio Hg y Manganese Mn, fueron eficientemente eliminados de las muestras de carbón y se concentraron en los residuos tras la separación. A pesar de que la eficiencia de eliminación de estos elementos traza disminuyó con el tamaño de partícula del carbón, los resultados globales cumplieron con los estándares de limpieza del carbón. Este enfoque de separación física en seco, propuesto por los autores, representa una alternativa valiosa para la limpieza de carbón en regiones con condiciones áridas y escasez de agua [8].

Kolker et al. en 2021, llevaron a cabo un estudio donde se recopilaron 72 muestras de carbón de la Cuenca de Illinois, procedentes de 14 operaciones activas de minería y preparación de carbón en Illinois e Indiana durante el período comprendido entre 2015 y 2018. El propósito de esta investigación fue analizar el comportamiento de los elementos trazas durante el proceso de preparación del carbón y proporcionar datos actualizados sobre la calidad del carbón en operaciones mineras activas en la Cuenca de Illinois, una región que se ha convertido en uno de los principales proveedores de carbón en los Estados Unidos. Las muestras abarcan distintas etapas, desde el carbón crudo hasta el carbón limpio y el carbón de desecho. Los resultados del estudio demostraron que la limpieza del carbón resulta altamente eficiente, reduciendo significativamente el contenido de ceniza y aumentando el valor calorífico, al mismo tiempo que se produce un cambio pronunciado en la proporción de las formas de azufre presentes [9].

Hangil Park et al., en 2021, realizaron una revisión de las tecnologías de limpieza de carbón para reducir los metales pesados presentes en las cenizas volantes. Sugieren que los procesos de beneficios de carbón pueden mejorar significativamente la calidad del carbón mediante la disminución del porcentaje de ceniza, al mismo tiempo que pueden ser procesos con una relación costo-beneficio sostenible y una tecnología limpia para reducir las emisiones de elementos metálicos peligrosos. La revisión fue realizada en casos de estudio a escala laboratorio e industrial, en los últimos 20 años. En general, los casos de estudio indicaron que los procesos de limpieza de carbón pueden reducir tanto contenidos de ceniza como elementos trazas de una manera efectiva. Los investigadores concluyeron

que el uso de carbones que han sido procesados por un sistema avanzado de limpieza puede reducir las emisiones de cenizas volantes y elementos trazas en plantas de combustión, promoviendo las tecnologías de limpieza de carbón como un método de control de emisiones pre-combustión [2].

5.1 Elementos trazas del carbón

Generalidades: El carbón es una sustancia increíblemente compleja y heterogénea que puede formarse a partir de una amplia gama de plantas precursoras, con químicas ampliamente diferentes y de la acumulación de partículas pequeñas (delgadas) y otros componentes biogénicos. Químicamente está compuesto por oxígeno, hidrógeno, carbono y materia mineral, entre otros. Esas plantas precursoras (componentes orgánicos) forman los llamados grupos macérales del carbón (vitrinita, liptinita e inertinita), termino introducido por Stopes (1935) para referirse a los fragmentos de origen vegetal que se acumulan bajo el agua y que pueden reconocerse en el microscopio [10, 11]

El carbón contiene todos los elementos presentes en la naturaleza y más de 200 minerales, tiene una estructura química compleja, lo que lo convierte en uno de los materiales geológicos más complejos. La materia inorgánica en el carbón incluye minerales (en los cuales la concentración de elementos puede variar desde trazas hasta importantes), mineraloides no cristalinos y elementos con asociaciones no minerales. Comprender el modo de ocurrencia de los elementos en el carbón es importante porque, teóricamente, proporcionan información útil sobre la deposición de la turba, la diagénesis y epigénesis del carbón, la formación de cuencas carboníferas, y el contexto geológico regional. Conocer los modos de ocurrencia de los elementos en el carbón es un factor clave para diseñar tecnologías necesarias para reducir elementos trazas críticos del carbón [12, 13].

Modo de ocurrencia: los modos de ocurrencia de los elementos del carbón son un concepto básico importante en la geoquímica del carbón y la geología del carbón, y se han aplicado en una amplia gama de estudios. Dai et al. (2021), definió el modo de ocurrencia de los elementos en el carbón como: *la forma en que están químicamente ligados y la forma en*

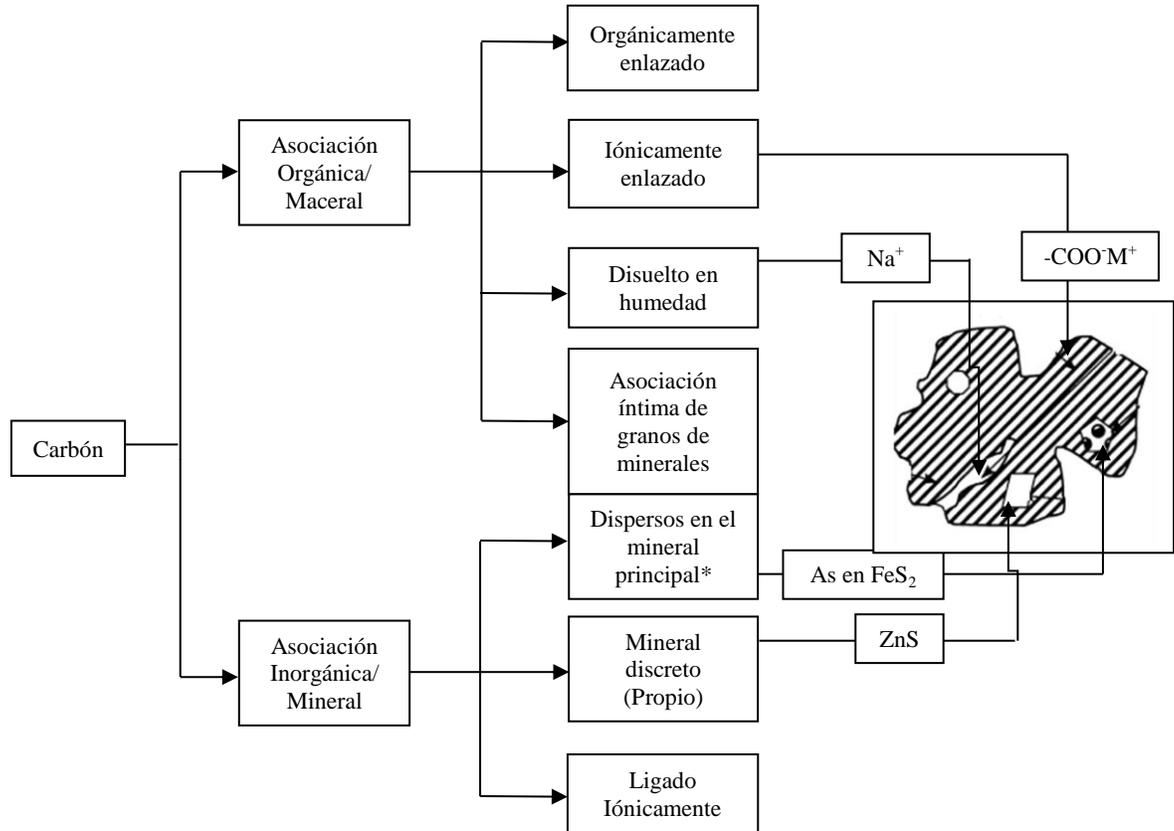
que están dispersos dentro del carbón. Los modos de ocurrencia de elementos en el carbón son una consecuencia de los diversos procesos que ocurren durante la deposición de la turba y los procesos geológicos subsiguientes durante la diagénesis (minerales asociados durante la formación del carbón) y epigénesis (minerales asociados después de la formación del carbón). El modo de ocurrencia de un elemento proporciona pistas valiosas sobre el origen del elemento, los procesos geoquímicos a los que ha estado sometida la turba y lo más importante, cómo se comportará el elemento durante un proceso de limpieza del carbón [13]. La Figura 5.1 muestra un esquema de los modos de ocurrencia en el carbón [14].

Los diferentes modos de ocurrencia de elementos en el carbón generalmente incluyen asociación/afinidad inorgánica y orgánica, asociación/afinidad mineral, entre otras clasificaciones. Empero, en la literatura, a menudo existe cierta confusión entre: asociación orgánica y asociación orgánica íntima; asociación orgánica de elementos y elementos alojados en minerales de tamaño muy fino protegidos por la materia orgánica y elementos no minerales y elementos con asociaciones orgánicas [15]. Según Dai et al. (2020b), los modos de ocurrencia los podemos dividir en: inorgánicas/minerales, íntimas y asociaciones orgánicas [14 - 16]:

Asociación inorgánica/mineral: se refiere a aquellos elementos que se encuentran alojados en minerales macroscópica y microscópicamente visibles o mineraloides no cristalinos. Ward (2002, 2016) enumeró algunos minerales que comúnmente están presentes en el carbón y en las cenizas a baja temperatura del carbón. Finkelman et al. (2019), mencionaron unos 200 minerales que se han informado que ocurren en el carbón, cada uno de estos minerales alberga uno o más elementos [17 - 19].

Asociación orgánica íntima: incluye aquellos elementos que se encuentran alojados en minerales de tamaño micro, submicrónico y nano; adsorbidos en las superficies de compuestos orgánicos; y disueltos en las aguas porosas del carbón. Muchos elementos,

especialmente en los carbones de bajo rango, están químicamente unidos a los componentes orgánicos del carbón en asociaciones químicas que muy poco se comprenden [16, 20, 21].



Asociación Orgánica/Maceral

Orgánicamente unido implica una conexión directa covalente similar a un enlace M-C.

Iónicamente unido implica un enlace iónico con un grupo orgánico polar.

La humedad implica especies aniónicas o catiónicas solubles en la humedad de los poros del maceral.

Asociación íntima de granos minerales (de tamaño micrométrico, submicrométrico o nano) que pueden actuar como elementos unidos orgánicamente.

Asociación Inorgánica/Mineral

Mineral disperso incluye la sustitución de un elemento menor por un elemento mayor o la inclusión de pequeños granos minerales en otras estructuras minerales, especialmente en arcillas.

Mineral discreto significa que el elemento es esencial para la existencia del mineral.

Unión iónica implica la formación de enlaces con sitios minerales, especialmente con los de minerales de arcilla.

** Los minerales pueden estar incluidos dentro de la materia orgánica o excluida de la materia orgánica.*

Figura 5.1 Esquema de los modos de ocurrencia en el carbón [14]

Asociación orgánica: se refiere a aquellos elementos que están químicamente unidos por la materia orgánica, como carboxilatos en carbones de bajo rango y a menudo son componentes importantes de la materia orgánica, es decir, C (carbono), H (hidrógeno), O

(oxígeno), N (nitrógeno) y proporciones variables de S (azufre). Sin embargo, estos elementos a menudo también están asociados inorgánicamente en el carbón, es decir, C en minerales de carbonato; H en minerales de arcilla; O en silicatos, sulfatos y óxidos; N en minerales portadores de NH^{4+} (como buddingtonita (tectosilicatos) $(\text{NH}_4)(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_8$ y illita, (silicatos) $(\text{K},\text{H}_3\text{O})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2,(\text{H}_2\text{O})]$) y S en sulfatos y minerales sulfurosos [22].

Modo de ocurrencia de elementos trazas potencialmente peligrosos en carbones: las enmiendas de la Ley de Aire Limpio de EE. UU (CAAA) de 1990 identificaron 14 elementos trazas encontrados en el carbón como contaminantes atmosféricos potencialmente peligrosos (HAPs), los cuales se enlistan a continuación: Antimonio Sb, Arsénico As, Berilio Be, Cadmio Cd, Cobalto Co, Cobre Cu, Cromo Cr, Manganeseo Mn, , Níquel Ni, Zinc Zn, Selenio Se, Mercurio Hg, Plomo Pb y Vanadio V. Para esta investigación se realizará una breve descripción de los modos de ocurrencia de 11 elementos trazas [13, 23].

Antimonio Sb: el antimonio en el carbón está principalmente asociado con minerales sulfurosos como la pirita FeS_2 y la estibina a Sb_2S_3 dispersos en la matriz orgánica.

Arsénico As: parece que la mayor parte del As en el carbón está asociada con la pirita (FeS_2) de grano fino y otros sulfuros, incorporados con la materia orgánica.

Cadmio Cd: la mayor cantidad de información sobre el Cd en el carbón es consistente con su presencia en la esfalerita (ZnS), su principal anfitrión. Puede haber pequeñas cantidades de Cd asociadas con otros minerales, generalmente con sulfuros, pero en la mayoría de los carbones este modo de ocurrencia sería insignificante.

Cobalto Co: el Co en el carbón parece estar asociado principalmente con la materia orgánica, los sulfuros y los aluminosilicatos.

Cobre Cu: el cobre en el carbón ocurre principalmente en la calcopirita (CuFeS_2) y la pirita (FeS_2), puede estar asociado con la materia orgánica en algunos carbones de bajo rango.

Cromo Cr: el cromo en el carbón está predominantemente asociado con aluminosilicatos y materia orgánica. También se han identificado minerales con Cr como componente primario, minerales del grupo de la espinela (MgAl_2O_4) y cromita ($\text{Fe}^{2+}\text{Cr}_2\text{O}_4$), en el carbón.

Manganeso Mn: la mayor parte del Mn en el carbón, especialmente en los carbones bituminosos, se encuentra principalmente asociados con carbonatos (siderita (FeCO_3) y ankerita ($\text{CaFe}^{2+}(\text{CO}_3)_2$)) y silicatos.

Níquel Ni: el níquel en el carbón está predominantemente asociado con sulfuros, materia orgánica y arcillas.

Zinc Zn: el zinc en el carbón ocurren principalmente en la esfalerita ZnS . En algunos casos, el Zn en el carbón también está asociado con la materia orgánica en carbones de bajo rango.

Plomo Pb: el plomo en el carbón ocurre predominantemente en la pirita y en algunos casos se encuentra en minerales en trazas (como la galena (PbS) y la clausthalita (PbSe)) y en la materia orgánica.

Vanadio V: los modos de ocurrencia del V en el carbón son menos discutidos. El vanadio en el carbón está predominantemente asociado con aluminosilicatos y materia orgánica.

Los modos de ocurrencia de los elementos trazas pueden tener una influencia significativa en una variedad de problemas tecnológicos encontrados en la minería, el procesamiento y la utilización del carbón. Por ejemplo, el silicio (Si de alta dureza) en forma de cuarzo (dureza de 7) provoca la abrasión de equipos de minería y molienda pero el silicio también se encuentra en las arcillas, micas y la mayoría de otros minerales silicatos ubicuos, que son

mucho más blandos y no causan tanta abrasión. Dai et al. (2021), en su discusión exhaustiva sobre los impactos de los minerales en las calderas de carbón, también señaló que la pirita (dureza de 6-6.5) contribuye adicionalmente a la abrasión de los equipos de minería y molienda [13, 23].

El principal uso del carbón es la generación de electricidad. Por otro lado, las impurezas minerales afectan la idoneidad del carbón como combustible para calderas. Las cenizas del carbón con un exceso de óxidos refractarios (caolinita $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, cuarzo SiO_2) pueden provocar altas temperaturas de fusión de las cenizas, lo que es un indicador de la acumulación de depósitos en las calderas. Dependiendo del modo de ocurrencia, los elementos inorgánicos pueden causar problemas de escoriación en el horno, ensuciamiento en la parte posterior de la caldera y corrosión, y/o erosión de los tubos de agua. En la combustión en lecho fluidizado, pueden provocar la aglomeración del lecho, lo que lleva al colapso del mismo y al cierre de la caldera. La deposición de cenizas (escoriación y ensuciamiento) en calderas de carbón es muy costosa para una empresa de servicios [13, 14].

Arnold (2023) afirma que el Na, Ca, Mg, Y y P son ingredientes activos que ayudan a formar el agente aglutinante que mantiene compacto el depósito. Algunos elementos asociados orgánicamente, como el Na, Al, Mg, Ca y Fe pueden liberarse fácilmente en una forma más reactiva y posteriormente participar más fácilmente en la formación de cenizas y en los procesos de formación de escoria y ensuciamiento [13, 14].

En la licuefacción de carbón, el silicio que aparece como cuarzo puede provocar abrasión de las bombas de lodos, mientras que si se encuentra en una arcilla esmectita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), puede tener un efecto catalítico en los productos de la licuefacción. El hierro en forma de siderita (FeCO_3) o pirita (FeS_2) tiene un efecto catalítico en el proceso de licuefacción. Los modos de ocurrencia de los elementos desempeñan un papel importante en el proceso de gasificación, dependiendo de la tecnología de gasificación empleada.

5.2 Flotación en Columna

Generalidades: por definición; la flotación espumante es un proceso de separación fisicoquímico cuya efectividad depende principalmente de las propiedades superficiales de las interfaces sólido/líquido, líquido/gas, y gas/sólido y de sus interacciones durante el proceso [11, 24, 25].

La concentración por flotación depende principalmente de dos condiciones:

Química: se debe a la interacción de los reactivos químicos con las partículas de carbón, para dar un producto selectivamente hidrofóbico.

Fisicomecánicas: las determina el dispositivo de flotación, la cual promueve el proceso de agregación partícula – burbuja.

La flotación de carbón es un proceso complejo que involucra tres fases (carbón (sólido), agua (líquido) y burbujas de aire (gas)). Estas fases interactúan simultáneamente entre sí y con otras especies, tales como las moléculas de los reactivos de flotación e iones disueltos en el agua [26]. Durante el proceso de flotación, las partículas con superficie hidrofóbica (repelentes al agua) pueden formar agregados partícula-burbuja, los cuales se obtienen en la corriente de tope o flotados, mientras que las partículas hidrofílicas (afines al agua) que quedan en la suspensión se envían a la corriente de relaves o fondos [12, 27].

Para una exitosa separación en un proceso de flotación espumante las propiedades de las interfaces deben modificarse selectivamente por la adición de reactivos pertinentes, los cuales se dividen en dos grandes grupos llamados *colectores* y *espumantes* [11, 24, 25].

Los *colectores* son sustancias orgánicas típicamente heteropolares, contienen en sus extremos grupos químicos polares y no polares. El colector se adhiere al sólido y esto lo hacen por medio de su terminación polar, que es normalmente un grupo terminal iónico afín al sólido. Cuando el colector entra en contacto con la superficie del mineral se da a

lugar a una interacción química. La terminación no polar del colector se orienta hacia la parte exterior de la superficie del sólido formando una química no polar alrededor de la partícula sólida, induciendo un comportamiento hidrofóbico sobre la superficie sólida, así la partícula sólida ahora es apta para adherirse fácilmente a las burbujas de aire a través de la terminación hidrofóbica del colector. Por otro lado, existe un segundo grupo de reactivos importante para el desarrollo del proceso de flotación, los llamados *espumantes*, estos son adicionados con el fin de ampliar la interface aire/agua y estabilizar la espuma con el objeto de asegurar que las partículas flotadas no vuelvan a la pulpa y puedan ser removidas [11, 24, 25, 28]. En la Figura 5.2 se ilustra la acción de los colectores y espumantes en la adhesión partícula-burbuja.

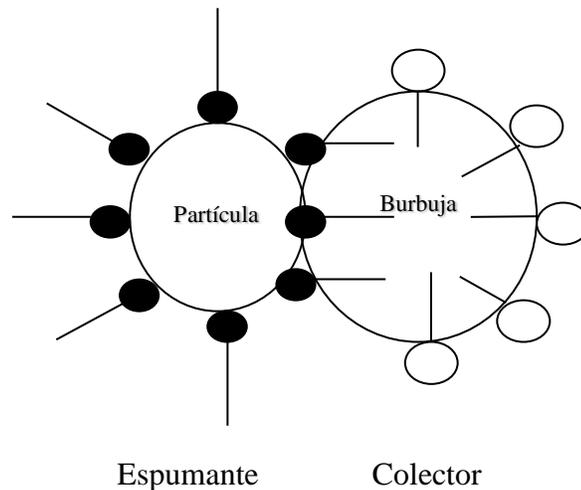


Figura 5.2 Esquema adhesión partícula-burbuja [Autor]

La flotación espumante es un proceso que puede aplicarse tanto en celdas convencionales como en *columnas*. El concepto de la columna de flotación fue introducido *Pierre Boutin*, *Remy Tremblay* y *Don Wheeler* en la década de los 60s, con el objetivo de procesar minerales finos ofreciendo a su vez una solución para los problemas encontrados en las celdas convencionales [12, 29, 30].

Las celdas convencionales y las columnas de flotación difieren principalmente en el diseño y principio de operación. La columna produce mejores separaciones principalmente cuando se trabaja con partículas finas, reduce el problema hidráulico de las partículas arrastradas las cuales son partículas no adheridas a la burbuja pero que permanecen en la corriente de tope [25, 31, 32]. En la Figura 5.3 se muestra un esquema de una columna de flotación convencional.

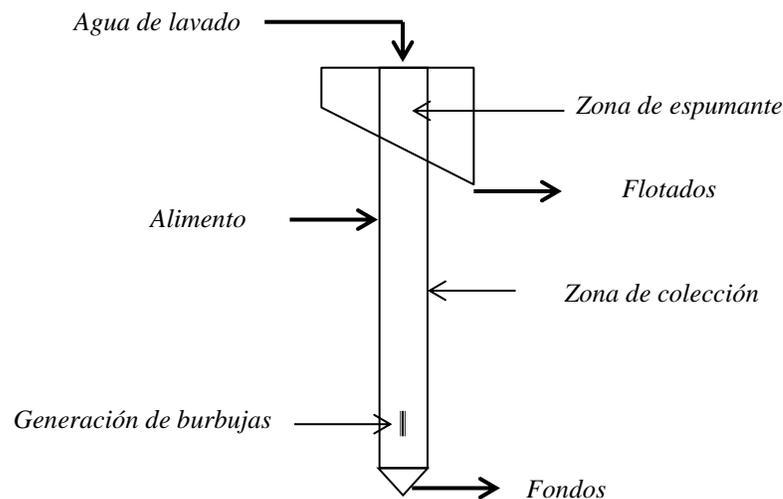


Figura 5.3. Esquema de una columna de flotación convencional [25].

En la Figura 5.3 se muestran dos zonas: *colección* y *limpieza*. En la primera es donde se lleva a cabo el contacto partícula-burbuja y en la segunda es donde se recogen las burbujas cargadas de mineral hidrofóbico. La acción de limpieza está determinada principalmente por el agua de lavado, la cual retorna a la pulpa las partículas que no fueron adheridas a la burbuja pero que permanecen en la corriente de tope [12, 25, 29, 30].

5.3 Reducción de elementos trazas

Generalidades: inicialmente el objetivo de las plantas de preparación del carbón (limpieza) se enfocó en reducir la materia mineral, y reducir el costo de transporte desde la mina y la

planta de preparación hasta el usuario final. En la década de los 70s, reducir el contenido de azufre en el carbón se tornó cada vez más importante por su relación con la reducción de la lluvia ácida, lo que impulso a la investigación a desarrollar procesos avanzados de limpieza del carbón, que incluían la molienda fina para la liberación de la materia mineral y algún procesamiento químico para disminuir el contenido de azufre. Posteriormente las plantas de preparación del carbón se orientaron para reducir el contenido de azufre pirítico [14].

Posteriormente como respuesta a la enmiendas de la Ley de Aire Limpio de EE. UU (CAAA) de 1990 donde identificaron una variedad de elementos trazas potencialmente peligrosos para el medio ambiente, una opción para controlar la liberación de esos elementos trazas a la atmosfera es remover (reducir) esos elementos trazas antes de la combustión del carbón. Las plantas de preparación del carbón (limpieza física) convencionales del carbón son efectivas para reducir la concentración de muchos de estos elementos traza en el carbón. Así mismo, los procesos avanzados de limpieza dirigidos a la reducción de varios elementos pueden funcionar mejor que los procesos convencionales. El grado en que un elemento traza específico puede ser reducido por la limpieza del carbón depende del modo de ocurrencia del elemento traza, del proceso de limpieza utilizado y de la forma en que se opera el proceso de limpieza. Se pueden lograr mayores reducciones de elementos traza si las plantas de preparación del carbón se enfocan en la reducción de la materia mineral tanto como sea posible [14, 23, 33].

Si el carbón es de alto rango, bituminoso o superior, el carbón ultrafino (tamaño pequeño de partícula) puede ser limpiado (reducción de la materia mineral) utilizando flotación espumante, que separa la materia orgánica de la materia mineral en función de las diferencias en la hidrofobicidad. Las partículas de carbón de alto rango suelen ser hidrofóbicas (aunque la antracita es menos hidrofóbica que el carbón bituminoso de alto rango) y se adherirán con cierta facilidad a las burbujas de aire, mientras que, los minerales hidrofílicos y permanecen en la suspensión.

La limpieza de carbón por flotación espumante se ve afectada por el contenido de grupos macérales del carbón, normalmente su hidrofobicidad sigue la secuencia: liptinita > vitrinita > inertinita. La asociación de grupos de macérales y minerales, llamados microlitotipos, afecta significativamente la flotabilidad de la materia orgánica y mineral, así como la selectividad [12, 34, 35, 36].

REDUCCIÓN DE ELEMENTOS TRAZAS EN COLUMNAS DE FLOTACIÓN

6.1 Importancia de reducir los elementos trazas

Un interés en una mayor regulación de las emisiones de las plantas de energía de carbón se ha generado principalmente por aquellos elementos identificados como posibles Contaminantes Atmosféricos Peligrosos (HAPs) en las Enmiendas de 1990 a la Ley del Aire Limpio de los Estados Unidos, ellos identificaron 189 elementos potencialmente peligrosos (contaminantes atmosféricos), de los cuales alrededor de 13 elementos son comúnmente encontrados en el carbón (Berilio Be, Cromo Cr, Manganese Mn, Cobalto Co, Níquel Ni, Cobre Cu, Zinc Zn, Arsénico As, Selenio Se, Cadmio Cd, Antimonio Sb, Mercurio Hg, Plomo Pb.). La importancia de los elementos trazas en carbones está asociada a problemas ambientales (calidad del aire) y problemas con la salud (seres humanos, animales y plantas), la toxicidad depende de la forma del elemento trazas y condiciones de óxido-reducción entre otros factores [9, 37, 38].

Comprender el modo de ocurrencia de estos elementos es el primer paso para predecir su comportamiento durante la combustión del carbón o para diseñar estrategias para reducir sus concentraciones a través de procesos de limpieza de carbón. Gran parte de la información disponible sobre los modos de ocurrencia de los elementos trazas en el carbón son indirectos, en muchos casos, enfoques cualitativos o semicuantitativos han llevado a interpretaciones contradictorias que dependen del método analítico utilizado. Actualmente, se están aplicando enfoques cuantitativos que permiten la determinación directa de las concentraciones de los elementos trazas en los constituyentes orgánicos e inorgánicos del carbón [9, 37].

Diferentes procesos son usados en las plantas de preparación para producir carbones limpios, el principal objetivo es reducir la materia mineral, con la consiguiente disminución

de los costos de transporte y mejoramiento de los procesos de combustión. Adicionalmente existe el beneficio adicional de disminuir los niveles de algunos elementos trazas, principalmente aquellos asociados con los sulfuros y otros minerales [13, 33, 37].

Información sobre la materia mineral en el carbón es importante en la estimación de posibles efectos de la limpieza del carbón sobre la reducción de elementos trazas. Es de resaltar que el tamaño óptimo de partícula necesita ser determinado para cada carbón en particular previo al proceso de limpieza. Normalmente el mayor uso del carbón es la generación de energía a partir de la combustión en gran escala. Esto significa que la mayoría de los elementos trazas serán liberados y redistribuidos en las cenizas de fondo, cenizas volantes, cenizas volantes finas, y fase gaseosa (gases postcombustión). El interés medioambiental esta en los elementos trazas de las cenizas de fondo, las cenizas volantes y gases postcombustión [13, 33, 37].

Es necesario nuevos desarrollos en minería de carbón y usos, donde los elementos trazas deban ser tomados en consideración. La principal razón es asegurar que las concentraciones nocivas no persistan y que los elementos esenciales sean suficientes. Los contenidos de elementos trazas de nuevos carbones deben ser determinados, para asegurar que aquellos con valores altos sean examinados cuidadosamente antes de su uso. Es difícil extraer carbón sin algunos efectos secundarios de los elementos trazas, pero existe tecnología para hacerle frente a la mayoría de estos problemas. El uso de carbones con bajos contenidos de sulfuros favorece bajos contenidos de elementos trazas así se disminuyen los problemas durante su uso. La ciencia ambiental necesita hechos y no opiniones, y por lo tanto, más investigación [13, 33, 37].

6.2 Importancia de utilizar columnas de flotación para la reducción de elementos trazas

Tradicionalmente el carbón se trata en las plantas de preparación (limpieza) para remover la materia mineral asociada, con el objeto de mejorar su poder calorífico y ajustarse a las

normas ambientales. La necesidad de utilizar combustibles fósiles sin impactar el medio ambiente (calidad del aire) y la salud humana justifican la necesidad de un mayor entendimiento de los procesos de limpieza del carbón, especialmente en la reducción de elementos trazas. Debido a las diferencias en el modo de ocurrencia de los elementos trazas y de las propiedades físico-químicas, los elementos trazas se comportan de manera diferente cuando se someten a una variedad de procesos de limpieza tales como: separación ciclónica en medio denso, flotación en celdas convencionales, aglomeración selectiva entre otros.

Existen pocos estudios de limpieza enfocados a la reducción de elementos trazas usando columnas de flotación. Una gran reducción de la materia mineral en carbones acompañada de una gran disminución de los elementos trazas nocivos para la salud y el medio ambiente podrían elevar los precios de venta del carbón, el cual podría compensar los costo involucrado en la liberación y reducción de los elementos trazas y llevarlo a escala industrial.

Los modos de ocurrencia de los elementos trazas nos muestra que estos están vinculados en pequeños tamaños (finos) a la materia orgánica y minerales anfitriones, razón por la cual, un proceso de molienda intenso es necesario para liberar los elementos trazas de su anfitrión (materia orgánica y/o mineral). El uso de una técnica avanzada de limpieza (columna de flotación) ofrece una gran ventaja para procesar tamaños de partícula muy pequeños (- M400) debido a que las columnas utiliza tamaños de burbuja muy pequeños y un ambiente más estable, para obtener así una recuperación eficiente y selectiva de las partículas concentradas en materia orgánica.

6.3 Aspectos ambientales y de la salud de los elementos trazas

Muchos investigadores discuten los impactos ambientales del carbón, la mayoría de estas publicaciones se centran en la concentración de los elementos trazas movilizados por la minería, la combustión y la disposición del carbón. Sin embargo, la movilización de un

elemento traza depende en gran medida de su modo de ocurrencia. Los modos de ocurrencia de los elementos trazas desempeñan un papel significativo en la minería del carbón, la preparación del carbón, la combustión del carbón y la utilización del carbón, y ejercen efectos adversos tanto en el medio ambiente como en la salud humana

La combustión de carbón, especialmente el azufre, pueden tener un impacto perjudicial en el medio ambiente, problemas como el smog, la lluvia ácida, el drenaje ácido de minas y el CO₂ han atraído considerable atención. Muchos de estos problemas se deben a la cantidad de azufre en el carbón que se está quemando. Sin embargo, la liberación de ciertos otros elementos trazas puede tener un impacto negativo en el medio ambiente, entre los elementos liberados por la minería del carbón, la combustión y la disposición de residuos que pueden causar problemas ambientales se encuentran el Boro, Arsénico y Selenio, los cuales pueden causar toxicidad en cultivos y animales acuáticos sensibles [39].

Otros elementos trazas ambientalmente sensibles incluyen Mercurio, Plomo, Zinc, Antimonio, Cromo, entre otros. La liberación no controlada de los elementos tóxicos Arsénico, Mercurio, y Selenio, que generalmente ocurren como modos de ocurrencia fácilmente volátiles en el carbón, debido a la combustión espontánea del carbón y los bancos de residuos, presenta posibles riesgos para la salud humana y el medio ambiente. Estos elementos tóxicos liberados pueden ser adsorbidos por cultivos, bioacumularse en ganado, aves o peces; condensarse en partículas de polvo que pueden inhalarse o ingerirse; o ingresar al agua subterránea o al suelo, proporcionando otras posibles vías de exposición [40, 41].

La presencia de pirita en residuos de minas de carbón y en plantas de procesamiento (limpieza), constituye un importante problema medioambiental. La meteorización de la pirita (proceso mediante el cual la pirita se descompone y forma productos secundarios tales como la goethita (FeO(OH)), la jarosita (KFe₃(SO₄)₂(OH)₆), y otros compuestos de hierro y azufre, a menudo con efectos adversos para el medio ambiente) produce condiciones ácidas que se pueden lixiviar y liberar elementos trazas asociados con esta.

Los impactos del carbón en la salud humana son numerosos, se ha demostrado que las emisiones de las centrales eléctricas de carbón causan asma, bronquitis, accidentes cerebrovasculares, ataques cardíacos y otros problemas de salud que resultan en días de trabajo perdidos, hospitalizaciones y miles de muertes anuales. Las emisiones primarias que contribuyen a estos problemas de salud son las partículas y el azufre, sin embargo, los elementos traza liberados durante la combustión del carbón también afectan la salud de millones de personas en todo el mundo, especialmente de aquellos que queman carbón en entornos residenciales [40, 41].

De todos los elementos traza en el carbón, el mercurio (Hg) y el arsénico (As) tienen los impactos más adversos en el medio ambiente y la salud humana, no solo debido a sus propiedades toxicológicas, sino también porque sus modos de ocurrencia, incluyendo la asociación orgánica y la asociación con sulfuros, podrían hacer que los elementos se liberen fácilmente de sus anfitriones en el carbón durante la combustión.

Finkelman et al. (2002) y Finkelman & Tian (2018) demostraron que la combustión doméstica de carbón en China ha afectado la salud de millones de habitantes, debido a la movilización de Arsenio As, Flúor F, Selenio Se y Mercurio Hg. Es probable que los modos de ocurrencia de los elementos desempeñen un papel importante en los resultados. El Arsénico As en muchos carbones está asociado orgánicamente y es probable que sea altamente volátil [16, 38, 40].

La neumoconiosis de los trabajadores del carbón (CWP) o *enfermedad pulmonar del trabajador del carbón* ha sido atribuida tradicionalmente a la inhalación de partículas de polvo de carbón fino [13, 40]. Sin embargo, Huang et al. (2005) sugirieron una relación entre el hierro biodisponible derivado de la pirita reactiva y la aparición de la CWP. El énfasis aquí está en *reactivo*, es decir, la pirita debe estar presente en una forma que pueda oxidarse fácilmente para producir sulfatos de hierro finamente granulados respirables [38, 40, 42]. La silicosis es una enfermedad pulmonar relacionada por la inhalación de cuarzo finamente granulado respirable, en el condado de Xuanwei, provincia de Yunnan, China,

las mujeres tienen la mayor incidencia de cáncer de pulmón en el mundo. Large et al. (2009) sugieren que la inhalación de cuarzo fino (nano) liberado de las chimeneas de carbón residenciales es una causa contribuyente [43]. Los elementos en el carbón con diferentes estados de valencia pueden presentar diferentes niveles de toxicidad, el cromo en el carbón ocurre predominantemente como Cr^{3+} , que es mucho menos carcinogénico y toxicológico que el Cr^{6+} ; sin embargo, la combustión estimula la conversión del Cr^{3+} en el carbón a la forma Cr^{6+} carcinogénica en la ceniza volante con posibles impactos adversos consecuentes en el medio ambiente y la salud humana. El Níquel Ni, que su anfitrión principal son los sulfuros y la materia orgánica, tienen un alto potencial carcinogénico durante la combustión del carbón [38, 40, 42].

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

7.1 Materiales y equipos**Equipos**

Columna de flotación: se utilizó una columna de flotación en acrílico, ubicada en el Laboratorio de Carboquímica de la Universidad del Atlántico, presenta 0.05 m de diámetro y 2 m de altura. El punto de alimentación está ubicado a 1.25 m medido desde la parte inferior de la columna, mientras que el mezclador estático para la generación de burbujas y el flujo de aire se encuentra a 0.2 m de la parte inferior. El sistema de generación de burbujas consta de un Static Mixer y una bomba centrífuga de ½ HP a 110 V. La entrada del flujo de aire se ubicó en la línea de recirculación del sistema de burbujeo.

El sistema de medición de fluidos está conformado por una bomba reguladora de agua el cual se utiliza para medir el flujo de agua de lavado adicionado al tope de la columna, un rotámetro de aire encargado de medir el flujo de aire que entra al sistema de generación de burbujas. Un compresor de aire el cual trabajó con una presión de salida de 20 psi y se mantuvo constante en todas las corridas experimentales. Detalles de la columna de flotación son reportados por [27]. El diagrama de la columna de flotación se presenta en la Figura 7.1, en el apéndice B se muestran fotografías de la columna de flotación utilizada.

Sistema de filtración: se utilizó un sistema de filtración tipo buchner, que consta de un embudo plástico con diámetro igual a 10 cm, un Erlenmeyer de salida lateral con una capacidad de 1 litro, una bomba generadora de vacío de 0.25 HP, y papel filtro Whatman 40 el cual está fabricado especialmente para retener partículas ultrafinas, hasta de 8 µm.

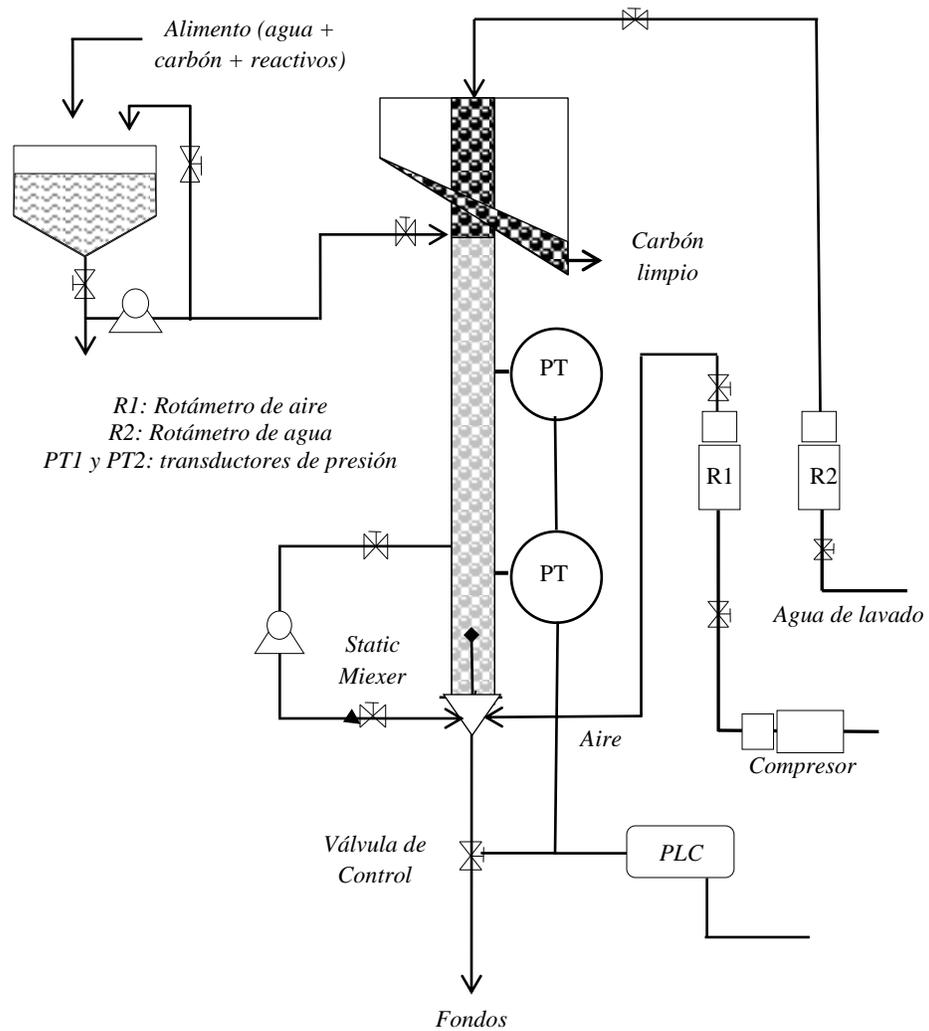


Figura 7.1. Diagrama de la columna de flotación [27]

Análisis infrarrojo por transformada de Fourier: se utilizó un espectrofotómetro infrarrojo IRAffinity-1 marca Shimadzu, para la identificación de grupos funcionales en las muestras, el cual se encuentra en el Laboratorio de Bioprocesos de la Universidad del Atlántico.

Espectrómetro ICP-OES: se utilizó un ICP marca Perkin Elmer modelo AVIO 550 para la determinación mineralógica y análisis de elementos trazas de las muestras, el cual está

ubicado en los Laboratorios de la SGS Colombia ubicado en la autopista al aeropuerto km 8 en Barranquilla.

Goniómetro (Rame-Hard): se utilizó un goniómetro para las mediciones de ángulo de contacto de las muestras; ubicado en el Instituto de Minerales: CIMEX de la Facultad de Minas de la Universidad Nacional de Colombia sede Medellín.

Muestras

Se seleccionaron dos muestras de carbón colombiano, Caypa (zona norte) y Guachinte (zona suroccidental), una con bajo contenido de cenizas (Caypa) y otra con alto contenido de cenizas (Guachinte), para evaluar la selectividad y el desempeño de la columna de flotación en la reducción de elementos trazas. La granulometría del carbón utilizada fue de pasante malla 400. Se utilizó Diésel Oíl (con una densidad de 832 kg/m³) y Flomin F-425 (mezcla de alcohol y éter de glicol con una densidad de 1009 kg/m³) como colector y espumante, respectivamente.

Análisis de la muestra de carbón: para realizar los análisis próximos, elementales, mineralógicos y elementos trazas de la muestra de carbón se siguieron las normas que se describen a continuación; estos se realizaron en los Laboratorios de la SGS Colombia ubicado en la autopista al aeropuerto km 8 en Barranquilla.

- Determinación del contenido de cenizas (ASTM D3174)
- Determinación del contenido de humedad (ASTM D3173)
- Determinación del contenido de materia volátil (ASTM D3175)
- Determinación del poder calorífico (ASTM D2015)
- Determinación del contenido de azufre total (ASTM D4239)
- Determinación de carbono, hidrógeno y nitrógeno (ASTM D5373)
- Determinación de elementos mayores y menores por espectrometría atómica (ASTM D3682)

- Determinación de elementos trazas en carbón, mediante espectrometría de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente, espectrometría de masas de plasma acoplado inductivamente y piel de grafito (ASTM 6357)

7.2 Experimentación

Columna de flotación: inicialmente se cargó agua (10 L) al tanque de preparación, luego, se adicionó el colector a la concentración deseada, posteriormente se adicionó 250 gr de carbón (-38 μm) y finalmente el espumante a la concentración deseada, obteniendo una concentración de pulpa del 2.5% p/p utilizada en todas las pruebas experimentales (una sola etapa). Esta suspensión se mezcló durante 10 minutos hasta que se obtuvo una mezcla homogénea. Posteriormente, se abrió la válvula de alimentación hasta obtener una profundidad de espuma al nivel deseado (interfaz) dentro de la columna de flotación. La Tabla 7.1 muestra un resumen de las condiciones operativas utilizadas en la columna de flotación. El proceso de ajuste del circuito de control de nivel depende de los datos de caída de presión obtenidos por los transductores. Se seleccionó un punto de ajuste para los transductores de presión (1.01 psi), en el cual se mantuvo una profundidad de espuma de 58 cm \pm 3% y una velocidad de fondo (Jsl) de 0.76 cm/s \pm 6% dentro de la columna de flotación. Las corrientes de flotados y fondos se recogieron y posteriormente se filtraron, secaron y se almacenaron herméticamente (recipientes sellados) para evitar contaminación y oxidación con la humedad del medio ambiente, mayores detalles de la operación de la columna de flotación están en [27].

Tabla 7.1. Parámetros de operación [27]

Parámetro	Valores (cm³/s)
Flujo de alimentación	13.6
Flujo de fondo	14.9
Flujo de agua de lavado	2.2
Flujo bias	1.3

Angulo de contacto: para la preparación de las muestras de sección pulida, se introdujeron las muestras de carbón en una solución endurecedora. Posteriormente, las probetas fueron sometidas a un proceso de pulido con papel de lija y, finalmente, con una solución de óxido de aluminio. Para cada muestra, se realizaron diez mediciones de ángulos de contacto en diferentes sitios de la superficie del carbón y luego se promediaron. Las mediciones se realizaron con yoduro de metileno y agua bidestilada. Estos experimentos fueron reproducibles dentro de $\pm 2^\circ$. En la literatura referenciada se proporciona una descripción más detallada del desarrollo experimental [27].

7.3 Diseño Experimental

En esta investigación se utilizó una metodología de superficie de respuesta (diseño factorial 2^2 central compuesto) (Hicks, 1982; Montgomery, 2013), donde se estudió el efecto del Diésel Oíl (colector) y una mezcla de alcohol-glicol éter (espumante) sobre el rendimiento másico, el contenido de cenizas y el contenido de elementos trazas (Antimonio Sb, Arsénico As, Cadmio Cd, Cobalto Co, Cobre Cu, Cromo Cr, Manganeso Mn, Níquel Ni, Plomo Pb, Vanadio V, Zinc Zn) en dos muestras de carbón Colombiano.

La Tabla 7.2 muestra la codificación utilizada durante el desarrollo experimental (A: concentración de colector, B: concentración de espumante). Se seleccionó la concentración del colector debido a su influencia sobre la hidrofobicidad del carbón, mientras que la concentración del espumante se seleccionó debido a su influencia en el diámetro de la burbuja. El error experimental fue del 5%. Inicialmente se realizaron pruebas experimentales que conforman el diseño factorial y sus puntos centrales. Posteriormente, se determinó la correlación entre las variables de respuesta y las variables de entrada mediante un modelo de segundo orden. Si los términos cuadráticos (curvatura) no eran significativos, la prueba experimental se detenía y los datos se fijaban en una correlación de primer orden. En caso contrario, fue necesario realizar los puntos axiales y proponer un nuevo modelo [27, 44, 45]. Los análisis de las muestras de carbón se realizaron por duplicado y las

desviaciones del valor medio de la respuesta fueron para el rendimiento másico: 5%, contenido de cenizas: 0,5% y elementos trazas: 1%.

Tabla 7.2. Corridas experimentales [27]

Nomenclatura	código	Valor
A (Colector)	-1	Nivel bajo: 0.64 kg de colector/ton de carbón
	1	Nivel alto: 1.28 kg de colector/ton de carbón
	0	Punto central: 0.96 kg de colector/ton de carbón
	*1	Punto axial bajo: 0.32 kg de colector/ton de carbón
	*2	Punto axial alto: 1.60 kg de colector/ton de carbón
B (Espumante)	-1	Nivel bajo: 20 ppm
	1	Nivel alto: 40 ppm
	0	Punto central: 30 ppm
	*1	Punto axial bajo 10 ppm
	*2	Punto axial alto: 50 ppm

CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS

8.1 Caracterización fisicoquímica de las muestras

Análisis próximos de las muestras: la Tabla 8.1 muestra los resultados de los análisis próximos y elementales de las muestras de carbón utilizadas. En general se observan diferencias en cada uno de los parámetros evaluados, indicando que estos carbones presentan diferentes rangos.

Tabla 8.1 Análisis próximos y elementales de las muestras [27]

Análisis^{bs}	Caypa	Guachinte
Proximos		
Materia Volátil (%)	40.89	29.80
Cenizas (%)	3.97	31.40
Azufre (%)	0.65	0.80
Carbono Fijo (%)	54.50	38.01
Poder Calorífico (Kj/Kg)	32003	21174
Elementales		
Nitrógeno (%)	1.61	0.90
Carbono (%)	76.92	58.51
Hidrogeno (%)	5.07	3.75
Oxigeno (%)	15.74	4.59

bs: Base seca

Los resultados muestran que el carbón Caypa está en el rango de bituminoso B alto en materia volátil en tanto el carbón Guachinte está en el rango de subbituminoso C. El carbón de Caypa exhibe valores más altos en materia volátil que el carbón de Guachinte. Se observó que el contenido de cenizas para el carbón Guachinte (31.4%) exhibe un valor más alto que el carbón Caypa (3.97%). El carbón de Caypa y el de Guachinte presentan contenidos de azufre relativamente próximos (0.65 y 0.8%, respectivamente). Por otro lado,

los valores del poder calorífico se relacionan con el contenido de cenizas, en los cuales el carbón Caypa posee mayor valor de poder calorífico (32003Kj/Kg) (mayor valor de carbono fijo; 54.5 %) que el carbón Guachinte (21174 Kj/Kg) debido a su menor porcentaje de cenizas [46]. En cuanto al contenido de oxígeno y carbono se observa que el carbón Caypa presenta mayores valores (15.74 % y 76.92 %) que el carbón Guachinte (4.59 % y 58.51 %). En relación con los contenidos de hidrógeno y nitrógeno se muestra la misma tendencia, los valores del carbón Caypa (5.07% y 1.61 %) son mayores que los valores del carbón Guachinte (3.75 % y 0.90 %).

Análisis mineralógico de las muestras: la Tabla 8.2 muestra los resultados del análisis mineralógico de las muestras de carbón utilizadas.

Tabla 8.2 Análisis mineralógico de las muestras

Mineral (%)	Caypa	Guachinte
Oxido de Magnesio (MgO)	0.1	0.3
Oxido de Aluminio (Al ₂ O ₃)	0.7	11.9
Dióxido de Silicio (SiO ₂)	1.6	14.2
Óxido de Azufre (SO ₃)	0.6	0.7
Oxido de Potasio (K ₂ O)	0.1	0.3
Oxido de Calcio (CaO)	0.2	0.9
Oxido de Titanio (TiO ₂)	0.2	0.6
Óxido de Hierro (Fe ₂ O ₃)	0.4	2.0

De la Tabla 8.2 se observa que la materia mineral de los carbones Caypa y Guachinte están compuestas principalmente por óxidos de; aluminio, silicio, calcio, hierro y titanio. El óxido de magnesio y potasio se encuentran en menor proporción. Aunque la composición química de estos elementos está reportada como óxidos, en las muestras de carbón están presentes como carbonatos, óxidos, silicatos y sulfatos.

El carbón Caypa presenta una concentración relativamente baja de SiO₂, Al₂O₃ y Fe₂O₃, en comparación con el carbón Guachinte. Las concentraciones de calcio (CaO) y titanio (TiO₂) constituyen el 10 % de la materia mineral y en proporciones mínimas contiene magnesio

(MgO) y potasio (K₂O). El carbón Guachinte, presenta altos contenidos en aluminio (Al₂O₃), silicio (SiO₂), y hierro (Fe₂O₃) los cuales constituyen el 90 % de la materia mineral y bajos niveles de óxidos de calcio, magnesio, potasio y titanio que aportan el 6.8 %.

El carbón Guachinte presenta altos contenidos de SO₃, CaO, MgO y Fe₂O₃ en comparación con el carbón Caypa. Los contenidos de SO₃ y Fe₂O₃ indica la posibilidad de presencia de pirita en las muestras. Para las dos muestras de carbón el contenido de azufre reportado como SO₃ presenta una composición relativamente constante y se encuentra dentro de los rangos entre 0.7% y 0.6% respectivamente.

Elementos trazas de las muestras: en la Tabla 8.3 se muestran los resultados del análisis de elementos trazas (Antimonio Sb, Arsénico As, Cadmio Cd, Cobalto Co, Cobre Cu, Cromo Cr, Manganeseo Mn, Níquel Ni, Plomo Pb, Vanadio V, Zinc Zn) de las muestras de carbón utilizadas en partes por millón (ppm).

Tabla 8.3 Elementos trazas de las muestras

Elemento (ppm)	Caypa	Guachinte	Valores típicos (ppm) [13]
Antimonio, Sb	0.58	3.55	0.05 – 10
Arsénico, As	1.12	8.61	0.5 – 80
Cadmio, Cd	0.05	1.45	0.1 – 3
Cobalto, Co	< 1	18.22	0.5 – 30
Cobre, Cu	4.12	91.46	0.5 – 50
Cromo, Cr	5.08	99.46	0.5 – 60
Manganeseo, Mn	24.83	19.91	5 – 300
Níquel, Ni	2.99	65.08	0.5 – 50
Plomo, Pb	13.80	12.42	2 – 80
Vanadio, V	9.83	224.24	2 - 100
Zinc, Zn	10.71	123.70	18 - 28

Se observa en general que los contenido de elementos trazas para el carbón Guachinte son significativamente mayores que los reportados para el carbón Caypa, excepto para el contenido de Manganeseo Mn y Plomo Pb que ocurre un efecto contrario, sus contenidos para el carbón Caypa son mayores que los obtenidos para el carbón Guachinte. Estos altos

valores de elementos trazas observados para el carbón Guachinte puede ser debido al alto contenido del porcentaje de cenizas (31.4%) que este presenta en comparación con el carbón Caypa (3,97%).

De la Tabla 8.3 podemos observar que para las dos muestras de carbón el contenido de elementos trazas están dentro de los rangos reportados por Dai et al, (2021) [13], excepto para los elementos Cobre Cu, Níquel Ni, Vanadio V y Zinc Zn para el carbón Guachinte, donde se observa que sus valores están por encima de los rangos reportados comúnmente. Esto puede ser debido a los altos contenidos de Fe_2O_3 , SO_3 , Al_2O_3 y SiO_2 (Tabla 8.2) que presenta el carbón Guachinte y que son posibles anfitriones de los elementos Cu, Ni, V y Zn [13].

8.2 Propiedades superficiales de las muestras

Ángulo de contacto: para la evaluación del grado de hidrofobicidad de las superficies de las muestras de carbón se realizaron mediciones de sus ángulos de contacto. La Tabla 8.4 muestra los resultados obtenidos con agua destilada y yoduro de metileno para las muestras de carbón.

Tabla 8.4 Ángulo de contacto de las muestras [27]

Ángulo de contacto	Caypa	Guachinte
Agua destilada $\pm 2^\circ$	63.1	60.9
Yoduro de metileno $\pm 2^\circ$	27.2	31.0

De los resultados obtenidos se observa que el carbón Caypa presenta los mayores valores de ángulo de contacto (en agua) que el carbón Guachinte. El ángulo de contacto, el contenido de cenizas, el poder calorífico están correlacionados entre sí, como se puede observar en las Tablas 8.1 y 8.4, donde el carbón Caypa presenta bajo contenido de cenizas (3.97%) con un poder calorífico superior (32003 KJ/kg) y ángulo de contacto (63.1°), comparado con el carbón Guachinte que tiene mayor contenido de cenizas (31.40%), con

bajo poder calorífico (21174 KJ/kg) y ángulo de contacto (60.9°). Estos resultados pueden ser debido a la diferencia en los sitios hidrofóbicos en la superficie de cada muestra de carbón, indicando que el carbón Caypa podría presentar un mayor grado de hidrofobicidad que el carbón Guachinte. Estos resultados pueden ser debido a la naturaleza química (cantidad y tipos de grupos funcionales en la superficie del carbón), distribución mineralógica y geológica de cada muestra. Los valores del ángulo de contacto en yoduro de metileno son inferiores a los medidos con agua (Tabla 8.4), estos resultados pueden deberse al incremento del componente de dispersión en la superficie del carbón [12, 27, 47, 48].

Análisis infrarrojo por Transformada de Fourier (FT.i.r): para la identificar cualitativamente de los grupos químicos funcionales presentes en las muestras de carbón se realizó un análisis FT.i.r. La Figura 8.1 y 8.2 muestra los espectros infrarrojos de las muestras. Cualitativamente, se considera que la intensidad de cada pico a una determinada longitud de onda está directamente relacionada con la concentración del grupo

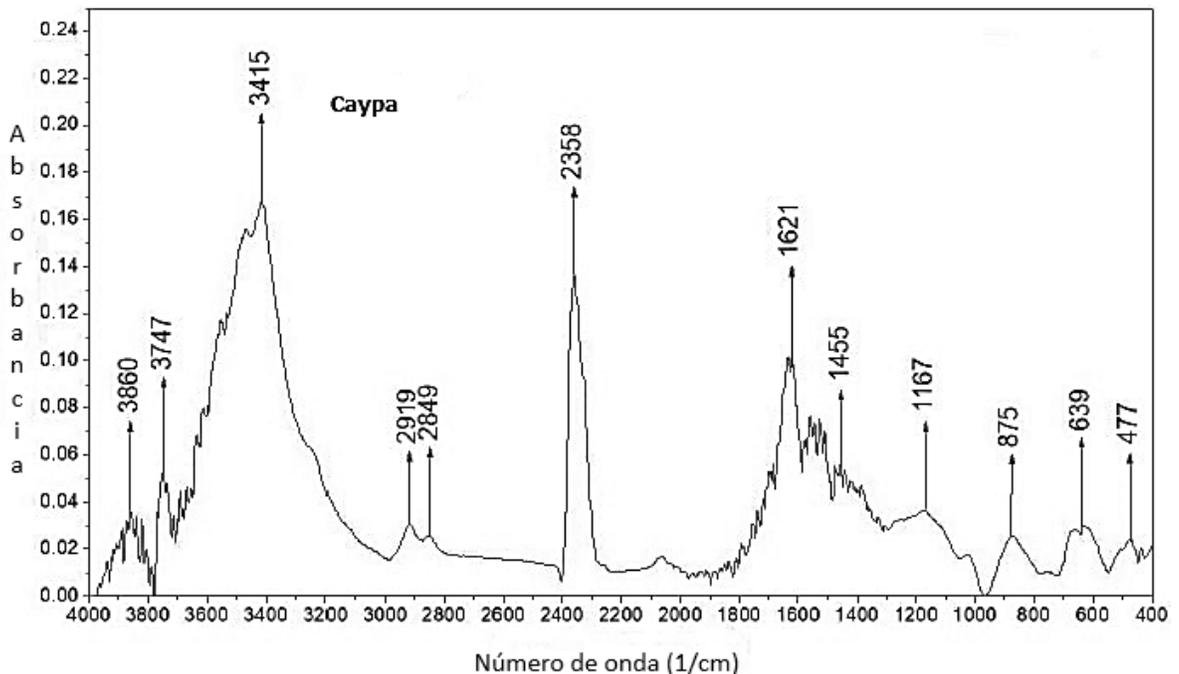


Figura 8.1 FT.i.r muestra de carbón Caypa [27]

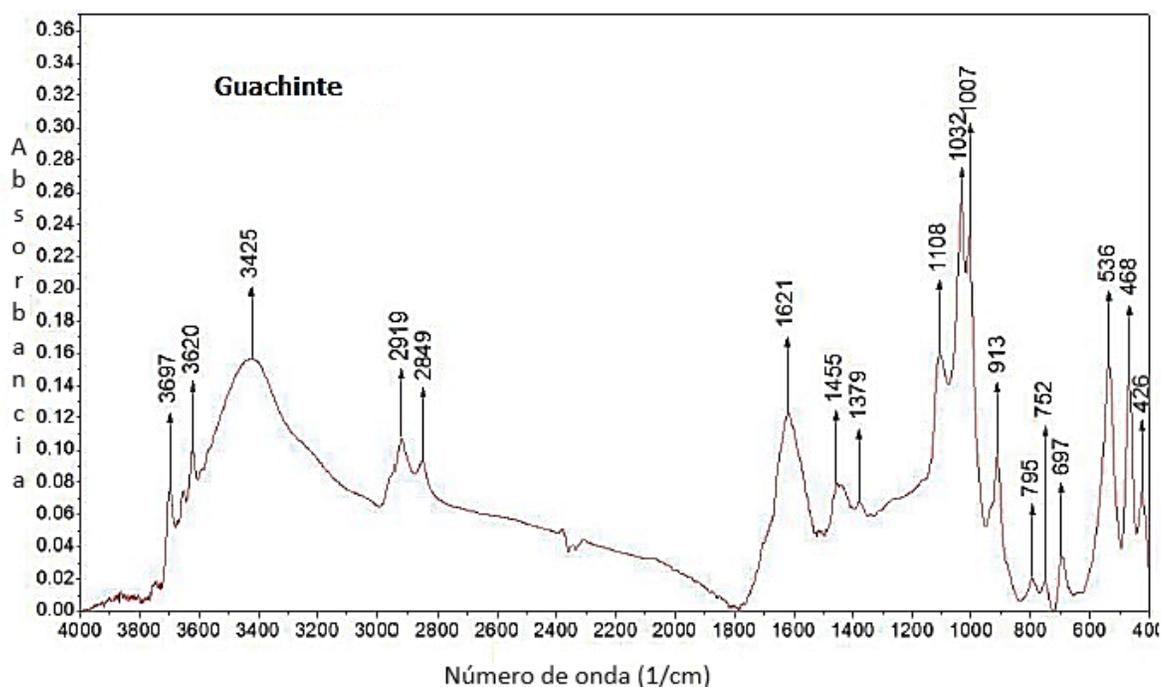


Figura 8.2 FT.i.r muestra de carbón Guachinte [27]

Los espectros muestran una variedad de vibraciones correspondiente a grupos como: $\text{-NH-NH}_2\text{-OH-}$ ($3400\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$), CH_2 , CH_3 ($2850\text{-}2920\text{ cm}^{-1}$), -C=O-O-CO , C=C-OH (aromático), C=O , C=C , aromáticos -OH ($1580\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$), minerales ($460\text{-}540$ y $1000\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$), aromático ($600\text{-}920\text{ cm}^{-1}$), C=O , aromático- O-aromático ($1100\text{-}1380\text{ cm}^{-1}$), grupos nitrito unidos a alquenos y estructuras aromáticas ($1330\text{-}1530\text{ cm}^{-1}$), cadenas alifáticas cortas (2850 cm^{-1}) y cadenas alifáticas largas (2920 y 3920 cm^{-1}), $\text{C}\equiv\text{N}$ nitrilos ($2276\text{ - }2363\text{ cm}^{-1}$), NO_2 nitroderivados (1325 cm^{-1}) y C-N amidas ($1123\text{ - }1201\text{ cm}^{-1}$). Es de resaltar que estas bandas representan grupos característicos, y no se puede especificar una estructura específica, lo que puede atribuirse a la compleja estructura química del carbón. Por ejemplo, el grupo C=C se puede unir a estructuras aromáticas simples o complejas. Las longitudes de onda características de estos grupos se tomaron de otros trabajos realizados con carbones bituminosos [27, 49]. Con base en las longitudes de onda reportadas, la Figura 8.2 muestra que el carbón Guachinte presenta una gran cantidad de grupos funcionales que contienen oxígeno, -C=O-O-CO , C=C-OH (aromático), C=O , C=C y aromático- (OH) en comparación con el carbón Caypa (Figura 8.1). El carbón Caypa

presenta menor contenido de materia mineral que el carbón Guachinte, lo que se puede corroborar a través del análisis próximo (Tabla 8.1), siendo el carbón Guachinte el que presenta la mayor cantidad de materia mineral (Tabla 8.1) y la mayor intensidad de la banda correspondiente. El carbón Caypa presenta una menor concentración del grupo aromático-O-aromático en comparación con el carbón Guachinte. También se observó que las dos muestras de carbón muestran valores cercanos en cuanto a los grupos CH_2 , CH_3 y $-\text{NH}-\text{NH}_2-\text{OH}-$ [27, 49].

9.1 Efecto de las variables utilizadas en el proceso de flotación

A continuación se describe el efecto de las condiciones de operación utilizadas en la columna de flotación sobre el porcentaje de recuperación másica, porcentaje de cenizas y contenido de elementos trazas presentes en los flotados.

Efecto de la concentración del colector y espumante sobre el porcentaje de recuperación másica, porcentaje de cenizas y contenido de elementos trazas de las muestras de carbón procesadas: los resultados del porcentaje de recuperación másica, el contenido de cenizas y el porcentaje de reducción del contenido de cenizas se muestran en la Tabla 9.1, mientras que en la Tabla 9.2 y 9.3 se muestran los resultados del contenido de elementos trazas (Antimonio Sb, Arsénico As, Cadmio Cd, Cobalto Co, Cobre Cu, Cromo Cr, Manganeso Mn, Níquel Ni, Plomo Pb, Vanadio V, Zinc Zn) y el porcentaje de reducción de elementos trazas de las muestras flotadas (Caypa y Guachinte) en función de la concentración de colector y espumante.

El porcentaje de reducción se calculó a partir de la siguiente expresión:

$$R = \frac{C_{Alimento} - C_{Flotado}}{C_{Alimento}} * 100 \quad [9.1]$$

dónde: R representa la reducción de cenizas o elementos trazas correspondiente, $C_{Alimento}$ y $C_{Flotado}$, son los contenidos de cenizas en % (p/p) o elementos trazas correspondiente en ppm en el alimento y flotado.

El porcentaje de incremento se calculó a partir de la siguiente expresión:

$$I = \frac{C_{Flotado} - C_{Alimento}}{C_{Flotado}} * 100 \quad [9.2]$$

dónde: I representa el incremento de elementos trazas correspondiente, $C_{Alimento}$ y $C_{Flotado}$, son los contenidos de elementos trazas correspondiente en ppm en el alimento y flotado.

Porcentaje de recuperación másica y porcentaje reducción de cenizas: se observa en la Tabla 9.1 que el carbón Caypa presenta rendimientos másicos superiores al 80%, (84.63% - 98.39%), el valor más alto 98.39%, se obtuvo con una concentración de colector de 1.28 kg de colector/tonelada de carbón y 40 ppm de concentración de espumante, mientras que para el carbón Guachinte se obtuvo un rango de rendimiento entre 74.63% a 94.71%, su valor más alto (94.71%) se alcanzó en 0.96 kg de colector/tonelada de carbón de concentración de colector y 30 ppm de concentración de espumante.

Tabla 9.1. Recuperación másica y contenido de cenizas de las muestras flotadas [27]

CC(kg/ton) /FC(ppm)	Recuperación másica (wt %)		Cenizas (% p/p) bs		Reducción de cenizas (% p/p) bs	
	Caypa	Guachinte	Caypa	Guachinte	Caypa	Guachinte
Sin Procesar			3.97	31.40		
0.64/20	84.63	84.65	0.65	11.71	83.75	62.71
0.64/40	90.97	89.94	1.12	13.98	72.00	55.48
1.28/20	91.34	82.04	0.76	11.84	81.00	62.29
1.28/40	98.39	91.20	1.33	17.83	66.75	43.22
0.96/30	96.67	90.02	0.94	14.95	76.50	52.39
0.96/30	97.59	94.71	0.85	15.88	78.75	49.43
0.96/30	95.62	90.90	0.96	15.10	76.00	51.91
0.96/30	97.46	92.49	1.13	14.93	71.75	52.45
0.96/30	96.00	94.51	1.22	15.22	69.50	51.53
0.96/50	97.74	86.18	1.61	15.42	59.75	50.89
1.60/30	97.32	84.80	1.24	12.28	69.00	60.89
0.96/10	90.98	74.63	0.68	8.96	83.00	71.46
0.32/30	91.34	88.94	0.74	16.99	81.50	45.89

bs: base seca

La Tabla 9.1 muestra que en general para todas las condiciones utilizadas en el procedimiento experimental las muestras de carbón mostraron una disminución significativa en el contenido de cenizas con respecto a su valor inicial (3.97% y 31.4%).

El mayor valor del porcentaje de reducción de cenizas para el carbón Caypa fue de 83.75% (0.65% del contenido de cenizas), se obtuvo a una concentración de colector y espumante de 0.64 kg de colector/tonelada de carbón y 20 ppm respectivamente, mientras que para el carbón Guachinte el mayor valor del porcentaje de reducción de cenizas fue de 71.46% (8.96% del contenido de cenizas) el cual se alcanzó con 0.96 kg de colector/tonelada de carbón de concentración de colector y 10 ppm de concentración de espumante [27].

Es de resaltar que el contenido de cenizas obtenido de 0.65% es un valor bastante bajo utilizando un proceso de limpieza física en una sola etapa, el cual puede ser considerado como un carbón ultra limpio (tipo premium). Inicialmente la muestra presentaba un contenido de cenizas del 3.97% (Tabla 9.1), lo que se considera relativamente bajo, teóricamente cuanto menor es el contenido de cenizas en una muestra de carbón, mayor será el grado de dificultad para reducir este valor, debido a que normalmente la materia mineral asociada a este tipo de carbón forma parte de su estructura molecular (vinculado a la materia orgánica), siendo muy difícil de eliminar mediante un proceso de limpieza física. Esto indica que la muestra de carbón utilizada presentó un alto grado de liberación de materia mineral, asimismo, la columna de flotación presentó una distribución de tamaños de burbujas que promovió una buena adhesión burbuja - partícula de carbón, mostrándonos la efectividad y selectividad de la columna de flotación [12, 27].

Los resultados de la Tabla 9.1 muestra que el rendimiento másico tiende a aumentar con el incremento de la concentración de espumante para las dos muestras de carbones, el máximo valor de rendimiento másico para el carbón Caypa (98.39%) y para el carbón Guachinte (94.71%) fue obtenido a 40 y 30 ppm de concentración de espumante respectivamente, mientras que, para la reducción de cenizas se observó un efecto opuesto, con el aumento de la concentración de espumante la reducción del contenido de cenizas tiende a disminuir (el

porcentaje de ceniza se incrementa con el aumento de la concentración de espumante) para las dos muestras de carbón, el valor máximo de reducción de cenizas para el carbón Caypa fue de 83.75% (el valor más bajo para contenido de cenizas: 0.65%) y para el carbón Guachinte fue de 71.46% (contenido de cenizas de 8.96%) se obtuvieron a 20 y 10 ppm de concentración de espumante respectivamente.

La Tabla 9.1 muestra que el rendimiento másico tiende a incrementarse ligeramente con el aumento de la concentración del colector, para el carbón Caypa el máximo valor del rendimiento másico (98.39%) se alcanzó cuando se agregaron 1.28 kg de colector/tonelada de carbón. Por otro lado, para la eliminación de cenizas se produjo el efecto contrario; con el incremento de la concentración del colector la eliminación de cenizas tiende a disminuir ligeramente (el contenido de cenizas aumenta con el aumento de la concentración del colector). El valor máximo de reducción de cenizas para el carbón Caypa fue de 83.75% (contenido de cenizas de 0.65%), el cual se obtuvo a 0.64 kg de colector/tonelada de carbón, de manera similar, para el carbón Guachinte el rendimiento másico tiende a disminuir con el aumento de la concentración del colector, el valor máximo obtenido para el rendimiento másico (94.71%) se alcanzó cuando se agregaron 0.96 kg de colector/tonelada de carbón, mientras que, para la eliminación de cenizas se produjo un efecto opuesto: con el aumento de la concentración del colector, la reducción de cenizas tiende a incrementarse ligeramente (el contenido de cenizas disminuye con el aumento de la concentración del colector). El valor máximo de reducción de cenizas para el carbón Guachinte fue de 71.46% (contenido de cenizas de 8.96%), el cual se obtuvo a 0.96 kg de colector/tonelada de carbón [27].

Porcentaje de reducción de elementos trazas: se observa en la Tabla 9.2 (carbón Caypa) una disminución del contenido de Antimonio Sb, Arsénico As, Cadmio Cd, Cobre Cu, Cromo Cr, Manganeso Mn, Níquel Ni, Plomo Pb, Vanadio V con respecto a su valor inicial, en tanto para el Zinc Zn ocurre en efecto contrario, esta muestra un incremento con respecto a su valor inicial, con respecto al Cobalto Co se muestra que el contenido en las muestras sin procesar y las muestras procesadas está por debajo de 1 ppm, este resultado

puede ser debido al bajo contenido de materia mineral (porcentaje de cenizas 3.97 %, Tabla 9.1) que presenta el carbón Caypa.

Tabla 9.2 Resultados contenido de elementos trazas de los flotados en ppm, carbón Caypa

CC(kg/ton) /FC(ppm)	Sb	As	Cd	Co	Cu	Cr	Mn	Ni	Pb	V	Zn
Sin procesar	0.58	1.12	0.05	<1	4.12	5.08	24.83	2.99	13.80	9.83	10.71
0.64/20	0.53	0.56	0.03	<1	3.02	2.63	8.44	2.25	3.69	6.07	17.10
0.64/40	0.57	0.57	0.03	<1	3.17	2.85	8.46	2.28	4.39	6.7	22.90
1.28/20	0.50	0.59	0.04	<1	2.93	2.62	8.70	2.18	6.51	6.08	22.76
1.28/40	0.57	0.62	0.04	<1	3.17	2.90	9.01	2.33	3.99	6.53	24.02
0.96/30	0.51	0.66	0.04	<1	3.01	2.55	8.40	2.12	4.78	6.01	14.51
0.96/30	0.53	0.68	0.04	<1	3.17	2.80	8.27	2.21	4.14	6.24	15.54
0.96/30	0.50	0.53	0.04	<1	2.78	2.49	7.88	2.05	4.33	5.82	14.28
0.96/30*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0.96/30*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0.96/50	0.57	0.65	0.04	<1	3.02	2.47	7.47	2.1	3.93	5.9	20.61
1.60/30	0.54	0.64	0.04	<1	3.09	2.84	9.71	2.22	7.34	6.47	25.35
0.96/10	0.52	0.58	0.04	<1	2.94	2.63	8.43	2.13	3.67	6.13	13.45
0.32/30	0.48	0.64	0.04	<1	3.56	2.98	10.07	2.38	5.93	6.44	45.36

CC(kg/ton) /FC(ppm)	R Sb	R As	R Cd	R Co	R Cu	R Cr	R Mn	R Ni	R Pb	R V	I Zn
0.64/20	8.6	50.0	40	-	26.7	48.2	66.0	24.7	73.3	38.3	37.4
0.64/40	1.7	49.1	40	-	23.1	43.9	65.9	23.7	68.2	31.8	53.2
1.28/20	13.8	47.3	20	-	28.9	48.4	65.0	27.1	52.8	38.1	52.9
1.28/40	1.7	44.6	20	-	23.1	42.9	63.7	22.1	71.1	33.6	55.4
0.96/30	12.1	41.1	20	-	26.9	49.8	66.2	29.1	65.4	38.9	26.2
0.96/30	8.6	39.3	20	-	23.1	44.9	66.7	26.1	70.0	36.5	31.1
0.96/30	13.8	52.7	20	-	32.5	51.0	68.3	31.4	68.6	40.8	25.0
0.96/30*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0.96/30*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0.96/50	1.7	42.0	20	-	26.7	51.4	69.9	29.8	71.5	40.0	48.0
1.60/30	6.9	42.9	20	-	25.0	44.1	60.9	25.8	46.8	34.2	57.8
0.96/10	10.3	48.2	20	-	28.6	48.2	66.0	28.8	73.4	37.6	20.4
0.32/30	17.2	42.9	20	-	13.6	41.3	59.4	20.4	57.0	34.5	76.4

* En los puntos centrales (0.96/30) los espacios vacíos son debido a la contaminación de las muestras durante los análisis de laboratorio.
R: reducción, I: incremento

Los máximos valores del porcentaje de reducción obtenidos para los elementos trazas son: Antimonio Sb: 17.2% (0.48 ppm), Arsénico As: 52.7% (0.53 ppm), Cadmio Cd: 40% (0.03 ppm), Cobre Cu: 32.5% (2.78 ppm), Cromo Cr: 51.4% (2.47 ppm), Manganeso Mn: 69.9%

(7.47 ppm), Níquel Ni: 31.4% (2.05 ppm), Plomo Pb: 73.4% (3.67 ppm), Vanadio V: 40.8% (5.82 ppm), mientras que para el Zinc Zn el mayor incremento fue de 76.4% (45.36 ppm).

Las mayores reducciones (menor contenido de elementos trazas en la muestra flotada) de Arsénico As, Cobre Cu, Níquel Ni y Vanadio V se obtuvieron a 0.96 kg de colector/ton de carbón y 30 ppm, mientras que para Cromo Cr y Manganeseo Mn se obtuvieron a 0.96 kg/ton de carbón y 50 ppm de concentración de colector y espumante respectivamente.

Para Antimonio Sb, Cadmio Cd y Plomo Pb se obtuvieron a 0.32, 0.64 y 0.96 kg de colector/ton de carbón de concentración de colector y 30, 40 y 10 ppm de concentración de espumante respectivamente, en tanto que el mayor incremento de Zinc Zn se obtuvo a 0.32 kg de colector/ton de carbón de concentración de colector y 30 ppm de concentración de espumante.

La Tabla 9.2 muestra que para el carbón Caypa, el porcentaje reducción de los elementos trazas Antimonio Sb; Arsénico As, Cobre Cu, Cromo Cr, Níquel Ni, y Vanadio V tienden a disminuir, mientras que, para Manganeseo Mn y Plomo Pb tienden a incrementarse con el aumento en la concentración de espumante, así mismo, con el elemento Zinc Zn, el porcentaje de incremento aumenta con la cantidad de espumante.

El porcentaje de reducción del elemento traza Cadmio Cd tiende a mantenerse constante con el incremento en la concentración de espumante como puede verse en la Tabla 9.2. Por otro lado el contenido de Cobalto Co de la muestra sin procesar y de las muestras flotadas estuvo por debajo de 1 ppm, posiblemente debido a bajo contenido de materia mineral (porcentaje de cenizas) que presenta esta muestra, razón por la cual, no se tuvo la información necesaria para calcular el efecto de la concentración de espumante sobre el porcentaje de reducción del mismo.

Los valores máximos del porcentaje de reducción de los elementos trazas en función de la concentración de espumante se obtuvieron a 30 ppm para: Antimonio Sb, Arsénico As, Cobre Cu, Níquel Ni y Vanadio V, mientras que para Cromo Cr y Manganese Mn se obtuvieron a 50 ppm. Para Cadmio Cd y Plomo Pb se obtuvieron a 40 y 10 ppm respectivamente, finalmente para el porcentaje de incremento del Zinc Zn el máximo valor se obtuvo a 30 ppm.

En cuanto a la concentración de colector, de los resultados de la Tabla 9.2 muestran que el porcentaje de reducción de los elementos trazas Antimonio Sb, Arsénico As, Cadmio Cd, Plomo Pb, y el incremento de Zinc Zn, tienden a disminuir con el incremento en la concentración de colector, en tanto que con los elementos trazas Cobre Cu, Cromo Cr, Níquel Ni y el Vanadio V el porcentaje de reducción tiende a incrementarse con el incremento en la cantidad de colector.

El porcentaje de reducción del elemento traza Manganese tienden a mantenerse constante con el incremento en la concentración de colector. Con el elemento traza Cobalto Co, ocurre exactamente igual que con el efecto de la concentración de espumante.

Los valores máximos del porcentaje de reducción de los elementos trazas en función de la concentración de colector se obtuvieron para: Arsénico As, Cobre Cu, Cromo Cr, Manganese Mn, Níquel Ni, Plomo Pb y Vanadio V se obtuvieron a 0.96 kg de colector/ton, mientras que para el Antimonio Sb y el incremento de Zinc Zn se obtuvieron a 0.32 kg/ton de carbón, finalmente para el Cadmio Cd se obtuvo a 0.64 kg de colector/ton de carbón de concentración de colector.

Para el carbón Caypa se observa de la Tabla 9.2 que los elementos trazas Arsénico As, Cromo Cr, Manganese Mn y Plomo Pb muestran que los máximos porcentajes de reducción (bajos contenidos del elemento traza en la corriente flotada), son superiores al 50%. El porcentaje de reducción de Arsénico As (52.7%) puede ser debido a que para el carbón Caypa, el Arsénico As este asociado a la pirita (FeS_2) (mineral anfitrión), el cual se

oxida fácilmente, incrementando su hidrofiliidad (hidratación) a través de los enlaces de hidrogeno con las moléculas de agua, siendo difícil de flotar, reportándose en la corriente de fondos. Por otro lado, el alto porcentaje de reducción del Cromo Cr (51,4%) puede ser debido a que el Cromo Cr normalmente se encuentra en carbones en forma de Cr^{3+} , asociados a minerales del grupo espinela MgAl_2O_4 (el Mg puede ser remplazado por Fe y el Al por Cr, para obtener cromita (FeCr_2O_4)) y aluminosilicatos, los cuales son de naturaleza hidrofílica (no flotables) y son reportados en las corrientes de fondo. El alto porcentaje de reducción del Manganese Mn (69.9%) puede ser atribuido a las asociaciones del Mn con carbonatos $(\text{CO}_3)^{2-}$ y silicatos $(\text{SiO}_4)^{4-}$, los cuales presentan afinidad por el agua (hidrofílicos) siendo no flotables. Finalmente, el alto porcentaje de reducción del Plomo Pb (73.4%) puede ser debido a las asociaciones del Pb con minerales de sulfuros tales como la galena (PbS) y la clausthalita (PbSe), que naturalmente no son minerales flotables y son reportados en las corrientes de descarga [6, 12, 13, 14, 23].

Los máximos porcentajes de reducción de los elementos trazas; Antimonio Sb, Cadmio Cd, Cobre Cu, Níquel Ni, Vanadio V están por debajo del 50% como se observa en la Tabla 9.2 (altos contenido del elemento traza en la corriente flotada, pero menor que el contenido en la muestra sin procesar). El bajo porcentaje de reducción del Sb (17,2%) puede ser debido a las asociaciones que este presenta con los sulfuros de antimonio, arsénico (getchellita AsSbS_3) y trisulfuro de antimonio (estibina Sb_2S_3) minerales flotables, y con la materia orgánica del carbón (asociados con el maceral vitrinita) que también es flotable. El elemento traza Cadmio Cd durante el proceso de flotación mostró un comportamiento atípico, para todas las condiciones utilizadas el porcentaje de reducción fue del 20% (0.04 ppm en la corriente flotada) excepto para las condiciones de concentración de colector 0.64 kg de colector/tonelada de carbón y 20 y 40 ppm de concentración de espumante donde su porcentaje de reducción es del 40% (0.03 ppm en la corriente flotada). Es un comportamiento difícil de explicar, sin embargo, este puede ser atribuido algún tipo de error experimental o a que los reactivos de flotación no hicieron interacción por los minerales que contienen el elemento traza Cd, empero, el Cadmio Cd presenta afinidad especialmente con esfalerita (ZnS) y piritas (FeS_2) minerales con bajo grado de

hidrofobicidad (poco flotables). Este comportamiento puede ser debido a que durante el proceso de flotación se haya estimulado la coagulación hidrofóbica selectiva entre partículas (encapsulamiento de la materia mineral por la materia orgánica) en la zona de colección de la columna de flotación, producto del alto grado de hidrofobicidad del carbón Caypa (ángulo de contacto de 63.1, Tabla 8.4 Capítulo 8) como consecuencia de su bajo contenido de materia mineral (porcentaje de cenizas de 3.97%, Tabla 8.4 Capítulo 8), el cual podría explicar el bajo porcentaje de reducción del 20% (alto contenido de Cd con respecto a su valor sin procesar en los flotados) para la mayoría de las condiciones de operación en la columna de flotación [6, 12, 13, 14, 23].

Con respecto al porcentaje de reducción del elemento traza Cobre Cu (32.5%), este puede ser debido a las asociaciones del Cu con el mineral calcopirita (CuFeS_2) el cual es su anfitrión predominante y presenta flotabilidad natural, lo cual explicaría su contenido en los flotados. En cuanto el porcentaje de reducción del Níquel Ni (31.4%), este elemento se encuentra predominantemente asociado a sulfuros tales como la pirita (FeS_2), arcillas y materia orgánica (hidrofóbicas). Es posible que las arcillas interactúen con los reactivos de flotación, especialmente el colector, volviéndose hidrofóbicas (alta flotabilidad), el cual podría explicar los bajos valores de reducción de Ni obtenidos. El porcentaje de reducción del Vanadio V fue del 40.8%, normalmente el V presenta asociaciones predominantes con aluminosilicatos, que son de carácter hidrofílicos (no flotables). Sin embargo, la cantidad de Vanadio V reportada en los flotados puede ser atribuida al anión $(\text{VO}_4)^{3-}$ que se encuentra absorbido en la materia orgánica (maceral vitrinita) del carbón, la cual es de carácter flotable [6, 12, 13, 14, 23].

Es de resaltar que el contenido del elemento trazas Zinc se incrementó (concentro) en las muestras flotadas, el máximo porcentaje de incremento fue del 76.4%. Para el elemento traza Zn el anfitrión predominante es la esfalerita (ZnS) el cual esta predominantemente asociado (incluido) a la materia orgánica (especialmente el maceral vitrinita), que es naturalmente hidrofóbica (flotable) y es reportado en la corriente de flotados [6, 12, 13, 14, 23].

En la Tabla 9.3 (carbón Guachinte) se observa que en general para todos los elementos trazas procesados mostraron disminución de su contenido con respecto a su valor inicial (sin procesar). Los máximos valores de reducción obtenidos para los elementos trazas son: Antimonio Sb: 30.1% (2.48 ppm), Arsénico As: 35% (5.6 ppm), Cadmio Cd: 36.6% (0.92 ppm), Cobalto Co: 34.5% (11.93 ppm), Cobre Cu: 25% (68.62 ppm), Cromo Cr: 27.5% (72.09 ppm), Manganeso Mn: 72% (6.96 ppm), Níquel Ni: 35.6% (41.9 ppm), Plomo Pb: 39.1% (7.56 ppm), Vanadio V: 8.1% (206.4 ppm) y Zinc Zn 49.7% (62.18 ppm).

Las mayores reducciones (menor contenido en la muestra flotada) de Antimonio Sb, Cobalto Co, Cobre Cu, Cromo Cr, Manganeso Mn, Níquel Ni, Vanadio V y Zinc Zn, se obtuvieron a 0.64 kg de colector/ton de carbón y 20 ppm, para Arsénico As y Cadmio Cd se obtuvieron a 0.64 kg de colector/ton de carbón y 40 ppm, en tanto que para el Plomo Pb se obtuvo a 1.60 kg de colector/ton de carbón y 30 ppm de concentración de colector y espumante respectivamente.

De la Tabla 9.3 se observa que para el carbón Guachinte el porcentaje reducción de los elementos Antimonio Sb, Arsénico As, Cobalto Co, Cobre Cu, Cromo Cr, Manganeso Mn, Níquel Ni y Plomo Pb, tienden a incrementarse con el aumento en la concentración de espumante, mientras que el elemento trazas Cadmio Cd su porcentaje de reducción tiende a disminuir con el aumento en la concentración de espumante. Finalmente para los elementos trazas Vanadio V y Zinc Zn, su porcentaje de reducción tiende a mantenerse constante con la cantidad de espumante.

Los valores máximos del porcentaje de reducción de los elementos Antimonio Sb, Cobalto Co, Cobre Cu, Cromo Cr, Manganeso Mn, Níquel Ni, Vanadio V y Zinc Zn se obtuvieron a 20 ppm, mientras que para Arsénico As, Cadmio Cd. se obtuvieron a 40 ppm, finalmente para el Plomo Pb el máximo valor se obtuvo a 30 ppm.

Tabla 9.3 Resultados contenido de elementos trazas de los flotados en ppm, carbón Guachinte.

CC(kg/ton) /FC(ppm)	Sb	As	Cd	Co	Cu	Cr	Mn	Ni	Pb	V	Zn
Sin procesar	3.55	8.61	1.45	18.22	91.46	99.46	19.91	65.08	12.42	224.24	123.70
0.64/20	2.48	6.34	0.94	11.93	68.62	72.09	6.96	41.9	7.6	206.04	62.18
0.64/40	3.79	5.6	0.92	12.32	85.33	87.4	10.82	48.68	9.1	221.27	91.72
1.28/20	3.62	9.16	1.22	15.03	109.54	115.25	16.29	62.36	11.72	233.89	114.99
1.28/40	2.83	6.78	1.01	12.93	94.29	99.14	11.25	52.43	9.43	229.26	84.93
0.96/30	3.32	6.87	0.99	12.74	87.72	89.11	9.7	50.03	9.26	224.63	105.01
0.96/30	2.66	6.27	0.96	12.23	83.92	83.49	8.14	46.22	8.14	222.67	74.34
0.96/30	2.98	6.32	1.03	12.98	85.98	88.74	9.63	48.76	9.04	223.38	74.17
0.96/30	2.71	6.6	0.98	12.31	80.63	78.31	9.34	46.11	8.31	221.23	71.47
0.96/30*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0.96/50	2.98	6.96	1.09	13.35	98.56	102.38	11.18	53.69	10.53	240.25	89.3
1.60/30	2.55	6.66	0.99	13.28	77.8	82.09	8.64	45.97	7.56	215.7	69.24
0.96/10	3.91	7.29	0.95	12.92	112.4	115.25	12.66	57.95	10.67	244.58	88.88
0.32/30	3.5	6.65	1.02	12.21	90.09	89.44	9.03	47.82	8.45	221.74	79.43
CC(kg/ton) /FC(ppm)	R Sb	R As	R Cd	R Co	R Cu	R Cr	R Mn	R Ni	R Pb	R V	R Zn
0.64/20	30.1	26.4	35.2	34.5	25.0	27.5	72.0	35.6	38.8	8.1	49.7
0.64/40	-6.8	35.0	36.6	32.4	6.7	12.1	56.4	25.2	26.7	1.3	25.9
1.28/20	-2.0	-6.4	15.9	17.5	-19.8	-15.9	34.4	4.2	5.6	-4.3	7.0
1.28/40	20.3	21.3	30.3	29.0	-3.1	0.3	54.7	19.4	24.1	-2.2	31.3
0.96/30	6.5	20.2	31.7	30.1	4.1	10.4	60.9	23.1	25.4	-0.2	15.1
0.96/30	25.1	27.2	33.8	32.9	8.2	16.1	67.2	29.0	34.5	0.7	39.9
0.96/30	16.1	26.6	29.0	28.8	6.0	10.8	61.2	25.1	27.2	0.4	40.0
0.96/30	23.7	23.3	32.4	32.4	11.8	21.3	62.4	29.1	33.1	1.3	42.2
0.96/30*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0.96/50	16.1	19.2	24.8	26.7	-7.8	-2.9	55.0	17.5	15.2	-7.1	27.8
1.60/30	28.2	22.6	31.7	27.1	14.9	17.5	65.2	29.4	39.1	3.8	44.0
0.96/10	-10.1	15.3	34.5	29.1	-22.9	-15.9	49.0	11.0	14.1	-9.1	28.1
0.32/30	1.4	22.8	29.7	33.0	1.5	10.1	63.6	26.5	32.0	1.1	35.8

* En los puntos centrales (0.96/30) los espacios vacíos son debido a la contaminación de las muestras durante los análisis de laboratorio.
R: reducción, I: incremento

De la Tabla 9.3 se observa que el porcentaje de reducción de los elementos trazas; Arsénico As, Cadmio Cd, Cobalto Co, Cobre Cu, Cromo Cr, Manganeseo Mn, Níquel Ni, Plomo Pb, Vanadio V y Zinc Zn tienden a disminuir con el incremento en la concentración de colector, mientras que para el elementos trazas Antimonio Sb el porcentaje de reducción tiende a incrementarse con el incremento en la cantidad de colector.

Los valores máximos del porcentaje de reducción de los elementos trazas en función de la concentración de colector se obtuvieron para; Arsénico As, Cadmio Cd, Cobalto Co, Cobre Cu, Cromo Cr, Manganeseo Mn, Níquel Ni, Plomo Pb, Vanadio V y Zinc Zn se obtuvieron a 0.64 kg de colector/ton, mientras que para el Antimonio Sb se obtuvo a 1.60 kg de colector/ton de carbón de concentración de colector.

Para el carbón Guachinte, de la Tabla 9.3 se observa que solo el elemento trazas Manganeseo Mn presenta un porcentaje de reducción superior al 50%. El alto porcentaje de reducción del Mn (72%) (bajo contenido de Mn en las corrientes flotadas) puede ser debido a las asociaciones que el Mn tiene con carbonatos (CO_3^{2-}) y silicatos (SiO_4^{4-}), los cuales son de carácter hidrofílicos (presentan afinidad por el agua), reduciendo su cantidad en la corriente de los flotados (no flotables), reportándose en la corriente de fondos [6, 12, 13, 14, 23].

La Tabla 9.3 muestra que los máximos porcentajes de reducción de los elementos trazas Arsénico As, Antimonio Sb, Cadmio Cd, Cobalto Co, Cobre Cu, Cromo Cr, Níquel Ni, Plomo Pb y Vanadio V en los flotados están por debajo del 50% (alto contenido del elemento traza en la corriente flotada, pero menor que el contenido en la muestra sin procesar). En tanto, para el elemento Zn esta cercano al 50% (49.7%). El bajo valor del porcentaje de reducción (alto contenido del elemento en la corriente flotada) obtenido para el Arsénico As (35%) puede ser debido a las asociaciones que el As presenta con las arcillas y la materia orgánica en el carbón Guachinte, las cuales presentan propiedades hidrofóbicas (flotable), reportándose en las corrientes de flotados [6, 12, 13, 14, 23].

Para el Antimonio Sb (30.1%), este bajo porcentaje de reducción (Alto contenido del elemento trazas en las corrientes flotadas) puede ser atribuido a las asociaciones que este presenta con los sulfuros (anfiteño) y con la materia orgánica del carbón; trisulfuro de antimonio (estibina Sb_2S_3) y arsénico (getchellita AsSbS_3) ambos minerales flotables. Para el Cadmio Cd a pesar de estar asociado con sulfuros, especialmente esfaleritas (ZnS) y aluminosilicatos, minerales hidrofílicos poco flotables, su porcentaje de reducción fue bajo (36.6%), este comportamiento atípico puede ser debido al arrastre de partículas hacia el

tope de la columna como consecuencia del ascenso del enjambre de burbujas (flujo ascendente de aire) y al pequeño tamaño de partículas de la muestra (38 micras), los cuales permiten que el Cd se reporte en las corrientes flotadas. En cuanto al Cobalto Co, se obtuvo un máximo porcentaje de reducción de 34.5%, esta baja reducción puede ser debido a las asociaciones del Co con la materia orgánica (de carácter hidrofóbico) la cual es flotable [6, 12, 13, 14, 23].

El bajo porcentaje de reducción del elemento traza Cobre Cu (25%) puede ser debido a las asociaciones de Cu con el mineral calcopirita (CuFeS_2) el cual es su anfitrión predominante e hidrofóbico (flotabilidad natural). El porcentaje de reducción del Níquel Ni es del 35.6%, este elemento se encuentra predominantemente asociado a sulfuros tales como la pirita (FeS_2), materia orgánica (hidrofóbicas) y arcillas. Este resultado puede ser debido a la interacción de las arcillas con el colector, volviéndose hidrofóbica a estas concentraciones (flotabilidad inducida). Por otro lado, el porcentaje de reducción del Cromo Cr es de 27.5%, este valor puede ser debido a que el Cromo Cr presente en el carbón Guachinte se encuentra vinculado a la materia orgánica, la cual es de carácter hidrofóbico (flotable). Estas asociaciones podrían explicar las bajas reducciones del porcentaje de los elementos trazas Cu, Ni y Cr (alto contenido en la muestra flotada) [6, 12, 13, 14, 23].

El bajo porcentaje de reducción del Plomo Pb (39.1%) obtenido es atípico y difícil de explicar, debido a que el Pb presenta asociaciones con minerales de sulfuros tales como la galena (PbS) y la clausthalita (PbSe), que naturalmente no son minerales flotables. Sin embargo en la Tabla 9.3 se observa que hay gran cantidad de Pb en las corrientes flotadas, este comportamiento puede ser debido al arrastre de partículas hacia el tope de la columna (zona de espumante) como consecuencia del flujo ascendente de aire (enjambre de burbujas) y al pequeño tamaño de partículas de la muestra (38 micras), los cuales permiten que el Pb se reporte en las corrientes flotadas. El porcentaje de reducción del Vanadio V fue del 8.1%, normalmente el Vanadio V presenta asociaciones predominantes con aluminosilicatos, que no son flotables (hidrofilicos). Es de resaltar que la baja reducción del elemento traza Vanadio V reportado (alto contenido en la muestra flotada, pero menor

contenido que la muestra sin procesar) puede ser atribuida al anión $(VO_4)^{3-}$, el cual se absorbe dentro de la materia orgánica (maceral vitrinita) del carbón la cual es flotable, esta hipótesis podría explicar los bajos valores de reducción de V en los flotados. Finalmente el porcentaje de reducción del elemento traza Zinc es del 49.7%, este resultado puede ser debido a la liberación del mineral esfalerita (ZnS) que presenta el carbón Guachinte dado su pequeño diámetro de partículas (38 micras), disminuyendo su contenido en la corriente de flotados [6, 12, 13, 14, 23].

Resultados atípicos para los elementos Antimonio Sb, Arsénico As, Cobre Cu, Cromo Cr y Vanadio V fueron obtenidos. De la Tabla 9.3 (carbón Guachinte) se observa que para ciertas concentraciones de colector y espumante se muestra porcentajes de reducción negativos (incrementos en la corriente de flotados). Para 1.28 kg de colector/ton de carbón de concentración de colector y 20 ppm de concentración de espumante en los elementos Antimonio Sb (- 2%), Arsénico As (- 6.4%), Cobre Cu (- 19.8%), Cromo Cr (- 15.9%) y Vanadio V (- 4.3%); para 0.96 kg de colector/ton de carbón de concentración de colector y 10 ppm de concentración de espumante en los elementos Antimonio Sb (- 10.1%), Cobre Cu (- 22.9%), Cromo Cr (- 15.9%) y Vanadio V (- 9.1%). Para una concentración de colector de 0.96 kg de colector/ton de carbón y 50 ppm de concentración de espumante en los elementos Cromo Cr (- 2.9%), Cobre Cu (- 7.8%) y Vanadio V (- 7.1%); para 0.96 y 1.28 kg de colector/ton de carbón de concentración de colector y 30 - 40 ppm de concentración de espumante respectivamente en el elemento Vanadio V (- 0.2% y -2.2%), finalmente para 0.64 kg de colector/ton de carbón de concentración de colector y 40 ppm de concentración de espumante en el elemento Antimonio Sb (- 6.8%).

Estos valores negativos de los porcentajes de reducción (incremento del contenido del elemento traza en la corriente flotadas con respecto a su valor inicial) de los elementos trazas Arsénico As, Antimonio Sb, Cromo Cr, Cobre Cu y Vanadio V son difíciles de explicar. Sin embargo, una de las principales causas de estos resultados es el modo de ocurrencia de los elementos trazas en la muestra de carbón. Los elementos As, Sb, Cr y V suelen estar vinculados con la materia orgánica (maceral vitrinita) el cual es de naturaleza

flotable. Así mismo, el Arsénico As suele presentar asociaciones con la estibina (Sb_2S_3) y getchellita (AsSbS_3) ambos minerales flotables, para el Vanadio V estos resultados pueden ser atribuidos al anión $(\text{VO}_4)^{3-}$, el cual se absorbe dentro de la materia orgánica (maceral vitrinita) del carbón, que igualmente es flotable. Finalmente para el elemento traza Cobre Cu estos resultados puede ser debido a las asociaciones de Cu con el mineral calcopirita (CuFeS_2) el cual presenta flotabilidad natural. Es de resaltar que para la gran mayoría de estos resultados de incremento del contenido de elementos trazas en las corrientes de flotados fueron obtenidos para 0.96 y 1.28 kg de colector/ton de carbón de concentración de colector, mostrando la interacción del reactivo colector con la superficie del carbón.

El porcentaje de rendimiento másico, reducción del contenido de cenizas y reducción de elementos trazas obtenido a altas concentraciones de espumante puede ser debido a la disminución del diámetro de burbuja obtenido en estas condiciones como consecuencia de la disminución de la tensión superficial del agua. Este resultado puede atribuirse a la transferencia de masa en la interfaz agua - espumante, el cual produce un gradiente de tensión superficial, generando burbujas de aire de superficie rígida, esféricas, de pequeño tamaño (aumento de la superficie disponible de las burbujas de aire), así mismo aumenta la hidrofobicidad de las burbujas de aire, favoreciendo la adhesión partícula - burbuja. De los resultados de las Tablas 9.1, 9.2 y 9.3 podemos observar que la columna de flotación utilizada presenta un buen desempeño para la limpieza (reducción del contenido de cenizas, y elementos trazas) de las dos muestras de carbón utilizadas [6, 12, 13, 14, 23].

El espumante utilizado es el Flomin F-425 (mezcla de alcohol y éter de glicol), un reactivo no iónico, que en un extremo tiene un grupo polar hidrófilo (mezcla de alcohol) y en el otro extremo un grupo no polar hidrófobo (éter glicólico). Debido a su naturaleza anfifílica, el Flomin F-425 orienta su grupo hidrófilo (polar) hacia el agua mientras que su grupo hidrófobo (no polar) está orientado hacia la burbuja de aire. La adición de Flomin F-425 a la suspensión (carbón - agua) interrumpe los puentes de hidrógeno que forman la molécula de agua (los puentes de hidrógeno crean una alta tensión superficial del agua) y disminuye su tensión superficial. La acción de este espumante se puede atribuir a la interacción del

grupo polar oxigenado Flomin F-425, el cual actúa fuertemente con los grupos funcionales que contienen oxígeno en la superficie del carbón (véase Figura 8.1 y 8.2) a través de puentes de hidrógeno (disminuyendo los sitios hidrófilos en la superficie del carbón), generando una adhesión estable de burbujas de aire y partículas de carbón [12, 27, 28].

Como colector se utilizó Diésel oíl, un tipo de hidrocarburo apolar (insoluble en agua), está compuesto aproximadamente por un 75% alifático y un 25% aromático, con estructura molecular $C_{12}H_{26}$, el cual se adhiere a la superficie del carbón con el fin de aumentar su hidrofobicidad y mejorar la adhesión entre partículas y burbujas. El mecanismo de acción del Diésel oíl puede deberse a la interacción de la cadena no polar con los sitios carbonosos (hidrófobos), desplazando las moléculas de agua sobre la superficie del carbón, facilitando su adhesión. La acción de este colector se puede atribuir al enlace hidrofóbico de la cadena alifática y al enlace π de los anillos aromáticos con los sitios hidrofóbicos y aromáticos en la superficie del carbón [12, 27, 28, 48].

El efecto de las variables utilizadas en la columna de flotación sobre la recuperación másica, porcentaje de reducción del contenido de cenizas y porcentaje de reducción de los elementos trazas (Antimonio Sb, Arsénico As, Cadmio Cd, Cobalto Co, Cobre Cu, Cromo Cr, Manganeseo Mn, Níquel Ni, Plomo Pb, Vanadio V, Zinc Zn), indican que el comportamiento de las dos muestras de carbón (Caypa y Guachinte) está afectada de forma directa por la concentración de colector y concentración de espumante. Las diferencias en el comportamiento de las dos muestras de carbón en el proceso de flotación dependen principalmente de la hidrofobicidad, del grado de oxidación de las muestras, de la distribución mineralógica, del modo de ocurrencia de los elementos trazas y sus asociaciones con la materia mineral y con los grupos macéales, de la concentración de iones (valencia) y del contenido de grupos funcionales que contienen oxígeno en la superficie del carbón, los cuales son consecuencia de las diferentes características y condiciones geológicas, geográficas, climatológicas y biológicas durante su formación. Sin embargo, el grado de liberación de los elementos trazas durante el proceso de molienda y la interacción entre los reactivos de flotación (colector y espumante) y la superficie del carbón

afectan su flotabilidad, al igual que la selectividad de la columna de flotación [12, 23, 27, 50, 51, 52].

Es de resaltar que el carbón con alto contenido de materia mineral tienden a presentar una mayor densidad debido a la presencia de minerales con altas densidades, afectando la flotabilidad de las muestras. De la Tabla 8.1 se puede observar que la muestra de carbón Cayapa presenta menor contenido de materia mineral que el carbón Guachinte. La presencia de una mayor cantidad de materia mineral afecta de manera la adhesión partícula-burbuja, afectando su flotabilidad. La Tabla 8.2 y 8.3 muestran los diferentes porcentaje de minerales (en forma de óxidos) y elementos trazas de las dos muestras de carbón, estos valores para el carbón Guachinte son más altos que para el carbón Caypa, evidenciado las diferencias en el comportamiento de cada muestra durante el proceso de flotación.

9.2 Análisis estadístico

Los datos de porcentaje de recuperación másica, porcentaje de cenizas y contenido de elementos trazas de las muestras de carbón flotadas se analizaron estadísticamente utilizando el software Design Expert. Los resultados del análisis estadístico para el porcentaje de recuperación másica y el contenido de cenizas se muestran en la Tabla 9.4, en tanto, que el resultado del análisis estadístico del contenido de elementos trazas (Antimonio Sb, Arsénico As, Cadmio Cd, Cobalto Co, Cobre Cu, Cromo Cr, Manganeseo Mn, Níquel Ni, Plomo Pb, Vanadio V, Zinc Zn) se muestran en las Tablas 9.5 y 9.6 para los carbones Caypa y Guachinte respectivamente. La nomenclatura utilizada es; A: concentración de colector y B: concentración de espumante. En el Apéndice A se muestran todas las superficies de respuesta obtenidas.

Para las dos muestras de carbón estudiadas, la Tabla 9.4 muestra que el modelo tienen un efecto significativo (valor $p < 0.05$), mientras que para la falta de ajuste no muestra ningún efecto significativo (valor $p > 0.05$), lo que indica que la expresión encontrada para porcentaje de recuperación másica y del porcentaje de cenizas de los elementos trazas es

una aproximación razonable para la superficie en la región considerada en el experimento [44, 45].

La Tabla 9.4 muestra que, para el porcentaje de recuperación másica, la concentración de colector (A) y de espumante (B) presenta efecto significativo para el carbón Caypa (valor $p < 0.05$), mientras que para el carbón Guachinte solo la concentración del espumante (B) presenta efecto significativo (valor $p < 0.05$). Asimismo, se encontraron efectos de curvatura para las diferentes variables utilizadas, mostrando que para el porcentaje de recuperación másica las concentraciones de colector y espumante son significativas para los términos cuadráticos (A^2 , B^2) en el carbón Caypa (valor $p < 0.05$), mientras que para el carbón Guachinte solo tiene significancia el término cuadrático de la concentración de espuma (B^2) (valor $p < 0.05$), también es posible notar que la interacción AB y A^2B es significativa (valor $p < 0.05$) solo en el carbón Caypa [44, 45].

Tabla 9.4 Resultado del análisis estadístico del porcentaje de recuperación másica y del porcentaje de cenizas [27]

	Recuperación másica (%) Caypa	Recuperación másica (%) Guachinte	Cenizas (bs) (%) Caypa	Cenizas (bs) (%) Guachinte
	Valor P			
Modelo	0,002	0,0032	0,021	0,0003
A	0,018	0,3648	0,035	0,0009
B	0,011	0,0032	0,007	0,0001
AB	0,032	0,4014	0,774	0,0137
A^2	0,020	0,0649	0,319	0,3168
B^2	0,020	0,0008	0,470	0,0004
A^2B	0,020	-	0,984	0,2653
AB^2	0,937	-	0,334	0,0006
Ajuste	0,057	0,2811	0,573	0,1185

La Tabla 9.4 muestra que, la concentración del colector y del espumante tiene un efecto significativo sobre el contenido de cenizas para las dos muestras de carbón (valor $p < 0.05$), mientras que para el efecto de curvatura (B^2 , AB^2) tiene un efecto significativo para la concentración de espumante en el carbón Guachinte (valor $p < 0.05$), también es posible notar que la interacción AB y AB^2 es significativa (valor $p < 0.05$) sólo para el carbón

Guachinte, lo que demuestra que los reactivos de flotación (colector y espumante) interactúan con la materia mineral en la superficie del carbón, afectando la selectividad del proceso de flotación [44, 45].

Para el carbón Caypa, la Tabla 9.5 muestra que el modelo tienen un efecto significativo (valor $p < 0.05$), mientras que para la falta de ajuste no muestra ningún efecto significativo (valor $p > 0.05$), lo que indica que las expresiones encontradas para el contenido de elementos trazas (Antimonio Sb, Cobre Cu, Cromo Cr, Manganeso Mn, Níquel Ni, Plomo Pb, Vanadio V, Zinc Zn) es una aproximación razonable para la superficie en la región considerada en el experimento [44, 45].

Tabla 9.5 Resultado del análisis estadístico de los elementos trazas, carbón Caypa

	Sb	Cu	Cr	Mn	Ni	Pb	V	Zn
	Valor P							
Modelo	0.0288	0.0324	0.0189	0.0222	0.0212	0.0025	0.0133	0.0035
A	-	-	0.0372	-	-	0.0095	-	0.0170
B	-	-	-	0.0847	-	-	-	0.0056
AB	-	-	-	0.6515	-	0.0084	-	0.0915
A ²	-	0.0133	0.0063	0.0033	0.0090	0.0006	0.0111	0.0004
B ²	0.0411	-	0.3979	0.2167	-	-	-	0.0705
A ² B	0.0657	0.1812	0.0484	0.1155	0.1591	0.0629	0.0094	0.0744
AB ²	0.0712	-	0.0735	0.2452	-	-	0.5974	0.0107
A ³	0.0330	0.0314	-	-	0.1081	-	-	-
B ³	0.0562	-	-	-	-	-	-	-
A ² B ²	0.1811	0.2862	-	-	0.2281	0.0286	0.2942	-
Ajuste	0.6619	0.9508	0.8696	0.4133	0.9001	0.4099	0.9194	0.7317

Los elementos trazas Arsénico As y Cadmio Cd no se muestran en la Tabla 9.5, debido a que los resultados obtenidos se pueden predecir a partir de la media general, la cual puede predecir mejor su respuesta. En algunos casos, un modelo de orden superior también puede predecir mejor la respuesta, pero no se contaba con suficientes corridas experimentales como para ajustar un modelo de orden superior. Con el elemento Cobalto Co se muestra que el contenido en la muestras sin procesar y las muestras procesadas (flotadas) está por debajo de 1 ppm, por lo tanto no se tiene suficiente información para realizar un análisis estadístico.

De la Tabla 9.5 se observa que para los elementos trazas Cromo Cr, Plomo Pb y Zinc Zn la concentración de colector (A) presentan efecto significativo (valor $p < 0.05$), mientras que para la concentración de espumante (B) solo se encontró efecto significativo para el elemento Zinc Zn (valor $p < 0.05$). Efectos de curvatura significativos (valor $p < 0.05$) se encontraron para la concentración de colector y espumante, mostrando que para los elementos trazas; Antimonio Sb (B^2 y A^3), Cobre Cu (A^2 , A^3), Cromo Cr (A^2), Manganeso Mn (A^2), Níquel Ni (A^2), Plomo Pb (A^2), Vanadio V (A^2) y Zinc Zn (A^2). La interacción AB solo mostro significancia el elemento Plomo Pb (valor $p < 0.05$), mientras que, la interacción A^2B mostro significancia (valor $p < 0.05$) para los elementos trazas Cromo Cr y Vanadio V. Para la interacción AB^2 se obtuvo significancia (valor $p < 0.05$) para el elemento traza Zinc Zn en tanto que para la interacción A^2B^2 , mostro significancia (valor $p < 0.05$) para el elemento Plomo Pb.

La Tabla 9.6 muestra los resultados del análisis estadístico del carbón Guachinte, en esta se observa que el modelo presenta un efecto significativo (valor $p < 0.05$), mientras que para la falta de ajuste no se muestra ningún efecto significativo (valor $p > 0.05$), lo que indica que las expresiones encontradas para el contenido de elementos trazas (Antimonio Sb, Arsénico As, Cadmio Cd, Cobalto Co, Cobre Cu, Cromo Cr, Manganeso Mn, Níquel Ni, Plomo Pb, Vanadio V, Zinc Zn) es una aproximación razonable para la superficie en la región considerada en el experimento [44, 45].

Tabla 9.6 Resultado del análisis estadístico de los elementos trazas, carbón Guachinte

	Sb	As	Cd	Co	Cu	Cr	Mn	Ni	Pb	V	Zn
	Valor P										
Modelo	0.0220	0.0054	0.0112	0.0213	0.0165	0.0198	0.0199	0.0075	0.0197	0.0010	<0.0001
A	0.0647	0.9788	0.4676	0.0763	0.1297	0.3720	0.6870	0.4789	0.2652	0.0123	0.0043
B	0.0099	0.4444	0.0201	0.3936	0.0987	0.1534	0.4159	0.1468	0.8486	0.1166	0.9841
AB	0.0090	0.0558	0.0229	0.0174	0.0249	0.0385	0.0085	0.0076	0.0176	0.0003	<0.0001
A^2	0.7188	0.4698	0.3931	0.4010	0.4186	0.8087	0.6699	0.5377	0.1921	0.0965	0.5195
B^2	0.0161	0.0384	0.1696	0.0676	0.0071	0.0058	0.0156	0.0037	0.0066	0.0010	0.0001
A^2B	0.0138	0.0118	0.0046	0.0617	0.1786	0.3002	0.1700	0.5771	0.6890	0.0075	<0.0001
AB^2	0.1764	0.0033	0.0053	0.0712	0.0065	0.0111	0.0158	0.0048	0.0142	0.0010	0.0015
Ajuste	0.5521	0.9755	0.6638	0.6852	0.0921	0.3668	0.7656	0.9919	0.7064	0.0760	0.7980

De la Tabla 9.6 se observa que para los elementos trazas Vanadio V y Zinc Zn la concentración de colector (A) presentan efecto significativo (valor $p < 0.05$), mientras que para la concentración de espumante (B) se encontró efecto significativo para los elementos Antimonio Sb y Cadmio Cd (valor $p < 0.05$). Es de resaltar que para el carbón Guachinte la interacción AB mostro significancia (valor $p < 0.05$) en casi todos los elementos trazas estudiados; Antimonio Sb, Cadmio Cd, Cobalto Co, Cobre Cu, Cromo Cr, Manganese Mn, Níquel Ni, Plomo Pb, Vanadio V, Zinc Zn, excepto para el Arsénico As donde no fue significativo (valor $p > 0.05$).

Efectos de curvatura significativos (valor $p < 0.05$) se encontraron para la concentración de espumante (A^2) en los elementos trazas: Antimonio Sb, Arsénico As, Cobre Cu, Cromo Cr, Manganese Mn, Níquel Ni, Plomo Pb, Vanadio V, Zinc Zn. Para la interacción AB se encontró significancia (valor $p < 0.05$) en todos los elementos trazas estudiados excepto para el Arsénico donde no fue significativo (valor $p > 0.05$). La interacción A^2B mostro significancia (valor $p < 0.05$) solo para los elementos Antimonio Sb, Cadmio Cd, Vanadio V y Zinc Zn. Finalmente para la interacción AB^2 se mostró significancia (valor $p < 0.05$) en todos los elementos trazas excepto Antimonio Sb y Cobalto Co donde no fue significativo (valor $p > 0.05$).

La importancia de la concentración de espumante (B) en los carbones Caypa y Guachinte indica una interacción efectiva entre el agente espumante y la superficie del carbón el cual afecta la flotabilidad y la selectividad (reducción de elementos trazas en los flotados). Sin embargo, la hidrofobicidad de las burbujas puede aumentar como consecuencia de la asociación de las moléculas de agua con el grupo no polar del espumante en la superficie de las burbujas, lo que promueve la adhesión de las partículas de carbón a las burbujas.

De las Tabla 9.5 y 9.6 se muestra en general que la concentración de colector mostro mayor significancia en el carbón Caypa, para el porcentaje de recuperación másica, contenido de cenizas y contenido de elementos trazas comparado con el carbón Guachinte. Este comportamiento puede atribuirse a la poca afinidad entre el colector utilizado y la

superficie del carbón Guachinte, debido al alto grado de hidrofobicidad que presenta esta muestra, así como, a las diferencias en el modo de ocurrencia de los elementos trazas, la estructura química, la distribución de los grupos macérales, la distribución mineralógica (especie mineral y valencia), las propiedades superficiales y los grupos funcionales de cada muestra, por lo tanto, el agente colector tiene un comportamiento diferente para esta muestra de carbón [27, 53].

Es de resaltar que los resultados del análisis estadístico obtenido para las dos muestras de carbón presentan concordancia con los resultados obtenidos en las Tablas 9.1, 9.2 y 9.3, con respecto a la influencia de la concentración de colector y espumante sobre el porcentaje de recuperación másica, contenido de cenizas y contenido de elementos trazas. Sin embargo, para el carbón Caypa los elementos trazas Arsénico Sb, Cobre Cu y Níquel Ni no se encontraron concordancia con los resultados del diseño experimental. Para el elemento As el análisis estadístico mostró que no existe interacción de la concentración de colector y espumante sobre su contenido (As) en las corrientes flotadas, sin embargo, se observa en la Tabla 9.2 que el porcentaje de reducción del As tiende a disminuir (aumento del contenido en los flotados) con el incremento en la concentración de colector y espumante, un comportamiento atípico y difícil de explicar. Empero, el Arsénico As en el carbón Caypa (carbón altamente flotable), podría estar asociado a la pirita (FeS_2), el cual normalmente suele estar incluido (encapsulado) en tamaños de partículas muy pequeño dentro del grupo maceral vitrinita (presenta flotabilidad natural), el cual podría enmascarar el efecto de los reactivos de flotación.

Con respecto a los elementos trazas Cobre Cu y Ni, el resultado del análisis estadístico mostró que la concentración de colector no presenta interacción sobre el contenido de estos elementos en las corrientes flotadas. Sin embargo, en la Tabla 9.2 (carbón Caypa) se observa que el porcentaje de reducción tiende a incrementarse (disminución del contenido en la corriente de flotados) con el aumento en la cantidad de colector. Normalmente el Cu y el Ni suelen estar asociados a sulfuros tales como CuFeS_2 (Calcopirita), FeS_2 (pirita), y a

la materia orgánica del carbón, estas asociaciones podrían enmascarar el efecto del colector sobre el porcentaje de reducción de estos elementos.

Teóricamente, cuanto menor es el contenido de materia mineral (cenizas) en una muestra de carbón, mayor será el grado de dificultad para reducir este valor, debido a que normalmente la materia mineral asociada a este tipo de carbón forma parte de su estructura molecular (vinculada a la materia orgánica que es altamente hidrofóbica) siendo muy difícil eliminarlo mediante un proceso de limpieza física. El alto grado de hidrofobicidad de esta muestra, sumado al pequeño tamaño de partícula utilizado en las corridas experimentales, estimula el proceso de coagulación hidrofóbica selectiva entre partículas, el cual encapsula la poca materia mineral (elementos trazas) existente, enmascarando el efecto de los reactivos de flotación.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Conclusiones

En general, se observa que los carbones Caypa y Guachinte presentaron porcentajes de recuperaciones másicas, superiores al 70%. Los máximos porcentajes de recuperación másica fueron; para el carbón Caypa 98.39% y para el carbón Guachinte 94.71%, fueron obtenidos concentración de colector de 0.96 y 1.28 kg de colector/tonelada de carbón y 40 – 30 ppm de concentración de espumante respectivamente.

Los resultados obtenidos de la reducción de los elementos trazas muestran que existe un efecto directo de la acción del colector y el espumante sobre las superficies de las dos muestras de carbón flotadas, por lo tanto se concluye que se obtuvo variaciones en las concentraciones de los elementos trazas con respecto a la muestra original en las muestras flotadas.

Para el carbón Caypa se observa que los elementos trazas Arsénico As, Cromo Cr, Manganeso Mn y Plomo Pb que los máximos porcentajes de reducción (bajos contenidos del elemento traza en la corriente flotada), son superiores al 50%. El porcentaje reducción de los elementos trazas Antimonio Sb; Arsénico As, Cobre Cu, Cromo Cr, Níquel Ni, y Vanadio V tienden a disminuir, mientras que, para Manganeso Mn y Plomo Pb tienden a incrementarse con el aumento en la concentración de espumante, así mismo, con el elemento Zinc Zn, el porcentaje de incremento aumenta con el incremento en la cantidad de espumante. Por otro lado, los resultados muestran que el porcentaje de reducción de los elementos trazas Antimonio Sb, Arsénico As, Cadmio Cd, Plomo Pb, y el incremento de Zinc Zn, tienden a disminuir con el incremento en la concentración de colector, en tanto que con los elementos trazas Cobre Cu, Cromo Cr, Níquel Ni y el Vanadio V el porcentaje de reducción tiende a incrementarse con el incremento en la cantidad de colector.

Para el carbón Guachinte se observa que solo el elemento trazas Magnesio Mn presenta un porcentaje de reducción superior al 50%. En tanto, para el elemento Zn esta cercano al 50% (49.7%). Se observa que para el carbón Guachinte el porcentaje reducción de los elementos Antimonio Sb, Arsénico As, Cobalto Co, Cobre Cu, Cromo Cr, Manganeso Mn, Níquel Ni y Plomo Pb, tienden a incrementarse con el aumento en la concentración de espumante, mientras que el elemento trazas Cadmio Cd su porcentaje de reducción tiende a disminuir con el aumento en la concentración de espumante. Con respecto al porcentaje de reducción de los elementos trazas; Arsénico As, Cadmio Cd, Cobalto Co, Cobre Cu, Cromo Cr, Manganeso Mn, Níquel Ni, Plomo Pb, Vanadio V y Zinc Zn tienden a disminuir con el incremento en la concentración de colector, mientras que para el elemento traza Antimonio Sb el porcentaje de reducción tiende a incrementarse con el incremento en la cantidad de colector.

El análisis estadístico mostró en general que la concentración de colector mostró mayor significancia en el carbón Caypa, para el porcentaje de recuperación másica, contenido de cenizas y contenido de elementos trazas comparado con el carbón Guachinte. Este comportamiento puede atribuirse a la poca afinidad entre el colector utilizado y la superficie del carbón Guachinte, así como, a las diferencias en el modo de ocurrencia de los elementos trazas, la estructura química, la distribución de los grupos macéales, la distribución mineralógica (especie mineral y valencia), las propiedades superficiales y los grupos funcionales de cada muestra, por lo tanto, el agente colector tiene un comportamiento diferente para esta muestra de carbón. Estos resultados muestran la relación del colector y el espumante sobre el rendimiento másico y la reducción de elementos trazas en las muestras flotadas.

Recomendaciones

Realizar corridas utilizando tamaños de partícula mayores, debido a que las características de liberación de los elementos trazas son muy diferentes para cada tipo de carbón.

Conclusiones y recomendaciones

Realizar corridas en la columna de flotación en múltiples etapas para mejorar la selectividad de los flotados en cuanto a la reducción de elementos trazas individuales.

Caracterizar los fondos obtenidos en la columna de flotación con el fin de evaluar el contenido de minerales y elementos trazas.

Obtener curvas de lavabilidad (análisis reléase) enfocadas específicamente a los elementos trazas.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Senior, C.L., Zeng, T., Che, J., Ames, M.R., Sarofim, A.F., Olmez, I., Huggins, F.E., Shah, N., Huffman, G.P., Kolker, A., Mroczkowski, S., Palmer, C., Finkelman, R. (2000). Distribution of trace elements in selected pulverized coals as a function of particle size and density. *Fuel Processing Technology*, (63), 215-241. [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(99\)00098-3](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(99)00098-3).
- [2] Hangil, P., Liguang, W., Jung-Ho, Y., (2021). Coal beneficiation technology to reduce hazardous heavy metals in fly ash. *Journal of Hazardous Materials* 416, 125853. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125853>.
- [3] Swaine, D.J. (2000). Why trace elements are important. *Fuel Processing Technology*. (65–66), 21-33. [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(99\)00073-9](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(99)00073-9).
- [4] Norton, G., Markuszewski, R., (1989). Trace element removal during physical and chemical coal cleaning. *Coal Preparation*. (8), 55-68. doi.org/10.1080/07349348908960542.
- [5] Norton, G., Markuszewski, R., Buttermore, W., (1991). The removal and control of trace elements in coal and coal wastes. *Elemental analysis of coal and its by-products; Internacional Conference Proceedings. Barren River Resort, KY, USA, 9-11 Sep 1991. World Scientific Publishing Co. 270-289. Journal ID: ACFPAI; ISSN 0569-3772; TRN: 97:002094-0013.*
- [6] Akers, D., Dospoy, R. (1994). Role of coal cleaning in control of air toxics. *Fuel Processing Technology*. (39), 73-86. [https://doi.org/10.1016/0378-3820\(94\)90173-2](https://doi.org/10.1016/0378-3820(94)90173-2).

- [7] Akers, D., Harrinson, C., (1995). Precombustion control options for air toxics. American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry, Preprints. 823-827. CONF-8904162-; CONF-890401
- [8] Jingfeng H., Pu H., Mingbing T., Chenlong D., Enhui Z., (2017). Trace element concentration and reduction of typical Chinese bituminous coals via dry physical separation techniques. *Fuel*, 199, 662-669. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.03.036>.
- [9] Kolker, A., Finkelman, R.B. (1998). Potentially Hazardous Elements in Coal: Modes of Occurrence and Summary of Concentration Data for Coal Components. *Coal Preparation*, (19), 133-157. <https://doi.org/10.1080/07349349808945578>
- [10] Stach, E., Mackowsky, M., Teichmuller, M., Taylor, G., Chandra, D. & Teichmuller, R. (1982). *Stach's textbook of coal petrology*. Gebruder Borntraeger.
- [11] Wieslaw, S. (1994). *New trends in coal preparation technologies and equipment*. Gordon and Breach Publishers.
- [12] Piñeres, J., Barraza, J. (2012). Effect of pH, air velocity and frother concentration on combustible recovery, ash and sulphur rejection using column flotation. *Fuel Processing Technology*, (97), 30-37. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.01.004>.
- [13] Dai, S., Finkelman, R.B., French, D., Hower, J.C., Graham, I.T., Zhao, F. (2021). Modes of occurrence of elements in coal: A critical evaluation. *Earth-Science Reviews*, 22, 103815. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2021.103815>.
- [14] Arnold, B. (2023). A review of element partitioning in coal preparation. *International Journal of Coal Geology*, 274, 104296. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2023.104296>

- [15] Dai, S., Bechtel, A., Eble, C.F., Flores, R.M., French, D., Graham, I.T., Hood, M.M., Hower, J.C., Korasidis, V.A., Moore, T.A., Püttmann, W., Wei, Q., Zhao, L., O'Keefe, J.M.K., (2020a). Recognition of peat depositional environments in coal: a review. *Int. J. Coal Geol.* 219, 103383. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2019.103383>.
- [16] Dai, S., Hower, J.C., Finkelman, R.B., Graham, I.T., French, D., Ward, C.R., Eskenazy, G., Wei, Q., Zhao, L., (2020b). Organic associations of non-mineral elements in coal: a review. *Int. J. Coal Geol.* 218, 103347. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2019.103347>.
- [17] Ward, C., (2002). Analysis and significance of mineral matter in coal seams. *Int. J. Coal Geol.* 50, 135–168. [https://doi.org/10.1016/S0166-5162\(02\)00117-9](https://doi.org/10.1016/S0166-5162(02)00117-9).
- [18] Ward, C., (2016). Analysis, origin and significance of mineral matter in coal: An updated review. *Int. J. Coal Geol.* 165, 1–27. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2016.07.014>.
- [19] Finkelman, R.B., Dai, S., French, D., (2019). The importance of minerals in coal as the hosts of chemical elements: a review. *Int. J. Coal Geol.* 212, 103251. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2019.103251>.
- [20] Eskenazy, G.M., Delibaltova, D., Mincheva, E., (1994). Geochemistry of boron in Bulgarian coals. *Int. J. Coal Geol.* 25, 93–110. [https://doi.org/10.1016/0166-5162\(94\)90006-X](https://doi.org/10.1016/0166-5162(94)90006-X).
- [21] Wei, Q., Cui, C., Dai, S., 2020. Organic-association of Ge in the coal-hosted ore deposits: An experimental and theoretical approach. *Ore Geol. Rev.* 117, 103291. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2019.103291>
- [22] Xie, P., Dai, S., Hower, J.C., Nechaev, V.P., French, D., Graham, I.T., Wang, X., Zhao, L., Zuo, J., 2021a. Nitrogen isotopic compositions in NH₄⁺-mineral-bearing coal:

Origin and isotope fractionation. *Chem. Geol.* 559, 119946.
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2020.119946>

[23] Finkelman, R.B. (1994). Modes of occurrence of potentially hazardous elements in coal: levels of confidence. *Fuel Processing Technology*, (39), 21-34.
[https://doi.org/10.1016/0378-3820\(94\)90169-4](https://doi.org/10.1016/0378-3820(94)90169-4)

[24] Tao, D., Li, B., Jhonson S., & Parehk B. (2002). A flotation study of refuse pond coal slurry. *Fuel Processing Technology*, 76, 201 – 210. [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(02\)00025-5](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(02)00025-5).

[25] Bellich, S. (2016). Diseño y montaje de una columna de flotación a escala de laboratorio para la remoción de la materia mineral presente en carbones térmicos [Undergraduate thesis, Universidad del Atlántico, Barranquilla, Colombia].
<http://biblioteca.uniatlantico.edu.co/cgi-bin/koha/opac-detail.pl?biblionumber=78734>.

[26] Polat, M., Polat, H., and Chander, S. (2003). Physical and chemical interactions in coal flotation. *International Journal of Mineral Processing*, 72 (1-4), 199-213.
[https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(03\)00099-1](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(03)00099-1).

[27] Piñeres, J., Barraza, J., Bellich, S., Effect of Diesel Oil and Mixture of Alcohol-Glycol Ether on Colombian Ultrafine Coal Cleaning Using a Test-Rig Closed-Loop Flotation Column. *Revista Ingeniería e Investigación*, 42 (1), 2022 (E88273).
<https://doi.org/10.15446/ing.investig.v42n1.88273>.

[28] Murat, E., Cigdem, C., & Zeki, A. (2003). The effect of reagents and reagent mixtures on froth flotation of coal fines. *Journal of Mineral Processing*, 71, 131–145.
[https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(03\)00034-6](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(03)00034-6).

- [29] Dobby, G., Finch, J. (1986) Flotation column scale-up and modelling. CIM Bulletin, 79 (891), 89-96.
- [30] Finch, J. & Dobby, G. (1990). Column Flotation. Pergamon Press
- [31] Honaker, R., Monhanty, M., Crelling J. (1996). Coal maceral separation using column flotation. Mineral Engineering, (9), 449–464. [https://doi.org/10.1016/0892-6875\(96\)00030-1](https://doi.org/10.1016/0892-6875(96)00030-1).
- [32] Cruz, E. (1997). A Comprehensive Dynamic Model of the Column Flotation Unit Operation. Doctoral Thesis. Department of Mining and Mineral Engineering, Virginia Polytechnic Institute, Virginia, USA. <http://hdl.handle.net/10919/30748>.
- [33] Swaine, D.J. (1998). Trace Elements during the mining and beneficiation of Coal. Coal Preparation, (19), 177-193. <https://doi.org/10.1080/07349349808945580>.
- [34] Arnold, B., & Aplan, F. (1989). Hydrophobicity of coal macerals. Fuel, 68, 651 – 658. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(89\)90168-3](https://doi.org/10.1016/0016-2361(89)90168-3).
- [35] Barraza, J., & Piñeres, J. (2005). A pilot-scale flotation column to produce beneficiated coal fractions having high concentration of vitrinite maceral. Fuel, 84, 1879 – 1883. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2005.03.021>.
- [36] Piñeres, J., Barraza, J., Blandon, A., (2013). Effect of air velocity, pH and frother concentration on vitrinite recovery using column flotation. Ingeniería y Competitividad, 15, (2), 163 – 170. <https://doi.org/10.25100/iyc.v15i2.2603>.
- [37] Akers, D., Dospoy, R. (1993). An overview of the use of coal cleaning to reduce air toxics. Mining, Metallurgy & Exploration. 10, 124–127. <https://doi.org/10.1007/BF03403013>

- [38] Finkelman, R.B., Orem, W., Castranova, V., Tatu, C.A., Belkin, H.E., Zheng, B.S., Lerch, H.E., Maharaj, S.V., Bates, A.L., (2002). Health impacts of coal and coal use: possible solutions. *Int. J. Coal Geol.* 50, 425–443. [https://doi.org/10.1016/S0166-5162\(02\)00125-8](https://doi.org/10.1016/S0166-5162(02)00125-8).
- [39] Alloway, B.J., Ayres, D.C., (1993). *Chemical Principles of Environmental Pollution*. Blackie Academic & Professional, London, p.291
- [40] Finkelman, R.B., Tian, L., (2018). The health impacts of coal use in China. *Int. Geol. Rev.* 60, 579–589. <https://doi.org/10.1080/00206814.2017.1335624>.
- [41] Zhao, L., Dai, S., Finkelman, R.B., French, D., Graham, I.T., Yang, Y., Li, J., Yang, P., (2020). Leaching behavior of trace elements from fly ashes of five Chinese coal power plants. *Int. J. Coal Geol.* 219, 103381. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2019.103381>.
- [42] Huang, X., Li, W., Attfield, M.D., Nadas, A., Frenkel, K., Finkelman, R.B., (2005). Mapping and prediction of Coal Workers Pneumoconiosis with bioavailable iron content in bituminous coals. *Environ. Health Perspect.* 113, 964–968. <https://doi.org/10.1289/ehp.7679>.
- [43] Large, D.J., Kelly, S., Spiro, B., Tian, L.W., Shao, L.Y., Finkelman, R., Zhang, M., Somerfield, C., Plint, S., Ali, Y., Zhou, Y.P., 2009. Silica-volatile interaction and the geological cause of the Xuan Wei Lung Cancer Epidemic. *Environ. Sci. Technol.* 43, 9016–9021. <https://doi.org/10.1021/es902033j>.
- [44] Hicks, D. (1982). *Fundamental concepts in the design of experiments*. Saunders Collage Publishing.

- [45] Montgomery, D. (2013). *Design and Analysis of Experiments*. John Wiley & Sons, New York.
- [46] Leonard, J., Hardinge, B. (1991). *Coal Preparation*. Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Inc.
- [47] Gutierrez, J., Purcell, J., Aplan F. (1984). Estimating the hydrophobicity of coal. *Colloids and surface* (12), 1–25. [https://doi.org/10.1016/0166-6622\(84\)80086-4](https://doi.org/10.1016/0166-6622(84)80086-4).
- [48] Piñeres, J., Barraza, J. (2011). Energy barrier of aggregates coal particle–bubble through the extended DLVO theory, *International Journal of Mineral Processing* (100), 14–20. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2011.04.007>.
- [49] Cooke, N., Maynard, F., Gaikwad, R. (1986). FT-i.r spectroscopic analysis of coals and coals extracts, *Fuel*, (65), 1254–1260. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(86\)90238-3](https://doi.org/10.1016/0016-2361(86)90238-3).
- [50] Fuerstenau, D., Rosenbaum, J., Laskowski, J. (1983). Effect of surface functional groups on the flotation of coal. *Colloid and Surface*, (8), 153 – 173. [https://doi.org/10.1016/0166-6622\(83\)80082-1](https://doi.org/10.1016/0166-6622(83)80082-1).
- [51] Arnold, B., Aplan, F. (1986a). The effects of clays slimes on coal flotation, part 1: the nature of the clay. *International Journal of Mineral Processing*, (17), 225 – 242. [https://doi.org/10.1016/0301-7516\(86\)90058-X](https://doi.org/10.1016/0301-7516(86)90058-X).
- [52] Arnold, B., Aplan, F. (1986b). The effects of clays slimes on coal flotation, part 2: The role of water quality. *International Journal of Mineral Processing*, (17), 243 – 260. [https://doi.org/10.1016/0301-7516\(86\)90059-1](https://doi.org/10.1016/0301-7516(86)90059-1).

- [53] Jia, R., Harris, G., Fuerstenau, D. (2002). Chemical reagents for enhanced coal flotation. *International Journal of Coal Preparation and Utilization*, (23), 123–149. <https://doi.org/10.1080/07349340213847>.

SUPERFICIES DE RESPUESTA

Nomenclatura: A = Concentración de Colector, B = Concentración de espumante

Carbón Caypa

Superficie de respuesta para la recuperación másica (RM):

$$\frac{1}{RM} = 0,01034535 - 2,38E^{-4}A - 2,69E^{-4}B + 2,04E^{-4}AB + 1,77E^{-4}A^2 + 1,77E^{-4}B^2 - 3,28E^{-4}A^2B + 8,12E^{-6}AB^2$$

Superficie de respuesta para el contenido de cenizas en base seca (Ash bs):

$$\frac{1}{Ash (bs)} = 0,99731899 - 0,19265115A - 0,30033308B + 0,02042366AB + 0,05638366A^2 + 0,03985948B^2 - 2,05E^{-3}A^2B + 0,10173877AB^2$$

Superficies de respuesta para el contenido de elementos trazas en ppm: las superficies de respuestas términos de factores codificados

Antimonio (Sb)

$$Sb = 0.5120 + 0.0165B^2 + 0.0187A^2B - 0.0181AB^2 + 0.0106A^3 + 0.0088B^3 + 0.0140A^2B^2$$

Arsénico (As)

$$As = 0.6109$$

Cadmio (Cd)

$$Cd = 0.0382$$

Cobre (Cu)

$$\begin{aligned}\log(Cu) &= \ln \left[\frac{(Cu - 2.00)}{(4.00 - Cu)} \right] \\ &= -0.0328 + 0.3780A^2 + 0.1967A^2B - 0.1625A^3 - 0.1985A^2B^2\end{aligned}$$

Cromo (Cr)

$$\begin{aligned}\log(Cr) &= \ln \left[\frac{(Cr - 2.00)}{(3.00 - Cr)} \right] \\ &= 0.5157 - 0.7897A + 1.07A^2 - 0.2178B^2 + 0.7275A^2B + 0.8947AB^2\end{aligned}$$

Manganeso (Mn)

$$\begin{aligned}Mn &= 8.18 - 0.3394B + 0.0725AB + 0.7865A^2 - 0.1835B^2 + 0.4219A^2B \\ &\quad + 0.2025AB^2\end{aligned}$$

Níquel (Ni)

$$Ni = 2.12 + 0.0890A^2 + 0.0450A^2B - 0.0236A^3 + 0.0490A^2B^2$$

Plomo (Pb)

$$Pb = 4.17 + 0.5518A - 0.8050AB + 1.23A^2 - 0.4550A^2B - 0.7575A^2B^2$$

Vanadio (V)

$$V = 6.02 + 0.2175A^2 + 0.2700A^2B - 0.0400AB^2 + 0.1075A^2B^2$$

Zinc (Zn)

$$\begin{aligned} 1/(Zn) &= 0.0678 + 0.0062A - 0.0091B + 0.0031AB - 0.0183A^2 - 0.0030B^2 \\ &+ 0.0049A^2B - 0.0103AB^2 \end{aligned}$$

Carbón Guachinte

Superficie de respuesta para la recuperación másica (RM):

$$RM = 95,53 - 0,8381A + 3,79B + 1,09AB - 2,03B^2 - 5,26B^2$$

Superficie de respuesta para el contenido de cenizas en base seca (Ash bs):

$$\begin{aligned} \sqrt{\text{Ash(bs)}} &= 3,9 - 0,2184A + 0,33B + 0,1162AB - 0,0263A^2 - 0,2028B^2 \\ &- 0,0554A^2B + 0,344AB^2 \end{aligned}$$

Superficies de respuesta para el contenido de elementos trazas en ppm: las superficies de respuestas términos de factores codificados

Antimonio (Sb)

$$\begin{aligned}\log(Sb) &= \ln \left[\frac{(Sb - 1.00)}{(4.00 - Sb)} \right] \\ &= 0.5966 - 0.5454A - 0.9945B - 1.02AB + 0.0659A^2 + 0.6817B^2 \\ &\quad + 1.28A^2B + 0.5000AB^2\end{aligned}$$

Arsénico (As)

$$\begin{aligned}\log(As) &= \ln \left[\frac{(As - 5.00)}{(10.00 - As)} \right] \\ &= -0.8429 + 0.0032A - 0.0956B - 0.3012AB + 0.0711A^2 + 0.2711B^2 \\ &\quad - 0.6994A^2B + 0.9979AB^2\end{aligned}$$

Cadmio (Cd)

$$\begin{aligned}Cd &= 0.9900 - 0.0106A + 0.0495B - 0.0475AB + 0.0100A^2 + 0.0175B^2 \\ &\quad - 0.1070A^2B + 0.1031AB^2\end{aligned}$$

Cobalto (Co)

$$\begin{aligned}Co &= 12.57 + 0.3783A + 0.1520B - 0.6225AB + 0.1181A^2 + 0.3131B^2 - 0.5795A^2B \\ &\quad + 0.5492AB^2\end{aligned}$$

Cobre (Cu)

$$Cu = 84.56 - 4.35A - 4.89B - 7.99AB - 1.63A^2 + 9.14B^2 + 5.26A^2B + 16.82AB^2$$

Cromo (Cr)

$$Cr = 84.91 - 2.60A - 4.55B - 7.85AB - 0.5287A^2 + 11.00B^2 + 4.35A^2B + 16.32AB^2$$

Manganeso (Mn)

$$\begin{aligned} 1/(Mn) = & 0.1092 + 0.0018A + 0.0037B + 0.0197AB + 0.0051A^2 - 0.0130B^2 \\ & - 0.0096A^2B - 0.0232AB^2 \end{aligned}$$

Níquel (Ni)

$$\begin{aligned} Ni = & 47.78 - 0.6541A - 1.51B - 4.18AB - 0.4462A^2 + 4.02B^2 + 0.7186A^2B \\ & + 6.71AB^2 \end{aligned}$$

Plomo (Pb)

$$\begin{aligned} Pb = & 8.69 - 0.3147A - 0.0495B - 0.9475AB - 0.3012A^2 + 0.9962B^2 - 0.1480A^2B \\ & + 1.43AB^2 \end{aligned}$$

Vanadio (V)

$$V = 222.98 - 4.96AB - 2.13A^2 + 9.72B^2 + 2.65A^2B + 8.96AB^2 - 7.95A^2B^2$$

Zinc (Zn)

$$\begin{aligned} Zn = & 73.58 - 3.60A + 0.0092B - 14.90AB + 0.3775A^2 + 7.75B^2 + 15.11AB^2 \\ & + 6.74A^2B^2 \end{aligned}$$

FOTOGRAFÍAS COLUMNA DE FLOTACIÓN









