

## Estudio del comportamiento de las colas de una planta de beneficio de mineral de fluorita frente a procesos floculación-coagulación<sup>(\*)</sup>

B.R. Dzioba\*, A.A. Díaz\*\*, J.M. Menéndez-Aguado\*\*

### Resumen

El presente trabajo tiene por objeto realizar la selección de los reactivos floculantes y coagulantes más adecuados para disminuir el contenido de sólidos de un efluente proveniente de las balsas de sedimentación de una planta de beneficio de mineral fluorita, que vierte a un cauce público, con un contenido de sólidos del 1 %. La alimentación a las balsas de sedimentación corresponde a colas de la flotación de desbaste, con un 25% de contenido en sólidos. La importancia de este trabajo cobra relevancia cuando se tiene en cuenta que la planta se ubica en una zona de escasos recursos hídricos y, en la que existe el riesgo de que el agua del mencionado cauce público sea empleada para riego y, en algunos casos, para consumo humano. Por ello es importante plantear una metodología de trabajo que permita mejorar la eficiencia del proceso de clarificación del efluente y minimizar la contaminación ambiental. En lo que respecta a la metodología de investigación, se realizaron una serie de ensayos a pH natural del efluente y a 25 °C de temperatura, para evaluar la acción de los siguientes reactivos, que resultaron ser los más eficientes en los ensayos preliminares: BOZEFLOC C 65, SEPARAN AP 273 P, SEPARAN MG 200, y el coagulante sulfato de aluminio. En dichos ensayos se investigó también la interacción entre los procesos de floculación-coagulación para conseguir unos resultados óptimos. Como criterio de análisis se utilizó el tiempo empleado en la floculación total que, dado que todos los ensayos se realizaron en probetas idénticas de 100 ml, se corresponde con la velocidad de floculación. Del análisis de los resultados obtenidos, se puede concluir que el floculante más eficiente es el SEPARAN MG 200 en una concentración de 4 g/T, destacándose, además, la observación de que un exceso de sulfato de aluminio perjudica su eficiencia.

**Palabras claves** Floculación. Coagulación. Fluorita. Sedimentación. Potencial zeta.

### Flocculation-coagulation behaviour study of tailings of a fluorspar mineral processing plant

### Abstract

The objective of this work is to carry out a selection study of the most adequate flocculation-coagulation reagents to reduce the solids content in the overflow from the settling lagoons of a fluorspar processing plant. This overflow has 1% solids content, clarified from a feed of 25% solids in the settling lagoons, and is piled into a river. The importance of this work is enhanced by the fact that the plant is located in a low water resources area, and that eventually the water from the river is used for agriculture or even human consumption. It is relevant to find a working methodology which allow to improve the efficiency of the clarifying process and minimize the environmental impact. Regarding the research methodology, a series of trials were made at natural pH and 25 °C to evaluate the action of those reagents which previously probed to be more efficient in this case: as flocculants were tried BOZEFLOC C 65, SEPARAN AP 273 P, SEPARAN MG 200, and as coagulant aluminium sulfate. The possible interaction of flocculation-coagulation processes was also studied, to obtain optimum result. As analysis criterium the total flocculation time was used, and as all essays were made in 100 ml probes, it corresponds with flocculation rate. As result of this study it can be concluded that the most efficient flocculant was SEPARAN MG 200, at 4 g/T, with the observation that an excess of aluminium sulfate gets down the efficiency.

### Keywords

Flocculation. Coagulation. Fluorspar. Settling. Zeta potential

(\*) Trabajo recibido el día 30 de mayo de 2003 y aceptado en su forma final el día 25 de octubre de 2004.

(\*) Departamento de Minería, Facultad de Ciencias Físico, Matemáticas y Naturales. Universidad Nacional de San Luis. Chacabuco y Pedernera. (5600) San Luis. Argentina. Email: rbdzioba@hotmail.com

(\*\*) CONICET - Instituto de Investigaciones Mineras, Facultad de Ingeniería en Minas. Universidad Nacional de San Juan. Libertador 1109 Oeste. (5400) San Juan. Argentina. Email: rbdzioba@hotmail.com

(\*\*\*) Departamento de Explotación y Prospección de Minas. Universidad de Oviedo. Independencia, 13 (33004). Oviedo. España. Email: maguado@uniovi.es

## 1. INTRODUCCIÓN

Los minerales fluorita, una de las menas no metálicas de mayor interés industrial, con una producción mundial alrededor de los 4.500 millones toneladas por año, se beneficia, clásicamente, mediante flotación por espumas en medio alcalino, empleando como colector oleato de sodio y como depresor el silicato de sodio, además de otros reactivos como reguladores de pH<sup>[1]</sup>.

Dicho procedimiento mineralúrgico se sigue en el caso de la planta de beneficio objeto del presente estudio, en la que se lleva a cabo, además, la clarificación de las colas de flotación en balsas de sedimentación, con la adición de sulfato de aluminio como coagulante. El líquido sobrenadante, que contiene un porcentaje de sólidos del orden del 1 % vierte en el cauce de un río suponiendo una pérdida de agua en torno a 62 m<sup>3</sup>/día y provocando la contaminación del mismo.

De lo expuesto se evidencia que la recuperación del sólido del efluente vertido en el caudal del río es de gran relevancia. Por tal motivo se planificaron ensayos de sedimentación con diferentes tipos de floculantes (catiónicos y aniónicos) y/o coagulantes, con objeto de seleccionar las mejores condiciones de trabajo para una mejor clarificación del efluente que permita la reutilización del agua de proceso. Así mismo, se intentará establecer algún tipo de relación entre los reactivos empleados y el potencial zeta de las partículas sólidas presentes en el mencionado efluente, a fin de justificar el mayor o menor grado de floculación y/o coagulación de los diferentes reactivos ensayados<sup>[2-6]</sup>.

Además, debe destacarse que, entre las claves más importantes que garantizan el éxito de la floculación figuran aquéllas inherentes a la metodología empleada en la preparación del reactivo floculante, así como la posesión de una capacidad de adsorción sobre las partículas sólidas, sin descontar, tampoco, su bajo costo. En cuanto a su naturaleza se refiere, algunos exigen el empleo de calor, un rango de pH específico, y/o un tipo especial de agitación, etc. Normalmente, se prepara una solución madre al 1 % y, a partir de la misma, se preparan soluciones más diluidas que permiten su empleo en los ensayos de floculación, en forma directa<sup>[8 y 9]</sup>.

## 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Habiéndose descartado en los ensayos preliminares el uso de vasos de precipitación de 250 ml para realizar los ensayos y habiéndose observado similitud

en los resultados obtenidos en los ensayos realizados con probetas de 100 ml y 500 ml, se optó, finalmente, por realizar los ensayos en probetas de 100 ml.

En esta etapa preliminar se estudiaron, además, el comportamiento de diferentes tipos de floculantes, tanto catiónicos como aniónicos, con objeto de seleccionar aquéllos que provocaran una mayor velocidad de sedimentación y, también, el rango de concentración de trabajo de los mismos.

Los resultados obtenidos, expresados como el tiempo empleado hasta lograr la mayor clarificación del líquido (o lo que es lo mismo hasta la sedimentación del mayor porcentaje de sólidos), permitieron determinar la velocidad de sedimentación para cada una de las condiciones de trabajo seleccionadas. Los resultados presentados corresponden a valores promedio de ensayos realizados por triplicado.

A continuación se detallan los reactivos seleccionados para el desarrollo del presente trabajo, las respectivas concentraciones de sus soluciones madre, y el equipamiento utilizado:

Reactivos: BOZEFLOC C 65, al 0,1 % (floculante catiónico - Hoechst) ; SEPARAN AP 273 P, al 0,1 % (floculante aniónico - Dow Indoquímica); SEPARAN MG 200, al 0,1 % (floculante aniónico - Dow Indoquímica); sulfato de aluminio, al 30 % (coagulante - Mallinckrodt).

Otro equipamiento: Peachímetro ACCUMET - Modelo 50; ZETA METTER; agitador magnético, turbidímetro (utilizado, sólo, para constatar que todas las muestras utilizadas en los diferentes ensayos de sedimentación presentaran el mismo contenido de sólidos, ya que los resultados obtenidos con muestras floculadas no fueron reproducibles), etc.

Muestra de ensayo: Efluente de mineral fluorita.

## 3. ENSAYOS DE LABORATORIO

### 3.1. Caracterización del efluente

La caracterización físico-química del efluente incluyó, fundamentalmente, los siguientes ensayos:

- Análisis químicos
- Determinación del tamaño característico del sólido
- pH y potencial zeta promedio del sólido
- Porcentaje de sólidos en el efluente.

Los resultados respectivos se muestran en la tabla I.

**Tabla I.** Caracterización del efluente

*Tabla I. Effluent characterization*

	Especie mineralógica	%
	Fluorita	10,44
	Sílice	44,98
	Sulfato de Bario	39,93
	Carbonatos	2,18
	Óxidos de Hierro y Óxidos de aluminio	1,47
<b>a) Análisis químicos</b>	<b>Metales pesados</b>	<b>ppm</b>
	Cadmio	0,87
	Cobre	9,29
	Plomo	36,52
	Cinc	58,90
<b>b) D50</b>		9 µm
<b>c) pH y PZ promedio</b>		7,5 y -12 mV
<b>d) % de sólido</b>		1,0 %

### 3.2. Ensayos de sedimentación con floculantes

En esta etapa se planificaron una serie de ensayos de sedimentación, con los tres floculantes seleccionados

y en idénticas condiciones de trabajo, con objeto de seleccionar el más eficiente. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla II (ensayos 1-9).

### 3.3. Ensayos de sedimentación empleando como coagulante sulfato de aluminio

Estos ensayos tienen por objeto determinar la influencia de diferentes concentraciones de aluminio sobre la velocidad de sedimentación de las partículas. Las condiciones de trabajo y sus resultados se muestran en la tabla II (ensayos 10-12).

### 3.4. Ensayos de sedimentación con sulfato de aluminio en concentraciones crecientes, a una concentración constante de SEPARAN MG 200

Se realizaron ensayos de sedimentación con distintas concentraciones de sulfato de aluminio y una concentración constante de SEPARAN MG 200, con el objeto de determinar la influencia del coagulante sobre la eficiencia del floculante. Las condiciones de trabajo y sus resultados se muestran en la tabla III (ensayos 13-19).

**Tabla II.** Velocidad de sedimentación, en [cm/min], y clarificación conseguida, para distintas concentraciones de reactivos, sin combinaciones

*Tabla II. Settling rate [cm/min], and clarification obtained, at different reagents concentration, without combinations*

Concentración (g/T)	Ensayo											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
BOCEFLOC C65	4	8	12	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SEPARAN AP273P	-	-	-	4	8	12	-	-	-	-	-	-
SEPARAN MG200	-	-	-	-	-	-	4	8	12	-	-	-
Sulfato de Al	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	4	6
Velocidad de sedimentación	5,00	10,00	8,20	5,48	8,37	5,66	7,59	6,54	5,62	2,76	1,80	1,80
Clarificación total	No	No	No	No	No	No	Si	Si	Si	No	No	No

**Tabla III.** Velocidad de sedimentación, en [cm/min], y clarificación conseguida, para distintas concentraciones de reactivos, con combinaciones

*Tabla III. Settling rate [cm/min], and clarification obtained, at different reagents concentration, with combinations*

Concentración (g/T)	Ensayo												
	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
SEPARAN MG200	4	4	4	4	4	4	4	8	12	16	20	40	60
Sulfato de Al	2	4	6	8	10	20	30	2	2	2	2	2	2
Velocidad de sedimentación	7,50	7,82	7,25	5,30	5,62	5,45	5,94	5,70	5,71	6,00	5,54	7,60	7,83
Clarificación total	Si	No	No	No	No	No	No	No	No	No	No	No	No

### 3.5 Ensayos de sedimentación con SEPARAN MG 200 en concentraciones crecientes, a una concentración constante de sulfato de aluminio

Se realizaron ensayos de sedimentación con distintas concentraciones de SEPARAN MG 200 y una concentración constante de sulfato de aluminio, con el objeto de determinar la influencia del floculante sobre la acción del coagulante. Las condiciones de trabajo y sus resultados se muestran en la tabla III (ensayos 20-25).

## 4. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

1. De los ensayos realizados con floculantes se pueden realizar los siguientes comentarios:

a) Del análisis de los resultados empleando el floculante de tipo catiónico BOZEFLOC C 65, se desprende que éste no es adecuado, en el rango de concentración estudiado, dado que el líquido sobrenadante presenta un porcentaje significativo de material floculado en suspensión.

Es interesante destacar que la velocidad de sedimentación es mayor para valores de concentración superiores a 4 g/T, aunque no se consigue la clarificación total. Dado que se trabajó con una mezcla de minerales, esto podría indicar que las partículas sedimentadas se corresponderían con alguno de los minerales presentes en el efluente, aquellos que posean un potencial zeta negativo superior con respecto al potencial zeta promedio de la mezcla, de manera que el poder floculante sería mayor para dichas especies minerales.

b) Del análisis de los resultados para el floculante aniónico SEPARAN AP 273 P, se puede concluir que, tampoco es adecuado desde el punto de vista de la clarificación del efluente ya que, también, queda en suspensión un porcentaje de sólidos floculados, de tamaño, incluso, superior a los obtenidos con el floculante catiónico BOZEFLOC C 65.

El mayor tamaño de los flóculos en suspensión obtenidos, podría deberse a la estructura espacial del polímero (distribución, ramificaciones, etc.), ya que el resto de las condiciones de ensayo fueron las mismas (concentración de floculante, temperatura de trabajo, grado de agitación, pH, etc.)

c) Del análisis de los resultados para el floculante aniónico SEPARAN MG 200, se observa que

un aumento en la concentración del mismo provoca una disminución sensible en la velocidad de sedimentación, si bien las características del líquido sobrenadante son similares. Ello estaría indicando la presencia de una adsorción específica del reactivo sobre las partículas del sólido, con lo cual el potencial zeta de las mismas se mueve hacia valores más negativos con respecto al inicial provocando una mayor repulsión electrostática entre partículas y reactivo y, en consecuencia, una disminución en la velocidad de sedimentación.

d) Comparando las velocidades de sedimentación y las características del líquido sobrenadante de los diferentes floculantes ensayados, podemos concluir que el floculante que presenta una mayor eficiencia es el SEPARAN MG 200 y a una concentración del mismo equivalente a 4 kg/T.

2. De los ensayos realizados con el coagulante (ensayos 9-12, tabla II) se puede analizar lo siguiente:

a) Se observa que la velocidad de sedimentación disminuye con el aumento en la concentración del coagulante, en este caso sulfato de aluminio. En otras palabras, tiene lugar una adsorción mayor de iones aluminio sobre la superficie mineral provocando una inversión del potencial zeta hacia valores positivos (formándose una segunda capa) y, en consecuencia, disminuye el poder coagulante.

b) Comparando los resultados expuestos en los ensayos 1-9, tabla II, se observa que la cinética del proceso de sedimentación empleando floculantes se ve sumamente incrementada frente al uso del sulfato de aluminio, dentro del rango de concentración estudiado.

3. De los ensayos de interacción floculante-coagulante (Tabla III) se puede realizar los siguientes comentarios:

a) Se observa que para una concentración fija de SEPARAN MG 200 (ensayos 13-19) a medida que aumenta la concentración del coagulante, disminuye la velocidad de sedimentación. Estos resultados indican claramente que los iones aluminio interactúan con el floculante formando un aducto o complejo, y disminuyendo la concentración activa de floculante en el medio, con lo que se reduce la velocidad de sedimentación de las partículas sólidas.

b) Se observa que un aumento en la concentración del floculante SEPARAN MG 200, para una concentración constante de sulfato de aluminio (ensayos 20-25) disminuye, inicialmente, el poder floculante con la concentración del mismo para aumentarlo después, evidenciando, así, una interacción entre coagulante y floculante. Esta interacción se debe a que la presencia del coagulante catiónico provoca una disminución en la concentración activa del floculante aniónico en el medio y continúa hasta que se produzca el agotamiento de los iones aluminio en el mismo, con la correspondiente disminución en la velocidad de sedimentación. A partir de este momento, la velocidad de sedimentación aumenta con el aumento de la concentración del floculante, en el rango estudiado.

## CONCLUSIONES

A la vista de los resultados obtenidos, se pueden extraer las dos conclusiones principales siguientes:

– El floculante que ha demostrado mayor eficiencia es el SEPARAN MG 200, en una concentración de 4 g/T, dado que consigue una mayor velocidad de sedimentación y una suficiente clarificación.

– La presencia de sulfato de aluminio, coagulante catiónico, disminuye la acción del floculante aniónico, en mayor medida cuanto mayor sea la concentración. Se puede decir, de esta forma, que un exceso de sulfato de aluminio perjudica la eficiencia del floculante.

Como conclusión final, se debería continuar la investigación con el objeto de conocer la influencia de otras variables que no se han considerado en este estudio, como serían el porcentaje de sólidos en suspensión, el pH, la temperatura e, incluso, variaciones en la composición mineralógica del sólido y la selectividad de los reactivos respecto a las diferentes especies minerales.

## REFERENCIAS

- [1] C. HELBIGA, H. BALDAUFA, J. MAHNKEB, K.W. STÖCKELHUBERB y H.J. SCHULZEB, *Int. J. Miner. Proc.* 53 (1998) 135-144.
- [2] R.J. HUNTER, *Zeta potential in colloid science: principles and applications*, 3<sup>rd</sup> ed., Academic Press, London, 1989.
- [3] B. DOBIAS, *Coagulation and flocculation: theory and applications*, Ed. Marcel Dekker, New York, 1993.
- [4] B.R. DZIOBA, Tesis Doctoral, Universidad Nacional de San Luis, Argentina, 1995.
- [5] O.F. OSASERE, *Fuel* 79 (2000) 193-199.
- [6] H. EL-SHALL y P. ZHANG, *Miner. Eng.* 17 (2004) 269-277.