

Producción de carbones ultralimpios usando flotación burbujeante y lixiviación con ácidos

Ultraclean coal production using froth flotation and acid leaching

Juan Barraza*, Isabel Mejía

Escuela de Ingeniería Química, Universidad del Valle, Ciudadela Universitaria Meléndez, A.A 25360, Cali, Colombia

(Recibido el 25 de noviembre de 2008. Aceptado el 26 de mayo de 2009)

Resumen

Los carbones ultralimpios representan una importante materia prima para la elaboración de productos de alto valor agregado tales como fibra de carbono, electrodos, espumas de carbón, entre otros. En este trabajo, carbones ultralimpios con concentraciones menores a 0,50% de ceniza (p/p, base seca, bs) se obtuvieron usando flotación burbujeante en columna y lixiviación con ácidos fluorhídrico (HF) y nítrico (HNO_3). Los contenidos de ceniza se redujeron desde 19,60 % en los carbones alimentados hasta 8,70 % en los carbones flotados usando tres etapas en serie en una columna de flotación. Al usar lixiviación química con HF 7,53M y HNO_3 2,3M, los carbones presentaron contenidos de 1,42% de ceniza, 0,86% de azufre y 2,00% de materia mineral, mientras que cuando se usó un proceso combinado de flotación seguido de lixiviación ácida con HF 19,2M y HNO_3 8,12M se obtuvo un carbón con 0,48 % de ceniza 0,71 % de azufre y 0,96 % de materia mineral. Sin embargo, al usar carbón original (no flotado) a las mismas concentraciones ácidas utilizadas en el proceso combinado se produjo un carbón ultralimpio de contenido de ceniza 0,33%.

----- *Palabras clave:* carbón ultralimpio, flotación burbujeante, lixiviación ácida

Abstract

Ultraclean coals represent an important raw material to elaborate high value products such as carbon fiber, electrodes, carbon foam and so on. In this work, ultraclean coals having less than 0.50% (w/w, db) of ash and 1.00% θ (w/w) of mineral matter were obtained using flotation column and leaching with acid fluorhídric (HF) and nítric (HNO_3). Ash content was reduced from 19.60 to 8.70 %, using three flotation stages. Chemical processing, using HF

* Autor de correspondencia: teléfono: + 57 + 2 + 331 29 35, correo electrónico: jubarraz@univalle.edu.co (J. Barraza)

7.53 M and HNO_3 2.30 M, produced 1.42% of ash content, 0.86 % of sulphur and 2.00% of mineral matter, whereas a combined process, froth flotation followed by leaching of HF 19.2M and HNO_3 8.12M produced a coal having 0.48 % of ash content, 0.71% of sulphur content and 0.96% of mineral matter. However, when it was used the original coal (unfloated) at the same acid conditions of the combined process, it was obtained an ultraclean coal having 0.33% of ash content.

----- *Keywords:* ultraclean coal; froth flotation; acid leaching.

Introducción

Los carbones ultralimpios se caracterizan por presentar bajos contenidos de materia mineral, azufre y ceniza, lo cual los hace una materia prima “premium” de alto valor agregado para obtener productos químicos, electrodos, fibras de carbono, polímeros de alta resistencia entre otros. La obtención de los carbones ultralimpios se realiza a través de procesos físicos tales como flotación burbujeante, separación ciclónica y procesos químicos tales como lixiviación con ácidos y solventes.

En el proceso de flotación burbujeante se utiliza la diferencia de tensión superficial que existe entre la materia orgánica y la materia mineral para separar esas dos sustancias. En este proceso partículas finas de carbón se adhieren a burbujas de aire y se arrastran a la superficie superior de la suspensión de carbón.

Varios factores afectan la flotación burbujeante tales como tamaño de partícula, oxidación del carbón, distribución del tamaño de burbuja, concentración del espumante y colector y la hidráulica del aparato [1]. Cloke [2] usó una celda Jameson de flotación con dos etapas de separación y redujo el contenido de ceniza desde 23,7% hasta 11,0% (p/p, base seca, bs). Usando también una columna de flotación convencional y tres etapas de separación en serie el contenido se redujo a 15,2 % (p/p, bs). Honaker [3] utilizó tres etapas de flotación en una celda de flotación convencional y encontró que la concentración de ceniza decreció con el número de etapas de separación. Barraza y Piñeres [4] mostraron también que usando flotación burbujeante convencional la

ceniza decreció en los carbones flotados y el maceral vitrinita se concentró hasta niveles del 97,5 % (libre de agua y ceniza, lac).

En el proceso químico de lixiviación con ácidos, los componentes inorgánicos del carbón se solubilizan o se convierten a otras formas solubles. Este proceso produce varios cambios en la estructura química del carbón debido a los agentes desmineralizantes. Se ha encontrado [5, 6, 7, 8] que al usar desmineralización química ocurre reducción tanto del contenido de azufre orgánico como del contenido de elementos mayores tales como Si, K, Na, Fe, Ca y Mg.

Varios factores afectan la desmineralización química, entre ellos tipo de azufre, rango de carbón, agente y temperatura de lixiviación y tamaño de partícula. [9, 12]. En la lixiviación química se utilizan bases y ácidos químicos, los cuales se seleccionan según el nivel de decrecimiento del azufre orgánico, materia mineral y condiciones de operación utilizadas en el proceso. Por ejemplo, el ácido clorhídrico (HCl) disuelve los fosfatos y carbonatos presentes en la materia mineral del carbón, pero no disuelve las arcillas. El ácido fluorhídrico (HF) reacciona con la materia orgánica pero no con la pirita. Sin embargo usando altas temperaturas el HF disuelve los aluminosilicatos insolubles tales como CaF_2 and MgF_2 . Alvarez [6] mostró que el ácido nítrico tiene alto potencial para oxidar piritas.

Steel [5] mostró que al usar HF se producen materiales solubles e insolubles formados principalmente por elementos mayores tales como Al, Ti, K, Fe, Ca, Mg, Mn, Na y Si. Esos elementos se disuelven en tratamientos secuenciales con

HNO₃. Sin embargo, al usar altas concentraciones de ácidos, encontró un incremento de nitrógeno en la estructura del carbón. Los tratamientos usados generaron contenidos de ceniza y azufre de 0,2% y 1,3% respectivamente [10].

A pesar de los esfuerzos desarrollados usando separadamente procesos físicos y químicos para obtener carbones ultralimpios, se observa que existen pocos estudios en los cuales se combinan los procesos de separación físicos con los procesos químicos. Otra brecha científica que se encuentra es que los carbones de la región sur-occidental Colombiana no se han utilizado en este tipo de estudios.

El objetivo de este trabajo fue obtener carbones ultralimpios procedentes de una mina de carbón Colombiana, el cual tuviese contenidos de ceniza menores a 0,5 % p/p usando flotación burbujeante y lixiviación secuencial con HF y HNO₃.

Metodología

Materiales

Un carbón sub-bituminoso medio en volátiles de la mina La Yolanda (Sur-Occidente de Colombia con tamaño de partícula menor a 75 µm (<75 µm) y a 38 µm (<38 µm) se usó en este estudio. Las muestras de carbón se almacenaron en un recipiente con atmósfera de nitrógeno para evitar su oxidación. Acido Fluorhídrico (HF) y Acido Nítrico HNO₃ de grado reactivo se utilizaron en esta investigación.

Aparatos

Una columna de flotación de 5 m. de altura se usó en el proceso de flotación burbujeante. El equipo se encuentra en el laboratorio de Ingeniería Química de la Universidad del Valle y se describe en el trabajo de Barraza y Piñeres [4]. Un beaker de 250 ml de teflón se usó para mezclar los ácidos con las muestras de carbón. Un limpiador ultrasónico se utilizó para agitar y homogenizar la mezcla carbón-ácido. Un equipo de infrarrojo 8400 marca Shimadzu, localizado en el Departamento de Química de la Universidad del Valle,

se utilizó con el fin de evaluar cambios en la estructura química de las muestras separadas en la flotación y lixiviadas con ácidos. Para realizar los análisis próximos y elementales de las muestras de carbón se siguieron las normas ASTM.

Procedimiento experimental

Con el fin de obtener carbones ultralimpios usando flotación burbujeante y lixiviación química con ácidos se realizaron tres procesos experimentales.

El primer proceso de flotación burbujeante se llevó a cabo en tres etapas en serie, en la cual el flotado de la primera etapa se usó como alimento de la segunda etapa y el flotado de esta última etapa se usó como alimento en la tercera etapa de flotación. Las condiciones de operación usadas se tomaron del trabajo de Barraza y Piñeres [4]. En el proceso de flotación, la variable de entrada fue el número de etapas de flotación y la variable de salida el contenido de ceniza de la fracción flotada.

El segundo proceso de lixiviación química se realizó mezclando la muestra de carbón original con HF y posteriormente con HNO₃. La temperatura y el tiempo de residencia usadas fueron 65 °C y 90 minutos respectivamente. Se usó una razón de masa de carbón/volumen de ácido de 25 g/83,3 ml de HF en la primera lixiviación, mientras que 17 g de carbón/57 ml de HNO₃ se usó en la segunda. En la etapa de lixiviación, los experimentos se desarrollaron siguiendo un diseño experimental central compuesto [13, 14]. La variable de entrada fue la concentración molar del ácido y la variable de salida el contenido de ceniza de la muestra de carbón. Al usar el método de la pendiente ascendente [13, 14] la mejor condición que se obtuvo para producir la máxima reducción de ceniza fue usando HF 7,53M y HNO₃ 2,30M. Para esa condición y para evaluar el efecto del tamaño de partícula sobre las características de los carbones ultralimpios se trataron dos muestras de carbón de tamaños <75 µm y <38 µm.

En el tercer proceso (combinado), las muestras de carbón se trataron en un proceso combinado usando inicialmente flotación burbujeante (mues-

tras tomadas de la tercera etapa de flotación) y posteriormente lixiviación con HF y HNO₃. La concentración de los ácidos fue la misma que se usó en las lixivaciones del segundo proceso. En el proceso combinado se usó un diseño central compuesto [13, 14] y la técnica de superficie de respuesta determinó las concentraciones de HF y HNO₃, las cuales fueron HF 19,2M y HNO₃ 8,12M.

Resultados y discusión

Los resultados obtenidos de contenido de cenizas y estructura química de las muestras de

carbón alimento y lixiviadas se presentan de acuerdo al tipo de procedimiento usado experimentalmente, los cuales se describieron en la sección anterior.

Flotación burbujeante en tres etapas en serie

La tabla 1 muestra el análisis próximo y elemental (en base seca, bs) de las muestras alimentadas y flotadas en función de las etapas de flotación. El tamaño de partícula de las muestras de carbón fue <75 µm.

Tabla 1 Análisis próximo y elemental (porcentaje base seca) de carbones alimento y flotados con tamaños de partícula < 75µm

<i>Muestra</i>	<i>Ce</i>	<i>MV</i>	<i>CF</i>	<i>MM</i>	<i>C</i>	<i>H</i>	<i>N</i>	<i>O</i>	<i>S</i>
Alimento	19,67	28,06	52,27	22,05	67,11	4,55	0,99	27,35	1,48
Flotado 1	9,44	30,10	60,46	10,82	77,84	4,98	1,20	15,98	1,15
Flotado 2	8,65	30,81	60,54	9,95	79,07	4,93	1,23	14,77	1,12
Flotado 3	8,73	30,76	60,51	10,03	79,33	5,05	1,29	14,33	1,11

Ce: Ceniza, MV: Materia Volátil, CF: Carbón Fijo, MM: Materia Mineral

Los resultados de la tabla 1 ilustran que en general para todas las etapas, el contenido de ceniza y materia mineral de las fracciones de carbón flotadas son menores que los del carbón alimentado a la columna de flotación. Una reducción de ceniza desde 19,67% hasta 9,44% se observó al aplicar la primera etapa de separación. Sin embargo, baja reducción de ceniza se obtuvo al aplicar la segunda y tercera etapa de separación (8,65% y 8,73% respectivamente) en comparación con el contenido de ceniza de la muestra alimentada en la segunda etapa (9,44%). Esto probablemente se debe a que la liberación de materia mineral no fue total con el tamaño de partícula < 75 µm. Se observó también un leve incremento en el contenido de ceniza del flotado de la tercera etapa en comparación con la obtenida en la segunda etapa, posiblemente como consecuencia de arrastre de materia mineral.

Los resultados de la tabla 1 también muestran que las tres fracciones flotadas presentan mayor contenido de materia volátil y carbón fijo que el carbón alimento, lo cual está en concordancia con la reducción de materia mineral y con la concentración de carbono elemental que presentan esas fracciones flotadas.

Por otro lado, las tres fracciones flotadas presentaron diferencias en su análisis elemental. Las fracciones flotadas mostraron incremento en los contenidos de carbono, hidrógeno y nitrógeno, y decrecimiento en oxígeno en comparación con el carbón alimentado. Los mayores contenidos de carbono e hidrógeno están de acuerdo con los incrementos de materia volátil y carbón fijo encontrados en el análisis próximo. En relación con el azufre, se observó que ocurrió una reducción de su concentración en las tres fracciones flotadas comparativamente con el carbón alimento, lo

cual significa que existe alta presencia de azufre piritico en el carbón original.

Con el fin de observar cualquier cambio en la concentración de grupos funcionales en las muestras procesadas en comparación con el carbón alimentado se realizaron análisis FT-IR a esas muestras. La figura 1 muestra los espectros obtenidos, en los cuales las bandas típicas corresponden a grupos funcionales de la materia orgánica y mineral. Bandas características se han mostrado en otros trabajos [8, 15, 16] en el rango de longitudes de onda 3500 - 500 cm^{-1} . Las bandas se caracterizan por la presencia de vibraciones de los grupos CH_2 , CH_3 (2980 - 2720 cm^{-1}), grupos nitro unidos a alquenos y estructuras aromáticas (1530 - 1330 cm^{-1}), grupos $\text{C}=\text{C}$ (1600 cm^{-1}), minerales (1030 y 542-535 cm^{-1}) y aromáticos (900- 700 cm^{-1}).

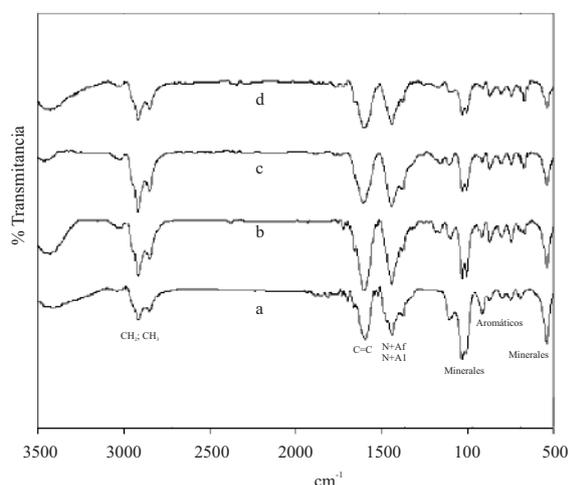


Figura 1 Espectros infrarrojo de carbones originales y flotados, tamaño de partícula < 75 micras, (a) Alimentado, (b) Flotado 1, (c) Flotado 2, (d) Flotado 3

Al analizar los espectros obtenidos se observa que existió un incremento (representado cualitativamente por la intensidad de los picos de las bandas) en los grupos CH_2 , CH_3 y $\text{C}=\text{C}$ en las fracciones flotadas obtenidas en la primera y segunda etapa de separación. Similar resultado se observó en los grupos nitro unidos a estructuras aromáticas (N+Ar) y a estructuras alifáticas (N+Al), lo cual se corrobora con los resultados

obtenidos en los análisis próximo y elemental. La banda correspondiente a los minerales decreció en las tres fracciones flotadas, estando estos resultados acorde con los obtenidos en el análisis próximo.

A pesar de que se presentó reducción en los contenidos de ceniza y materia mineral en las fracciones flotadas, los resultados anteriores muestran que usando el proceso de flotación burbujante en tres etapas de separación no fue efectivo para obtener carbones ultralimpios que tuviesen contenidos de ceniza menores al 0,50%. La siguiente etapa exploró lixiviar la materia mineral presente en los carbones originales con ácidos HF y HNO_3 .

Lixiviación con ácidos

La figura 2 muestra los contenidos de ceniza de las muestras alimentada y lixiviadas inicialmente con HF y posteriormente con HNO_3 . Los resultados muestran que, en general, los contenidos de ceniza de las muestras lixiviadas son menores que la del carbón original (19,7%). Usando una concentración de HF 1,50M, la reducción de ceniza estuvo en el rango 12,1% a 19,7 %. Los resultados también muestran que usando solamente HF con concentraciones 5,60M y 3,55M se obtuvieron contenidos similares de ceniza (alrededor del 6%). Esto significa que usar concentraciones mayores a 3,55M no produce mayor efecto sobre una reducción adicional de materia mineral.

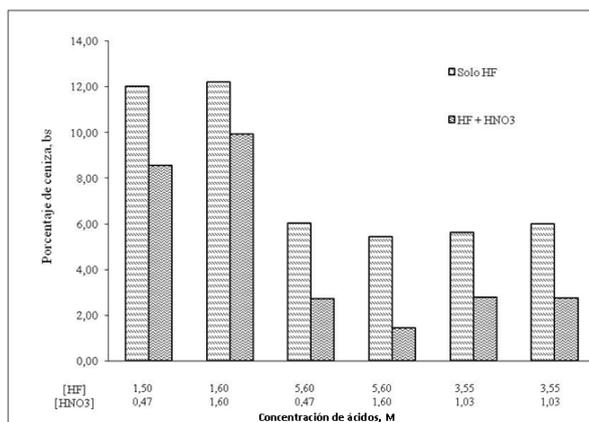


Figura 2 Contenido de ceniza en muestras de carbón lixiviadas con HF y HNO_3

Por otro lado, se encontró que usando HF 5,60M seguido con HNO₃ 0,47M produjo un contenido de ceniza en las muestras lixiviadas de 2,70%. Similar valor de cenizas se obtuvo usando bajas concentraciones de HF 3,55M seguido con HNO₃ 1,03M. Sin embargo, el menor contenido de ceniza (1,45%) se obtuvo cuando se usó HF 5,60M seguido con HNO₃ 1,60 M.

Los resultados anteriores mostraron que con las concentraciones de ácidos usadas, los contenidos de ceniza obtenidas en las muestras de carbón no fueron menores a 0,50 % p/p. Luego, con los resultados obtenidos en este proceso de lixiviación con ácidos se siguió un análisis estadístico de tipo máxima pendiente ascendente [13, 14] con el fin de hallar las concentraciones de HF y HNO₃ que lograran producir el nivel de concentración de ceniza de un carbón ultralimpio. De acuerdo al análisis estadístico realizado, las concentraciones obtenidas están en el rango 6,33 a 7,73M para el HF y 0,55 a 1,95M para el HNO₃.

La tabla 2 muestra los valores de ceniza de las muestras de carbón en función de las concentraciones de HF y HNO₃ calculadas usando el método estadístico de máxima pendiente ascendente. Los resultados de la tabla 2 muestran que el contenido más bajo de ceniza (1,07%) se obtuvo usando HF 7,73M y HNO₃ 1,95M. A partir de los resultados de la tabla 2 y aplicando un método estadístico de curvas de nivel se encontró que las concentraciones cercanas para producir un carbón ultralimpio (ceniza menor a 0,50%) se encuentran alrededor de HF 7,53M y HNO₃ 2,3M.

Dado que una de las variables importantes en los procesos de lixiviación con ácidos lo representa el tamaño de partícula de carbón, en este trabajo se evaluó este efecto usando los tamaños de partícula <75µm y <38 µm. Las lixivitaciones para evaluar el efecto del tamaño de partícula se realizaron con HF 7,53M y HNO₃ 2,3M. Los análisis próximo y elemental de las muestras de carbón se presentan en la tabla 3, la cual muestra que usando solamente HF, los carbones lixiviados de los dos tamaños de partícula presentan menores contenidos de ceniza (5,01% para <75µm y 4,99% para <38 µm) en

comparación con los carbones originales (19,67% para <75µm y 18,81% para <38 µm).

Tabla 2 Contenido de ceniza (porcentaje base seca) obtenidos en lixiviación con ácidos HF y HNO₃ con tamaños de partícula < 75µm

Concentración molar		Ceniza usando HF	Ceniza usando HF + HNO ₃
HF	HNO ₃		
6,33	0,55	5,07	2,36
6,33	1,95	4,99	1,53
7,73	0,55	4,94	2,30
7,73	1,95	4,93	1,07
7,03	1,25	5,00	1,37
7,03	1,25	4,98	1,48
7,03	1,25	5,01	1,47
7,03	1,25	4,89	1,42

Usando HF y HNO₃, los contenidos de ceniza de las muestras de carbón decrecieron hasta 1,42% y 1,12% para los tamaños de partícula <75µm y <38 µm respectivamente. Sin embargo, esos valores no fueron menores a los obtenidos a las condiciones de HF 7,73M y HNO₃ 1,95M, donde se obtuvo una concentración de ceniza de 1,05% (Tabla 2). El incremento en la concentración de HNO₃ posiblemente afectó que no se alcanzara una concentración de ceniza menor al 1,05%.

Los resultados en la tabla 3 ilustran también que el contenido de ceniza en las muestras de carbón de tamaño de partícula <38 µm es menor que el obtenido con las muestras de tamaño de partícula < 75µm. Lo anterior se debió posiblemente a que la materia mineral en las muestras de menor tamaño tuvo mayor liberación. Para ambos tamaños de partícula, el contenido promedio de ceniza fue alrededor del 5,00% usando solamente HF y 1,20% usando los dos ácidos. Este comportamiento es probable que se deba a la disolución de complejos fluoruros, así como también que el HNO₃ podría disolver otros complejos los cuales el HF no pudo lixiviar, tal como se muestra en otros trabajos [7, 9].

Tabla 3 Análisis próximo y elemental (porcentaje base seca) de muestras lixiviadas con HF 7,53M y HNO₃ 2,30 M con tamaños de partícula < 75 y < 38 µm

<i>Muestra</i>	<i>Ce</i>	<i>MV</i>	<i>CF</i>	<i>MM</i>	<i>C</i>	<i>H</i>	<i>N</i>	<i>O</i>	<i>S</i>
Y75-O&	19,67	28,06	52,27	22,05	67,11	4,55	0,99	27,35	1,48
Y75-OF	5,01	30,32	64,67	6,26	81,01	4,98	1,22	12,79	1,54
Y75-OFN	1,42	33,22	65,36	2,00	73,44	4,56	3,71	18,29	0,86
Y38-O(#)	18,81	31,00	50,19	21,13	67,90	4,30	1,30	25,0	1,50
Y38-OF	4,99	30,46	64,55	6,12	80,76	5,39	1,30	12,55	1,34
Y38-OFN	1,12	33,89	64,99	1,67	73,80	4,42	3,77	18,01	0,84

(&)Muestras de tamaño de partícula <75 µm: Y75-O: carbón original; Y75-OF: carbón original lixiviado con HF, Y75-OFN: carbón original lixiviado con HF y HNO₃

(#)Muestras de tamaño de partícula <38 µm: Y38-O: carbón original, Y38-OF: carbón original lixiviado con HF, Y38-OFN: carbón original lixiviado con HF y HNO₃. El análisis último de esta muestra fue obtenido por la ecuación de Diederichs

Los resultados presentados en la tabla 3 también muestran que el contenido de material volátil de las muestras lixiviadas con HF de mayor tamaño de partícula fue mayor que el carbón original. El tratamiento adicional con HNO₃ produjo un apreciable incremento de la materia volátil. El carbón fijo también experimentó un incremento en las muestras lixiviadas a pesar de que los ácidos pueden también atacar la materia orgánica.

La lixiviación con HF redujo la material mineral alrededor del 70%, mientras que el tratamiento posterior con HNO₃ produjo una reducción mayor al 92%. La mayor reducción de materia mineral se presentó en la muestra de menor tamaño de partícula, lo cual se debió a que existe mayor difusión del agente lixivante.

Con respecto al contenido de azufre, se presentó un incremento en las muestras lixiviadas solamente con HF. Sin embargo, el tratamiento adicional con HNO₃ decreció su contenido en las

muestras a un nivel menor (alrededor del 0,80%) que el presentado por los carbones originales (alrededor de 1,40%). La similitud de esos contenidos de azufre total indica que se presenta resistencia a la transferencia de masa del HNO₃ para seguir lixivando la materia mineral.

El tratamiento con HF incrementó el porcentaje de carbono, mientras que el tratamiento con HNO₃ produjo una reducción. También se observó que el contenido de nitrógeno se incrementó en las muestras tratadas con HF solamente y con HNO₃. En el último caso, el incremento fue mayor que el primero. Por su parte el oxígeno decreció cuando las muestras se trataron con HF. Este comportamiento puede explicarse por la reducción de grupos superficiales que contienen este elemento. Sin embargo, el tratamiento adicional con HNO₃ produjo un incremento en la concentración de oxígeno lo cual se debe a la oxidación producida por este agente.

La figura 3 muestra los espectros FT-IR de los carbones originales y lixiviados a las condiciones HF 7,53M y HNO₃ 2,30M. Como se observa, el tratamiento con HF incrementó los grupos CH₂ y CH₃ encontrados en la estructura química (espectros b y d). Sin embargo, la concentración de esos mismos grupos parecen mantenerse constante cuando las muestras de carbón posteriormente se tratan con HNO₃ (espectros c y e). Los grupos nitro (N + Ar) incrementan su concentración cuando el carbón se procesa con HF (espectro b). También se notó que esas bandas cambian su forma (espectros b y c), lo cual indica la presencia de grupos nitro de diferentes estructuras comparadas con el carbón original. Este comportamiento se repite en la muestra de tamaño de partícula <38 μm (compare los espectros b-d y c-e).

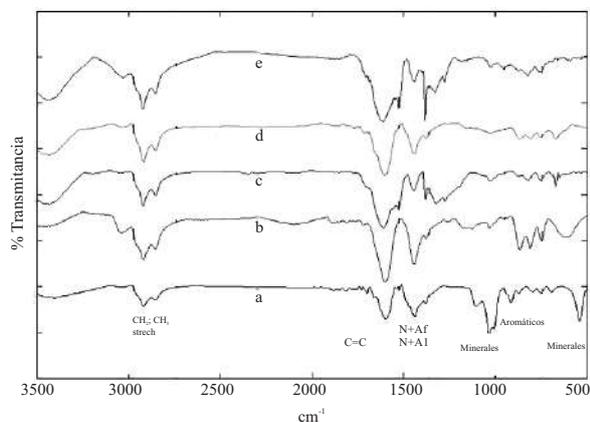


Figura 3 Espectros infrarojo de muestras originales lixiviadas con ácidos HF 7,53M y HNO₃ 2,30M, (a): Y75-O, (b): Y75-OF, (c): Y75-OFN, (d): Y38-OF, (e): Y38-OFN

Por otra parte, las bandas alrededor de 1030 cm⁻¹ y 542 -535 cm⁻¹ correspondientes al grupo de minerales decrecieron con el tratamiento de HF y no sufrieron cambios con el tratamiento adicional con HNO₃. Este resultado está en concordancia con los resultados de materia mineral presentados en la tabla 3, donde se presentó una reducción drástica de materia mineral.

La magnitud del grupo C=C se incrementó con la lixiviación de HF y disminuyó con el HNO₃,

mientras que la estructura aromática mostró alguna modificación en la forma de la banda. El tratamiento posterior con HNO₃ produjo un decrecimiento en la banda para las dos muestras. Esto debido a que posiblemente ocurrió una destrucción de esos grupos.

Flotación burbujeante combinada con lixiviación ácida (proceso combinado)

Las condiciones de operación usadas en el proceso combinado fueron las mismas que se utilizaron en el proceso anterior de lixiviación con ácidos. Sin embargo, la muestra alimentada en el proceso combinado procedió de la tercera etapa de flotación en columna (Y75-3). Un diseño experimental central compuesto y una superficie de respuesta determinaron las concentraciones de HF and HNO₃ que probablemente producirían los contenidos de ceniza de un carbón ultralimpio.

Los resultados de contenidos de ceniza de la muestra alimento sometida en cada tratamiento con HF y HNO₃ se muestran en la figura 4. Como se observa, para todas las corridas el contenido de ceniza fue menor en las muestras lixiviadas en comparación con las muestras alimentadas (8,73% para la muestra Y75-3). Para todas las concentraciones, el procesamiento de las muestras con HF produjo valores alrededor del 4,00% de ceniza. Este comportamiento es diferente al observado con las muestras originales donde existió variación del contenido de ceniza con la concentración de HF (figura 2). Lo anterior podría deberse a que las muestras usadas de la tercera etapa de flotación (Y75-3) tienen la materia mineral encapsulada en la materia orgánica, lo cual produce dificultad para lixiviar el resto de materia mineral.

La lixiviación de las muestras con HF y posterior tratamiento con HNO₃ también decreció el contenido de ceniza de las muestras. El menor contenido de ceniza (1,50%) se obtuvo usando HF 5,60M y HNO₃ 1,60M. A partir de los resultados anteriores, se realizó un análisis experimental

usando 4 puntos estrellas [13, 14] para encontrar las concentraciones de ácidos HF y HNO₃ que produjese el contenido de ceniza de un carbón ultralimpio. De acuerdo a este diseño experimental, la concentración de HF debe estar en el rango 7,24 - 8,68M, mientras que para el HNO₃ en el rango 1,71 - 2,33M.

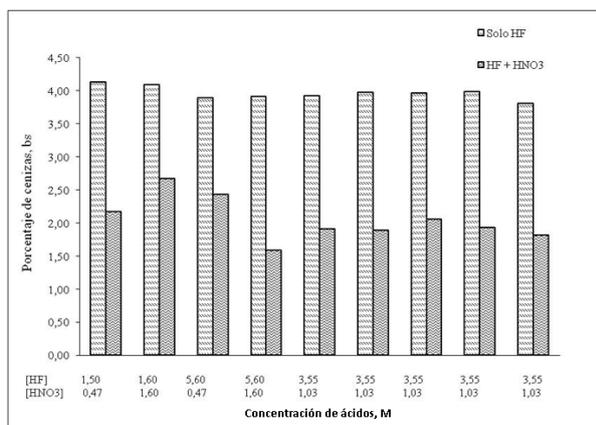


Figura 4 Contenido de ceniza de muestras usando el proceso combinado

La tabla 4 presenta los contenidos de ceniza de muestras lixiviadas bajo las condiciones encontradas por los puntos estrellas. Los resultados de la tabla 4 muestran que los contenidos de ceniza en los carbones lixiviados fueron menores que 0,84%. Sin embargo, el menor contenido de ceniza fue 0,76% con HF 7,85M y HNO₃ 2,11M. Siguiendo la misma metodología de la lixiviación con ácidos usada en el proceso anterior, a partir de la curva de superficie se encontró que las concentraciones de ácidos que producen los contenidos de ceniza de un carbón ultralimpio son HF 19,2 M y HNO₃ 8,12M.

La tabla 5 muestra el análisis próximo y elemental de la muestra flotada Y75-3 y tratada con HF (Y75-3F) y HNO₃ (Y75-3FN). Para propósitos de comparación de resultados, se realizaron lixivaciones con la misma concentración de ácidos pero usando muestras originales. Los resultados se muestran en la misma tabla 5 para las muestras originales y lixiviadas (Y75-O, Y75-OF and Y75-OFN).

Tabla 4 Contenido de ceniza (base seca) de muestras lixiviadas con HF y HNO₃ usando puntos estrellas

Concentración molar		Ceniza %
HF	HNO ₃	
7,24	1,71	0,78
7,24	1,88	0,78
7,24	1,94	0,77
7,85	2,11	0,76
8,68	2,33	0,84

Tal como se observa, la muestra Y75-3 lixiviada con HF mostró que su contenido de ceniza decreció desde 8,73 hasta 3,68 %, mientras que la muestra original Y75-O lo hizo desde 19,67 hasta 5,45 %. Lo anterior significa que ocurrió un mayor decrecimiento del contenido de ceniza (72,5%) usando la muestra original Y75-O en comparación con la muestra procesada en la columna de flotación (57,8%). Una lixiviación posterior con HNO₃ redujo la ceniza 98,3 % con la muestra original hasta un valor de 0,33%, mientras que 94,8% fue el decrecimiento con la muestra flotada produciendo un contenido de ceniza de 0,48%. La menor reducción de ceniza en la muestra flotada Y75-3 podría deberse a la resistencia a la transferencia de los agentes lixiviantes causados por la gran presencia de materia orgánica.

En ambas muestras el carbono fijo se incrementó cuando fueron lixiviadas con HF. Sin embargo, este decreció con el tratamiento posterior con HNO₃. Los resultados anteriores posiblemente se deben a la presencia de nitrógeno procedente del HNO₃ el cual permanece en la matriz del carbón y reduce el carbono fijo [7, 10] lo cual se refleja en el incremento de la materia volátil y del contenido de nitrógeno.

La figura 5 presenta los espectros infrarrojo de las muestras original (espectros a) y flotada (espectro c) lixiviadas con HF 19,2M y HNO₃ 8,12M. Los resultados muestran que hubo incremento

de los grupos CH_2 , CH_3 (espectros b y d) cuando las muestras se lixiviaron con HF. El tratamiento posterior con HNO_3 produjo una disminución de esos grupos en ambas muestras (espectro e). Un comportamiento similar exhiben los grupos $\text{C}=\text{C}$ y nitro. También se observó que un tratamiento posterior con HNO_3 cambió la forma del pico co-

rrespondiente al grupo nitro, lo cual podría indicar que ocurrió alguna transformación química. Con respecto a los minerales se observó que la banda representativa desaparece en su totalidad mientras que la estructura aromática presenta picos menores indicando una tendencia a desaparecer.

Tabla 5 Análisis próximo y elemental (base seca) de muestras original y flotada lixiviadas con HF 19,2M y HNO_3 8,10M con tamaños de partícula < 75 μm usando el proceso combinado

Muestra	Concentración Molar		Ce	MV	CF	MM	C	H	N	O	S
	HF	HNO_3									
Y75-O			19,67	28,06	52,27	22,05	67,11	4,55	0,99	27,35	1,48
Y75-OF	19,2		5,45	32,90	61,65		81,01	4,98	1,22	12,79	1,54
Y75-OFN	19,2	8,12	0,33	62,29	37,38		73,44	4,56	3,71	18,29	0,86
Y75-3			8,73	30,76	60,51	10,03	79,33	5,05	1,29	14,33	1,11
Y75-3F	19,2		3,68	30,96	65,36	4,60	83,46	5,27	1,40	9,87	1,14
Y75-3FN	19,2	8,12	0,48	43,65	55,87	0,96	65,81	3,94	5,40	24,85	0,71

Y75-O: carbón original; Y75-OF: carbón original lixiviado con HF; Y75-OFN: carbón original lixiviado con HF y HNO_3

Y75-3: carbón flotado de la tercera etapa; Y75-3F: carbón flotado de la tercera etapa lixiviado con HF; Y75-3FN: carbón flotado de la tercera etapa lixiviado con HF y HNO_3

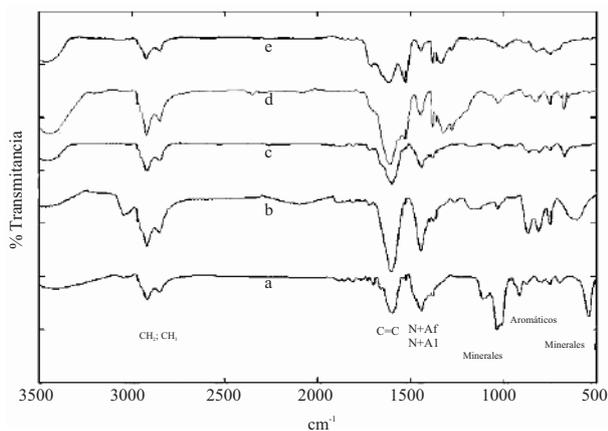


Figura 5 Espectros infrarojo de muestra originales y flotadas lixiviadas con ácidos HF 19,2M y HNO_3 8,12M, (a): Y75-O, (b): Y75-OF, (c): Y75-3, (d): Y75-3F, (e): Y75-3FN

Conclusiones

El proceso físico de flotación burbujeante en una sola etapa redujo hasta el 52% el contenido de ceniza y hasta el 22% el contenido de azufre. Una segunda etapa decreció la ceniza y el azufre (con respecto al contenido en el carbón alimentado) hasta 56% y 24 % respectivamente, mientras que la aplicación de la tercera etapa no originó reducciones apreciables con respecto a la segunda etapa.

La lixiviación ácida usando concentraciones de HF 7,53M y HNO_3 2,30M produjo una muestra con 1,42% de ceniza, 2,00 % de materia mineral y 0,86% de azufre. Usando un tamaño de partícula <38 μm decrecieron los contenidos de ceniza, materia mineral y azufre en comparación con el tamaño de partícula <75 μm . El tratamiento químico

mico produjo cambios evidentes en la estructura química del carbón, principalmente en los grupos aromáticos, nitro y minerales, mostrando un drástico decrecimiento en la concentración de minerales.

Con el proceso combinado flotación-lixiviación ácida y usando HF 19,2M y HNO₃ 8,10M se produjo un carbón caracterizado como ultralimpio por tener un contenido de ceniza de 0,48%. Sin embargo, al usar carbón original (no flotado) a las mismas concentraciones ácidas se produjo un carbón ultralimpio de contenido de ceniza 0,33%. Este último resultado es importante desde el punto de vista de la operación y economía del proceso.

Agradecimientos

Los autores expresan sus agradecimientos al Departamento de Química de la Universidad del Valle por el apoyo en la realización de análisis FT-IR.

Referencias

1. J. Leonard. *Coal preparation*. 5ª ed. Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Inc. Littleton, Colorado. 1991. pp. 467- 470.
2. M. Cloke J. Barraza, N. Miles. "Pilot-scale studies using hydrocyclone and froth flotation for the production of beneficiated coal fractions for improved coal liquefaction". *Fuel*. Vol. 76. 1997. pp. 1217.
3. R. Honaker, M. Mohanty, J. Crelling. "Coal maceral separation using column flotation". *Mineral Engineering*. Vol. 9. 1996. pp. 449-464.
4. J. Barraza, J. Pineres. "A pilot-scale flotation produce beneficiated coal fractions having high concentration" of vitrinite maceral" *Fuel*. Vol. 84. 2005. pp. 1879-1883.
5. K. Steel, J. Besida, T. Ó Donell, D. Wood. "Production of extreme clean coal. Part I. Dissolution behaviour of mineral matter in black coal toward hydrochloric and hydrofluoric acids". *Fuel Processing Technology*. Vol. 70. 2001. pp. 171.
6. R. Alvarez, C. Clemente, D. Gómez-Limón. "The influence of nitric acid oxidation of low rank coal and its impact on coal structure. *Fuel*. Vol. 82. 2003. pp. 2007.
7. K. Steel, J. Patrick. "The production of ultra clean coal by chemical demineralization". *Fuel*. Vol. 80. 2001. pp. 2019-2023.
8. P. Solomon, R. Carangelo. "FT-IR analysis of coal. 2. Aliphatic and aromatic hydrogen concentration". *Fuel*. Vol. 67. 1988. pp. 949-959.
9. F. Rubiera, A. Arenillas, C. Pevida, R. Garcia, J. Pis, K. Steel, J. Patrick. "Coal structure and reactivity changes induced by chemical demineralisation". *Fuel Processing Technology*. Vol. 79. 2002. pp. 273-279.
10. K. Steel, J. Patrick. "The production of extreme clean coal by sequential leaching with HF followed by HNO₃". *Fuel*. Vol. 82. 2003. pp. 1917-1920.
11. K. Steel, J. Besida J, T. ÓDonell, D. Wood. "Production of extreme clean coal. Part III-Effect of coal's carbonaceous matrix on the dissolution of mineral matter using hydrofluoric acid". *Fuel Processing Technology*. Vol. 76. 2002. pp. 51-59.
12. R. Alvarez, C. Clemente, D. Gómez-Limón. "The influence of process parameters on coal desulfurization by nitric leaching". *Fuel*. Vol. 75. 1996. pp. 606.
13. D.R. Hicks. *Fundamentals concepts in the design experiments*. Saunders College Publishing. Orlando (Fl). 1982. pp. 338-340.
14. D. Montgomery. *Diseño y análisis de experimentos*. 5ª ed. Limusa Wiley. México. 2001. pp. 441-446.
15. M. Sobkowiak, A. Reisser, P. Given. "Determination of aromatic and aliphatic CH groups in coal by FT-IR., 1. Studies of coal extracts". *Fuel*. Vol. 63. 1984. pp. 1245-1252.
16. N. Cooke, O. Maynard, R. Gaikwad. "FT-IR spectroscopic analysis of coals and coal extracts". *Fuel*. Vol. 65. 1986. pp. 1254-1260.