



UNIVERSIDAD DE CHILE  
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA DE MINAS

ESTUDIO DEL EFECTO DE LAS CONDICIONES HIDRODINÁMICAS, LA  
PRESENCIA DE IONES Y DE ARCILLA, EN EL PROCESO DE FLOCULACIÓN DE  
UN RELAVE DE SULFURO DE COBRE

TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE MAGÍSTER EN CIENCIAS DE LA  
INGENIERÍA, MENCIÓN METALURGIA EXTRACTIVA

CLAUDIA NATACHA CASTILLO OCARANZA

PROFESOR GUÍA:  
CHRISTIAN IHLE BASCUÑÁN

PROFESOR CO-GUÍA:  
WILLY KRACHT GAJARDO

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:  
MANUEL CARABALLO MONGE  
RICARDO JELDRES VALENZUELA

SANTIAGO DE CHILE

2018

RESUMEN DE LA TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE  
MAGÍSTER EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA,  
MENCIÓN METALURGIA EXTRACTIVA  
POR: CLAUDIA NATACHA CASTILLO OCARANZA  
FECHA: 04 DE JULIO DE 2018  
PROFESOR GUÍA: SR. CHRISTIAN IHLE BASCUÑÁN

ESTUDIO DEL EFECTO DE LAS CONDICIONES HIDRODINÁMICAS, LA  
PRESENCIA DE IONES Y DE ARCILLA, EN EL PROCESO DE FLOCULACIÓN DE  
UN RELAVE DE SULFURO DE COBRE

Existe una necesidad en la industria minera de mejorar sus técnicas de recuperación de agua desde relaves, ya sea por la existencia de estándares ambientales cada vez más exigentes que demandan menores consumos de agua y/o por el aumento de la complejidad de los minerales a ser tratados. La operación más utilizada en la industria minera para la recuperación de agua es el espesamiento de relaves por gravedad asistido por floculación. Para responder a los nuevos requerimientos de la industria se necesita conocer en profundidad esta operación de espesamiento, en particular la interacción entre cada uno de los elementos presentes en este tipo de procesos: el relave, el floculante y el agua.

El objetivo del presente trabajo es estudiar los cambios en el proceso de floculación de un relave de sulfuro de cobre al (1) variar las condiciones hidrodinámicas de mezcla relave-floculante-agua, (2) al incluir iones típicamente encontrados en el agua de mar y (3) al reemplazar parte del relave por arcilla caolinita. Para estudiar estos tres puntos, se realizaron pruebas de floculación en un reactor agitado bajo (1) diferentes intensidades de mezcla (2) variando la presencia de sales (NaCl 10 g/L, CaCl<sub>2</sub> 1,1 g/L, MgCl<sub>2</sub> 4,8 g/L y agua de mar) y (3) reemplazando parte del relave por caolinita (20 %). El análisis consideró la caracterización de los agregados formados en términos de su tamaño y velocidad de sedimentación, la calidad del sobrenadante y las características del lodo obtenido una vez sedimentado.

La presencia de sales, a pesar de su efecto positivo como agente coagulante, tuvo una acción negativa neta en sedimentación dando como resultado velocidades de sedimentación más bajas bajo cualquier condición hidrodinámica estudiada; esto sucedió posiblemente producto de un apantallamiento del floculante (a la concentración de sales utilizada en los ensayos) lo que disminuyó sus sitios activos y, por ende, su interacción con el mineral.

Los resultados mostraron que existe un valor de intensidad de mezcla (descrito a través de  $G$ ) que maximiza la velocidad de sedimentación –independiente del medio y de las especies mineralógicas presentes– y que este valor es cercano al reportado en la literatura afín. Sin embargo, este valor no coincide con el mínimo valor de turbidez, el cual corresponde al mayor valor de  $G$  estudiado, poniendo en evidencia que es necesaria una conciliación entre las metas de recuperación de agua impuestas y la calidad del agua obtenida o sugiriendo que a futuro los procesos de sedimentación y eliminación de turbidez podrían ser llevado a cabo en operaciones unitarias separadas.

# EFFECT OF THE HYDRODYNAMICS CONDITIONS, THE PRESENCE OF IONS AND CLAY, ON THE FLOCCULATION PROCESS OF COPPER SULPHIDE TAILING

There is a need in the mining industry for optimizing its techniques of water recovery from tailings, either due to higher environmental standards which demand the reduction of low water consumption and/or the increase of the complexity of the minerals to be treated. Common process in the Chilean mining industry for the recovery of water is gravity thickening, with sedimentation of fine particles assisted by flocculation. To responding to the new requirements of the industry, it is necessary to understand the interaction between each of the present systems: the tailing, the flocculant and the water.

The objective of the present work is to study the changes in the flocculation process of a copper sulphide tailings by (1) varying the hydrodynamic conditions of mixing tailing-flocculant-water, (2) the presence of ions typically found in seawater and (3) replacing part of the tailing by kaolin clay. In order to study these three aspects, a set of flocculation tests were carried out in a stirred reactor under (1) different mixing conditions –characterized by the use of the average velocity gradient “ $G$ ”– (2) varying the presence of salts (NaCl 10 g/L, CaCl<sub>2</sub> 1.1 g/L, MgCl<sub>2</sub> 4.8 g/L and sea water) and (3) replacing part of the tailing by kaolin clay (20 %). The analysis included the caratcterization of the formed aggregates in terms of their size and settling velocity, quality of the supernatant and the characteristics on the mud obtained once settled.

The presence of salts, despite its positive effect as a coagulating agent, had a net negative action in sedimentation resulting in lower settling rates under any of the studied hydrodynamic conditions; this is possibly due to a flocculant coiling (at the concentration of salts used in the tests) which reduced its active sites and therefore its interaction with the mineral. The salts had a significant effect on the decrease in turbidity, indicating their importance as a coagulating agent.

The results showed the existence of a value of  $G$  that maximises the sedimentation rate of all the tests carried out –independent of the medium and of the mineralogical species present– and that this value is close to that reported in the related literature. However, this value does not coincide with the minimum value of turbidity, which corresponds to the highest  $G$ , showing the need of a compromise between the imposed water recovery goals and water quality or suggesting that the processes of sedimentation and elimination of turbidity could be carried out in separate unit operations.

# Agradecimientos

Quisiera agradecer a mi profesor guía Christian Ihle de la Facultad de Minas de la Universidad de Chile, por su apoyo y confianza. Su puerta estuvo siempre abierta para cualquier duda o problema que tuve durante el desarrollo de mi investigación, él me permitió realizar mi trabajo de forma independiente y con la guía suficiente para llegar a término a tiempo.

También quisiera agradecer a los investigadores que validaron parte de mi trabajo: Phillip Fawell de CSIRO Australia y Ricardo Jeldres de la Universidad de Antofagasta, y a Angus McFarlane de CSIRO Chile por su pasión al discutir sobre este tema. Agradezco a los miembros de la comisión Willy Kracht y Manuel Caraballo por sus valiosas observaciones.

Igualmente agradezco a Viviana Lorca del Departamento de Ingeniería Civil y a Anisse Pizarro del Departamento de Ingeniería de Minas por su apoyo en el desarrollo de mis experimentos. Y obvio, a mis compañeros del grupo de Reología y Fluidodinámica, con quienes he compartido momentos muy gratos, gracias por su apoyo.

Por último a mi familia, en especial a mis padres, a mi hijo Nicolás por escucharme con atención y a Rainer por su infinita paciencia.

# Tabla de Contenido

<b>Índice de Tablas</b>	<b>vi</b>
<b>Índice de Ilustraciones</b>	<b>vii</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Objetivo . . . . .	2
1.1.1. General . . . . .	2
1.1.2. Específicos . . . . .	2
<b>2. Marco teórico</b>	<b>3</b>
2.1. Definiciones preliminares . . . . .	3
2.1.1. Comportamiento de los coloides . . . . .	3
2.1.2. Doble capa eléctrica . . . . .	3
2.1.3. Potencial Z . . . . .	5
2.1.4. Teoría DLVO . . . . .	5
2.2. Sedimentación y floculación . . . . .	7
2.2.1. Descripción del proceso de sedimentación . . . . .	7
2.2.2. Floculación . . . . .	9
2.3. Factores que afectan el proceso de floculación . . . . .	12
2.3.1. Condiciones hidrodinámicas . . . . .	12
2.3.2. Floculación en presencia de caolinita . . . . .	17
2.3.3. Efecto de la salinidad en las partículas . . . . .	25
2.3.4. Efecto de la adición de sales en el polímero . . . . .	27
<b>3. Variables estudiadas</b>	<b>29</b>
<b>4. Materiales y métodos</b>	<b>32</b>
4.1. Caracterización del relave y la arcilla . . . . .	32
4.1.1. Composición mineralógica . . . . .	32
4.1.2. Densidad de sólido . . . . .	32
4.1.3. Distribución de tamaño de partículas . . . . .	33
4.1.4. Potencial Z y punto isoelectrico . . . . .	33
4.2. Reactivos utilizados . . . . .	35
4.3. Montaje experimental . . . . .	35
4.3.1. Mezcla y floculación . . . . .	35
4.3.2. Sedimentación y consolidación . . . . .	41
4.3.3. Medición de potencial Z y pH . . . . .	45

4.3.4.	Medición de turbidez . . . . .	45
4.3.5.	Otros . . . . .	46
4.4.	Fuentes de error . . . . .	46
4.5.	Resultados pruebas preliminares . . . . .	49
4.5.1.	Dosis de floculante en relave . . . . .	49
4.5.2.	Concentración de sólidos . . . . .	50
4.5.3.	Tiempo de floculación . . . . .	51
4.5.4.	Dosis de floculante en relave con arcilla . . . . .	52
4.5.5.	Grado de dilución del floculante . . . . .	53
<b>5.</b>	<b>Resultados y discusión</b>	<b>54</b>
5.1.	Longitud de cuerdas . . . . .	54
5.2.	Velocidad de sedimentación . . . . .	59
5.3.	Relación largo de cuerdas y la velocidad de sedimentación . . . . .	62
5.4.	Características de los agregados: densidad y concentración de sólidos . . . . .	66
5.5.	Efectos en la turbidez del sobrenadante . . . . .	69
<b>6.</b>	<b>Modelos de velocidad de sedimentación estudiados</b>	<b>73</b>
6.1.	Comparación con resultados experimentales . . . . .	73
6.2.	Análisis de los ajustes obtenidos . . . . .	77
<b>7.</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>80</b>
<b>A.</b>	<b>Análisis mineralógico</b>	<b>82</b>
A.1.	Relave . . . . .	83
A.2.	Arcilla caolín . . . . .	85
<b>B.</b>	<b>Protocolos</b>	<b>86</b>
B.1.	Densidad de sólido . . . . .	86
B.2.	Potencial Z (pZ) . . . . .	86
<b>C.</b>	<b>Códigos Octave</b>	<b>87</b>
C.1.	Preparación de imágenes . . . . .	87
C.2.	Procesamiento de imágenes . . . . .	88
C.3.	Cálculo velocidad de sedimentación . . . . .	89
<b>D.</b>	<b>Presentaciones en congresos</b>	<b>91</b>
D.1.	Tailings 2018 . . . . .	91
D.2.	International Mineral Processing Congress (IMPC) 2018 . . . . .	100
	<b>Bibliografía</b>	<b>111</b>

# Índice de Tablas

2.1. Propiedades del floculante aniónico a diferentes concentraciones de sal . . . .	28
3.1. Matriz Experimental . . . . .	31
4.1. Fuentes de error experimentales . . . . .	47
4.2. Precisiones equipos utilizados . . . . .	49

# Índice de Ilustraciones

2.1. Representación doble capa eléctrica . . . . .	4
2.2. Relación entre potencial Zeta y potencial superficial . . . . .	5
2.3. Representación gráfica energía neta de interacción . . . . .	6
2.4. Representación simplificada proceso productivo de concentrado de cobre . . . . .	8
2.5. Esquema espesador convencional . . . . .	9
2.6. Estructura poliacrilamida aniónica, catiónica y no-iónica . . . . .	10
2.7. Conformación del polímero al adsorberse en una partícula . . . . .	11
2.8. Representación esquemática mostrando el proceso de floculación-ruptura . . . . .	13
2.9. Evolución del tamaño de flóculo promedio en el tiempo para un $G \sim 10$ 1/s . . . . .	14
2.10. Evolución largo agregados de poliestireno a diferentes $G$ . . . . .	15
2.11. Velocidad de sedimentación para caolinita versus agitación y tasa de deformación . . . . .	16
2.12. Representación esquemática de una capa tetraédrica . . . . .	17
2.13. Representación esquemática de una capa octaédrica . . . . .	18
2.14. Estructura de la caolinita, lámina T-O . . . . .	18
2.15. Carga característica de los bordes de caolinita . . . . .	19
2.16. Potencial Z de caolinita en presencia de diferentes iones . . . . .	20
2.17. Curvas potencial Z por electroforesis para talco, caolinita e illita . . . . .	21
2.18. Curvas de titulación potenciométrica para talco, caolinita e illita . . . . .	22
2.19. Imágenes Cryo-SEM de relave con caolinita en agua del grifo y de mar . . . . .	23
2.20. Sedimento después de sedimentación en agua del grifo y de mar . . . . .	24
2.21. Interacción del polímero con caolinita a pH bajo . . . . .	25
2.22. Interacción del polímero con caolinita a pH alto . . . . .	25
2.23. Esquema de modos de agregación preferentes a distinto pH y carga ionicas . . . . .	26
2.24. Viscosidad relativa de soluciones en función de la concentración del electrolito . . . . .	27
2.25. Representación interacción partícula-floculante en medio salino . . . . .	28
4.1. Distribución de tamaño de partículas de relave y arcilla caolín . . . . .	33
4.2. Potencial Z versus concentración de sólidos para relave y arcilla caolín . . . . .	34
4.3. Potencial Z versus pH . . . . .	35
4.4. Montaje Experimental - Mezcla . . . . .	36
4.5. Agitador Mecánico utilizado . . . . .	37
4.6. Esquema Equipo FBRM . . . . .	38
4.7. Esquema funcionamiento FBRM . . . . .	38
4.8. Medición de pulpa antes y después de flocular con FBRM . . . . .	39
4.9. Distribución de tamaño de cuerdas y tamaño . . . . .	40
4.10. Reactores a tiempos de floculación 6 y 8 s . . . . .	40



4.11. Esquema medición de velocidad de sedimentación . . . . .	42
4.12. Montaje Experimental - Sedimentación . . . . .	43
4.13. Filosofía determinación de la velocidad . . . . .	44
4.14. Fotografía Stabino® . . . . .	45
4.15. Fotografía Turbidímetro Hach - Modelo 18900 . . . . .	46
4.16. Resultados ensayos dosis de floculant . . . . .	50
4.17. Resultados ensayos concentración de sólidos . . . . .	51
4.18. Resultados Ensayos Tiempo de Floculación . . . . .	52
4.19. Efecto de dosis de floculante en relave con arcilla caolín . . . . .	53
5.1. Longitud de cuerdas promedio en el tiempo a diferentes valores de $G$ . . . . .	55
5.2. Longitud de cuerdas promedio a tiempo 6 s de floculación versus $G$ . . . . .	56
5.3. $L_c$ promedio a tiempo 6 s de floculación versus $G$ , aislando material . . . . .	57
5.4. Longitud de cuerdas promedio a tiempo 6 s de floculación a $G \sim 50$ 1/s . . . . .	57
5.5. Frecuencia de exposición a la zona de alto corte del agitador vs $G$ . . . . .	58
5.6. $L_c$ a 6 s versus tiempo de floculación normalizado por tiempo de circulación	59
5.7. Velocidad de sedimentación de relave versus $G$ . . . . .	60
5.8. Velocidad de sedimentación versus $G$ . . . . .	61
5.9. Velocidad de sedimentación longitud de cuerdas . . . . .	62
5.10. Velocidad de sedimentación de arcilla caolín . . . . .	63
5.11. $L_c$ y $V_s$ vs fuerza iónica . . . . .	65
5.12. Efecto de $G$ sobre la concentración en volumen a los 5 <i>min</i> de sedimentación	66
5.13. Dimensión fractal (tendencia) en relación a $G$ . . . . .	68
5.14. Densidad de agregados (tendencia) en relación a $G$ . . . . .	69
5.15. Cambios en la turbidez y concentración, en relación a $G$ . . . . .	70
6.1. velocidad de sedimentación experimental vs estimada por ecuación de Stokes	74
6.2. velocidad de sedimentación experimental vs estimada por ecuación de Stokes, usando densidad agregados . . . . .	74
6.3. velocidad de sedimentación experimental vs estimada por ecuación de Stokes y Richardson y Zaki . . . . .	75
6.4. velocidad de sedimentación experimental vs estimada por ecuación de Stokes y Richardson y Zaki y dimensión fractal . . . . .	77
6.5. Metodología para obtener distribución de tamaño de partículas (PSD) a partir de una distribución de tamaño de cuerdas (CLD) . . . . .	79

# Capítulo 1

## Introducción

En general, las rocas que componen el cuerpo mineralizado a ser explotado contiene minerales de cobre en leyes muy bajas (ley de cobre cercana al 1%), por lo que es necesario recurrir a métodos de concentración para obtener un producto de valor para la industria. En particular, el proceso de producción de concentrado de cobre necesita de un conjunto de etapas cuyos objetivos son desintegrar el mineral para liberar la especie de interés y concentrar el material valioso hasta obtener un producto de valor comercial, separado del resto del material no valioso.

Este material no valioso –denominado “relave”– puede contener del orden de 70 % de agua, la cual debe ser recuperada y retornada a proceso (dentro de lo permitido por el sistema de transporte de relave a depósito), con el fin de disminuir los requerimientos de agua fresca de la planta. Para lo anterior, la operación más utilizada en la industria minera es el espesamiento mediante gravedad asistido por floculación.

El aumento en la necesidad de reducir el consumo de agua fresca y la creciente complejidad mineralógica de los yacimientos (*e.g.* incremento de la presencia de arcillas), ha obligado a la industria minera a ser más eficiente en sus sistemas de recuperación de agua, así como a plantearse el uso de otras fuentes de agua, como el agua de mar. Lo anterior a impuesto la necesidad de re-entender este proceso en todos sus aspectos, desde el uso de materiales hasta el comportamiento del proceso, en toda la cadena productiva. Bajo este contexto, en una operación de espesamiento de relaves se requiere conocer en un principio las características de las partículas, el medio acuoso donde se desarrolla el proceso, el floculante a utilizar y la interacción entre todos estos componentes cuando se mezclan, considerando tanto aspectos físicos como químicos.

Considerando lo anterior, este trabajo consiste en un estudio experimental de la influencia de las condiciones hidrodinámicas al mezclar un relave real con floculante sobre el proceso de separación sólido líquido y cómo afecta la presencia de arcilla y distintas soluciones salinas ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$  y agua de mar) a este proceso.

El presente estudio se ha desarrollado en el marco del Programa 5 “Agua, Energía e Impacto Ambiental” perteneciente al proyecto Innova-Corfo “CSIRO-CHILE 10CEII-9007”, de CSIRO Chile Research Foundation, en colaboración con el Advanced Mining Technology Center (AMTC) y el Laboratorio de Reología y Fluidodinámica del Departamento de Ingeniería de Minas de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile. Parte de los resultados de esta Tesis fueron presentados y aprobados en la conferencia Tailings y en el International Mineral Processing Congress (IMPC), ambos del año 2018 (artículos adjuntos).

## **1.1. Objetivo**

### **1.1.1. General**

Estudiar el efecto en el proceso de floculación de un relave de sulfuro de cobre al variar las condiciones hidrodinámicas de mezcla de relave con floculante, la presencia de iones típicamente encontrados en agua de mar y de arcilla caolinita.

### **1.1.2. Específicos**

Se consideran los siguientes objetivos específicos:

- Evaluar la distribución del tamaño de los agregados formados durante el proceso de mezcla de floculante con relave y su influencia en el proceso de sedimentación y consolidación.
- Evaluar la velocidad de sedimentación obtenida bajo las diferentes condiciones hidrodinámicas y la presencia de arcilla e iones en la pulpa.
- Evaluar la calidad del sobrenadante obtenido bajo las diferentes condiciones hidrodinámicas y la presencia de arcilla e iones en la pulpa.
- Evaluar el lecho de relave espesado obtenido bajo las diferentes condiciones hidrodinámicas y la presencia de arcilla e iones en la pulpa.

# Capítulo 2

## Marco teórico

En el presente acápite se analizan y exponen las teorías, investigaciones realizadas y antecedentes que fueron utilizados como marco de referencia del presente estudio. En particular, en esta sección se incluye algunas definiciones preliminares, donde se describen aspectos como el comportamiento de los coloides, la doble capa eléctrica y el potencial Z, entre otros. Luego se realiza una descripción de la operación de sedimentación asistida por floculación y cómo dicha operación se ve afectada por las condiciones hidrodinámicas durante la mezcla de pulpa y floculante. También se presentan las características de la caolinita y su comportamiento en sedimentación, y por último, el efecto de la adición de sales en el comportamiento del floculante.

### 2.1. Definiciones preliminares

#### 2.1.1. Comportamiento de los coloides

Una suspensión coloidal es un sistema compuesto por dos o más fases, una continua que corresponde al líquido y otra dispersa que corresponde a partículas muy pequeñas (del orden de micrones). En general, el comportamiento de dichas partículas en el líquido estará dado por la electroquímica de su superficie; si las partículas poseen la misma carga superficial se generarán fuerzas de repulsión electrostática que, de ser muy fuertes, inducirán a que las partículas permanezcan estables formando una suspensión.

#### 2.1.2. Doble capa eléctrica

La teoría de la doble capa eléctrica explica cómo interactúa una solución iónica con un elemento sólido inmerso en ella. Varios científicos, entre los que destacan Helmholtz (1879), Gouy-Chapman (1913) y Stern (1924), han estudiado la distribución de cargas en la vecindad de la interfase sólido-líquido, con el propósito de elaborar un modelo de doble capa que

permitiera interpretar la variación del potencial eléctrico desde la superficie del sólido hacia el seno de la solución. Actualmente, el modelo más mencionado en el área de metalurgia es el Modelo de Gouy-Chapman-Stern desarrollado por Stern, que reúne aspectos de los estudios realizados por Helmholtz y Gouy-Chapman.

Para explicar el significado de doble capa, se utilizará el ejemplo de la Figura 2.1: una partícula coloidal de carga negativa inmersa en una solución. Dicha partícula tendrá una capa altamente positiva cercana a la superficie del sólido (a la cual se le denomina capa de Stern), luego, algunos iones positivos seguirían atraídos por el sólido, sin embargo, también serán repelidos por la “capa de Stern”, entonces la concentración de iones positivos disminuirá gradualmente al distanciarse de la partícula (formando la denominada “capa Difusa”), hasta que la concentración de iones será la misma que la del líquido llegando a un equilibrio con la solución.

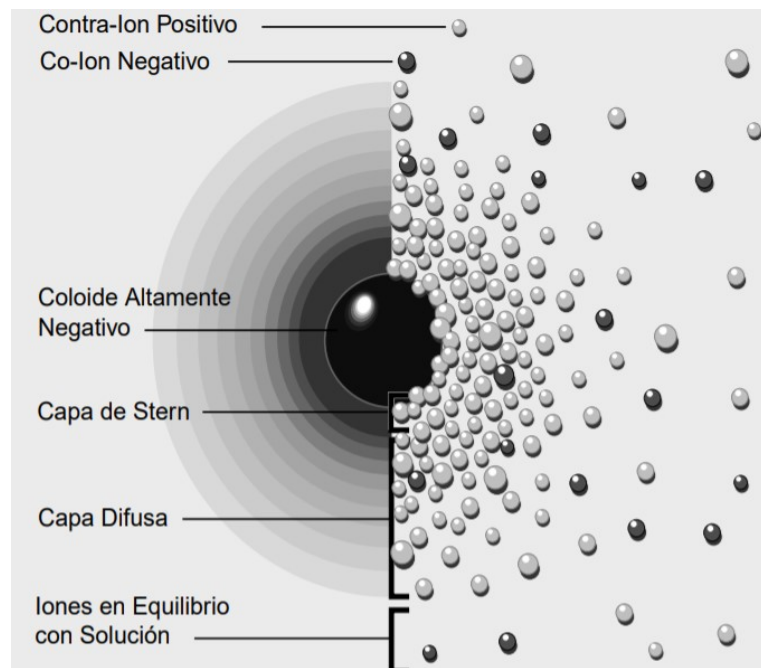


Figura 2.1: Representación doble capa eléctrica  
(Fuente: <http://www.zeta-meter.com/5min.pdf>)

La densidad de carga de la capa Difusa corresponde a la diferencia de concentración de iones positivos y negativos presentes en la solución y será mucho mayor en la vecindad de la partícula, tendiendo a 0 a medida que se aleja de ella.

Según lo anterior, se le denomina doble capa eléctrica a los contraiones de la capa de Stern y de la capa Difusa y su espesor dependerá del tipo y concentración de iones en solución.

### 2.1.3. Potencial Z

De acuerdo a lo anterior, las partículas de mineral suspendidas en la fase acuosa generarán que iones de carga opuesta en la solución sean atraídos a su superficie.

Cuando se produce un movimiento relativo entre una partícula y el líquido, los iones que forman la capa Stern quedan asociados a la superficie del sólido, mientras que los iones de la capa difusa se mueven con el líquido. Esto provoca un plano de corte entre ambas capas (Difusa y Stern), que a su vez genera un potencial eléctrico entre las dos superficies. El potencial Z corresponde al potencial que existe en el plano de deslizamiento entre la superficie cargada y el electrolito, lo cual se representa esquemáticamente en la Figura 2.2.

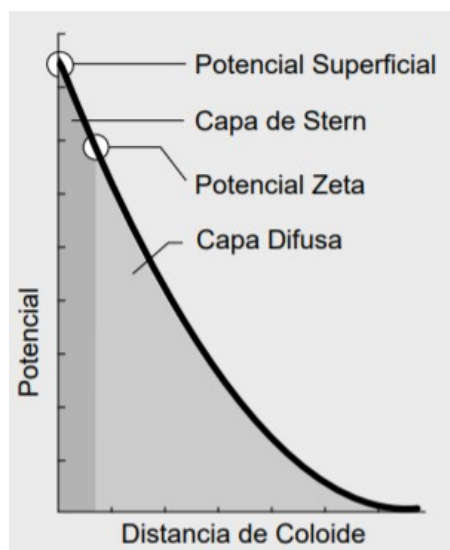


Figura 2.2: Relación entre potencial Zeta y potencial superficial  
(Fuente: <http://www.zeta-meter.com/5min.pdf>)

El punto isoelectrico (IEP) corresponde al valor de pH en el cual el potencial Z es igual a 0. En el caso de los minerales, los iones determinantes de potencial son principalmente  $H^+$  y  $OH^-$ , por lo que el pH de la solución es el principal aspecto que afectará el potencial (Urrutia, 2016).

### 2.1.4. Teoría DLVO

La teoría DLVO, nombre acuñado en honor a los científicos Boris Derjaguin, Lev Landau, Evert Verwey y Theodor Overbeek, explica la tendencia de las partículas coloidales a permanecer separadas o a aglomerarse. Combina las fuerzas de atracción de van der Waals con las de repulsión electrostática, en una curva denominada energía neta de interacción.

Las fuerzas de atracción de van der Waals resultan de tres efectos diferentes: orientación (Keesom), inducción (Debye) y de dispersión (London). Las fuerzas de Keesom corresponden a la energía potencial promedio de la interacción dipolo permanente-dipolo permanente y varía como  $r^{-6}$ , donde  $r$  es la distancia entre los dos dipolos (es decir que sólo son importantes cuando las partículas están prácticamente en contacto). Las fuerzas de Debye corresponden a la fuerza entre una molécula con dipolo permanente y una sin dipolo permanente (formando un dipolo inducido). Por último, las fuerzas de London explican el comportamiento que genera una molécula de momento dipolar fluctuante en sus moléculas vecinas (inducción de momento dipolar).

La curva de energía neta de interacción se obtiene al sustraer las curvas de repulsión y de atracción (ver Figura 2.3), el punto de máxima energía de repulsión corresponde a la barrera energética y su altura indica la estabilidad del sistema.

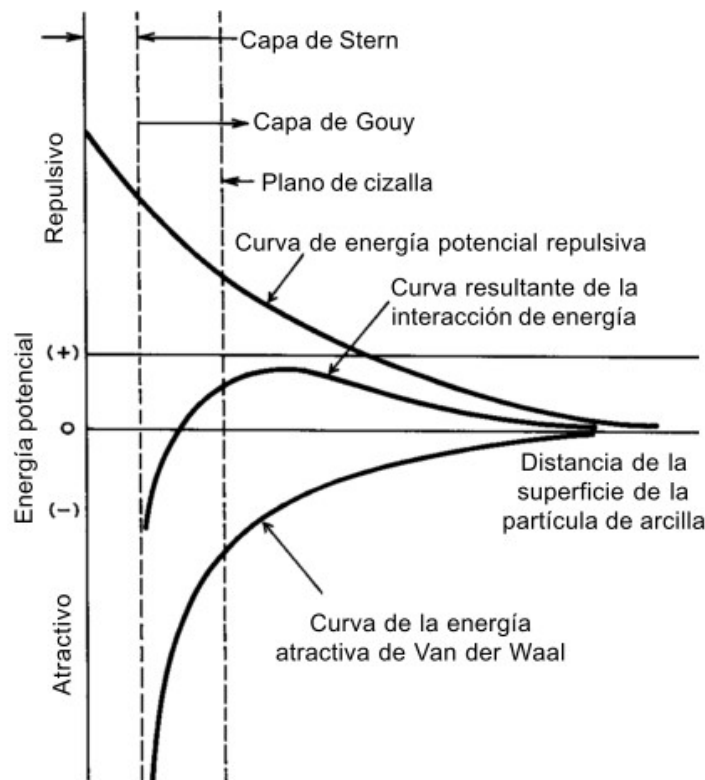


Figura 2.3: Representación gráfica energía neta de interacción  
(Fuente: Barrenechea, 2004)

En términos matemáticos, las fuerzas de atracción de van der Waals ( $F_a$ ) se pueden expresar mediante la relación de la constante de Hamaker ( $A_h$ ), el radio de las partículas ( $a$ ) y la distancia entre la superficie de las partículas primarias ( $H$ ), de la siguiente forma (Zhu, 2014):

$$F_a = \frac{A_h a}{24H^2} \quad (2.1)$$

La constante de Hamaker se calcula a partir de un coeficiente de interacción entre partículas y las densidades de estas, sin involucrar el medio en el que ocurre la interacción.

Por otro lado, la fuerza de repulsión se puede calcular mediante la aproximación descrita por Zhou et al. (2001), la cual considera partículas de radio  $a$  y utiliza la permitividad del vacío ( $\varepsilon_0$ ), la constante dieléctrica del medio ( $\varepsilon$ ), el potencial  $Z$  ( $\zeta$ ), el espesor de la doble capa ( $\kappa$ ) y la distancia entre la superficie de las partículas primarias ( $H$ ):

$$F_R = \frac{2\pi a \varepsilon_0 \varepsilon \kappa \zeta^2 e^{\kappa H}}{1 + e^{-\kappa H}} \quad (2.2)$$

Donde  $\kappa$  se puede obtener a partir de la siguiente ecuación:

$$\kappa^{-1} = \left( \frac{\varepsilon_0 \varepsilon k T}{e^2 \Sigma (n_i z_i^2)} \right)^{1/2} \quad (2.3)$$

Con  $k$  correspondiente a la constante de Boltzman,  $T$  a la temperatura,  $e$  a la carga del electrolito,  $n_i$  a la concentración del ion  $i$  en el medio y  $z_i$  a la valencia del ion  $i$ .

Al analizar las ecuaciones que describen ambas fuerzas (repulsión y atracción), se puede concluir que al aumentar la concentración de iones en solución, la fuerza de atracción se mantendrá relativamente constante, sin embargo afectará la fuerza de repulsión, disminuyéndola. Entonces, existirá una concentración de iones crítica que al ser excedida, causará que las partículas se aproximen espontáneamente.

## 2.2. Sedimentación y floculación

### 2.2.1. Descripción del proceso de sedimentación

El procesamiento de minerales de sulfuros de cobre tiene por objetivo liberar y concentrar los minerales de cobre que se encuentran en forma de sulfuros en la roca. Para ello, las plantas de procesamiento de minerales utilizan las operaciones de molienda, flotación y espesamiento y filtrado de concentrado, las cuales son intensivas en el uso de agua (ver Figura 2.4).

Una vez procesado el mineral, la fracción que no posee valor para la industria (denominado relave), es espesado, transportado y finalmente depositado en tranques para su disposición final. La operación de espesamiento se realiza en general cerca de la planta, para recuperar el agua contenida en el relave, retornarla a proceso y optimizar el uso del espacio en el tranque.

La operación más común en la industria minera para la recuperación de agua desde los relaves y su retorno a proceso es el espesamiento por gravedad, asistido por floculación. Esta



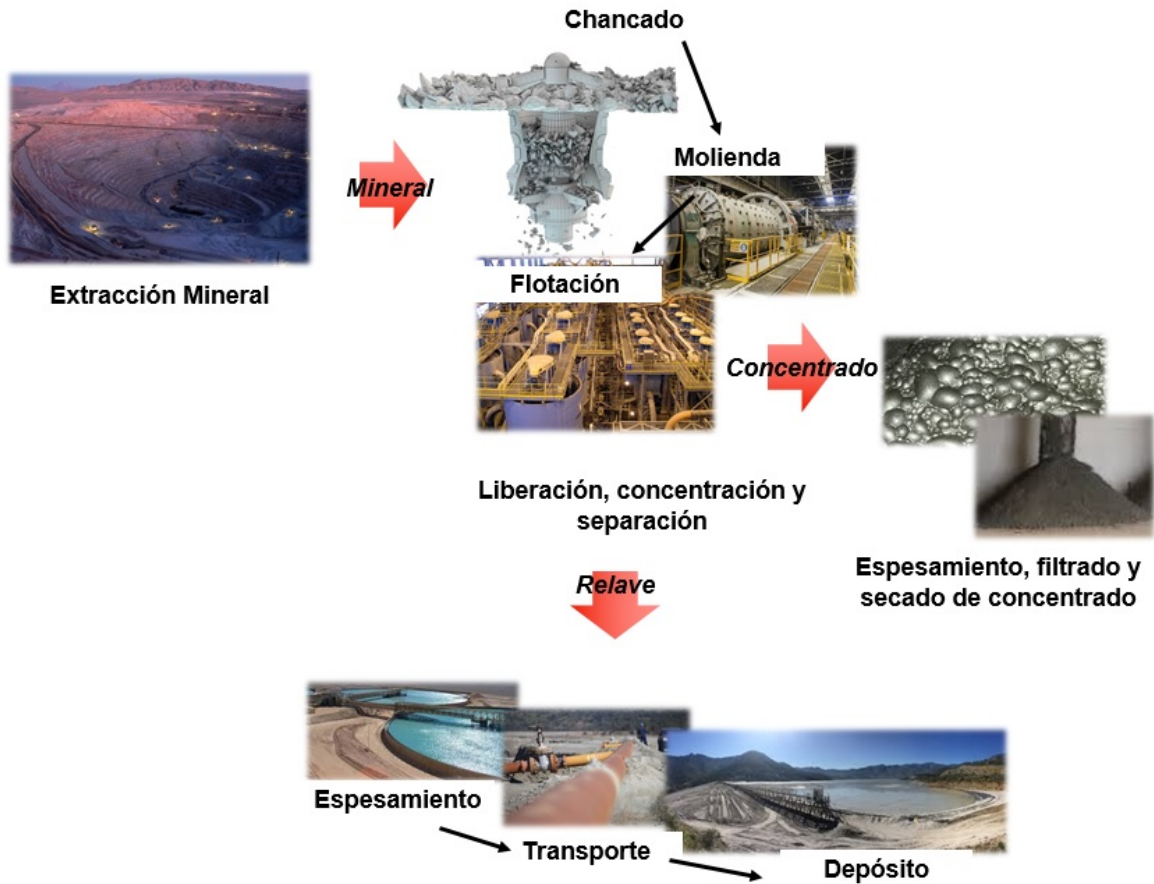


Figura 2.4: Representación gráfica simplificada proceso productivo de concentrado de cobre (Fuente: Elaboración propia)

operación se realiza en espesadores, los cuales cuentan con una alimentación, una descarga superior para la salida del agua recuperada (denominada también overflow) y una descarga inferior (denominada underflow) para la salida de la pulpa espesada.

En un espesador, de la naturaleza de los espesadores de relave, la alimentación del relave se realiza en el *feedwell*, que es un cajón central que cumple la función de:

- Disipar la energía de la alimentación para evitar la rotura mecánica de los agregados y al mismo tiempo favorecer la mezcla con el floculante.
- Mezclar la pulpa con agua con el fin de alcanzar una concentración de sólidos óptima para la floculación.
- Mezclar el floculante con el sólido (para que se produzcan agregados, las partículas deben tener suficiente energía cinética como para sobrepasar la barrera de energía).
- Lograr un tiempo de residencia adecuado para la floculación, evitando la exposición de

los agregados a un tiempo excesivo de cizalle.

- Distribuir el material ya floculado de forma homogénea en el espesador.

Lo anterior, favorece la sedimentación de las partículas por gravedad y permite obtener un líquido claro por rebalse (overflow) y una suspensión concentrada por el fondo (underflow).

En la Figura 2.5 se presenta un esquema de un espesador propuesto por Owen et al. (2009).

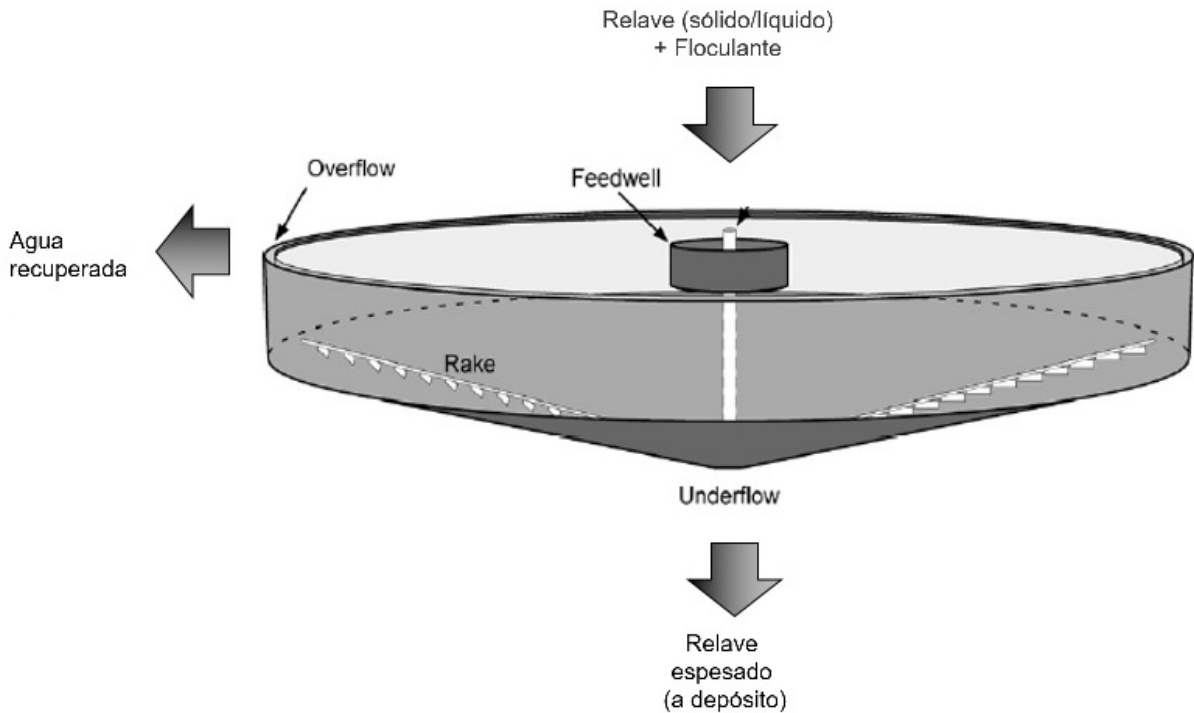


Figura 2.5: Esquema espesador convencional  
(Fuente: Figura de Owen et al., 2009, modificada para esta Tesis)

Existen diferentes diseños de *feedwell* que difieren en diámetro, profundidad e inclusión de deflectores. El objetivo de incorporar ciertos accesorios es mejorar las condiciones hidrodinámicas y de mezcla para favorecer la formación de agregados y así favorecer la recuperación de agua, la calidad del sobrenadante, ciertas características reológicas de la pulpa espesada, entre otros.

### 2.2.2. Floculación

La floculación es un proceso químico mediante el cual se forman agregados de partículas en suspensión para favorecer su decantación a través de la adhesión de dos partículas, ya sea mediante mecanismo químico y/o físico, y su cinética será determinada principalmente por

la frecuencia y eficiencia de colisión entre partículas (Wang et al., 2014, 2015).

La floculación de partículas coloidales se realiza típicamente con poliacrilamidas de alto peso molecular (en la presente Tesis no se hará distinción entre polímero o floculante, sin embargo existen floculantes de otra naturaleza), que pueden diferir en su carga eléctrica (catiónicas, aniónicas o no iónicas), dependiendo del uso que se requiera. En la Figura 2.6 se muestran estructura químicas típicas de poliacrilamidas aniónicas, neutras y catiónicas utilizadas como floculante.

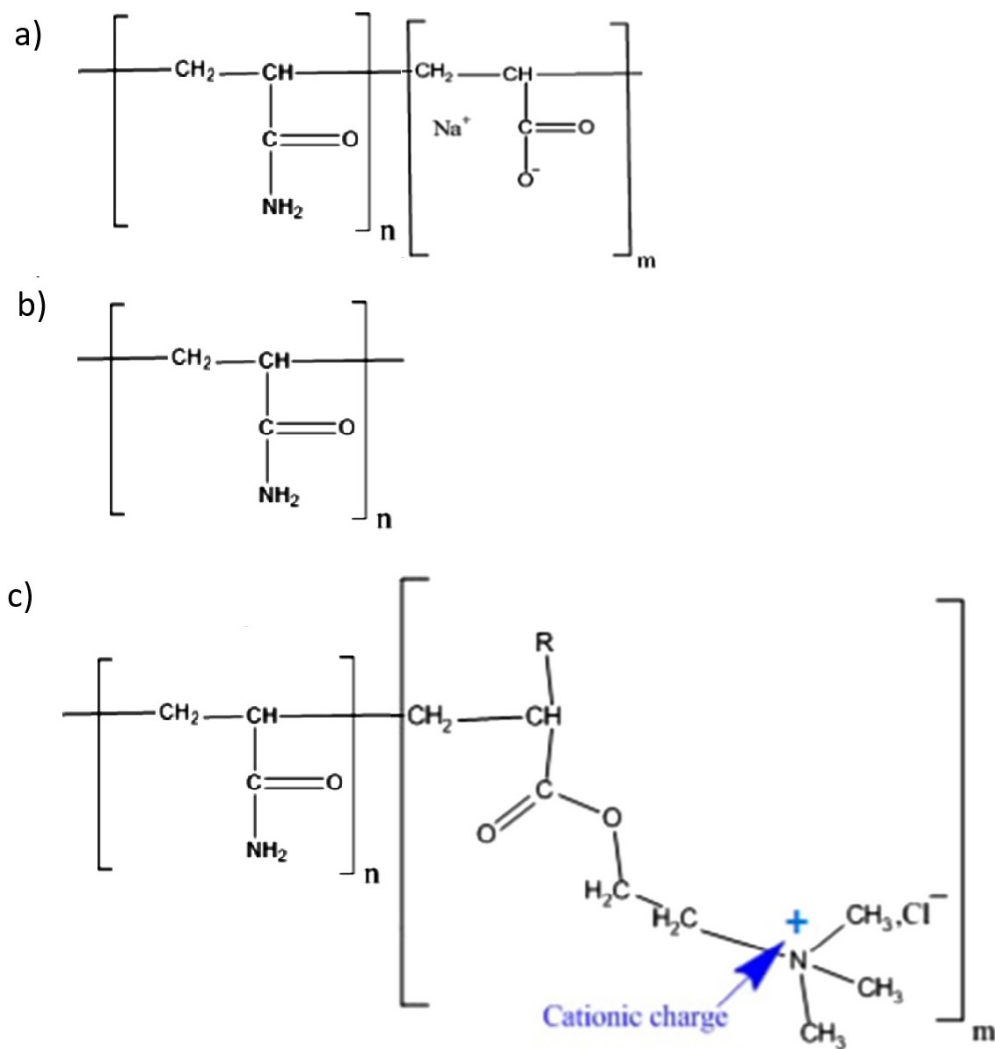


Figura 2.6: Estructura a) poliacrilamida aniónica, b) catiónica y c) no-iónica (Fuente: Figuras de Shaikh et al., 2017, modificadas para esta Tesis)

El mecanismo de floculación puede ocurrir mediante floculación de puente (“polymer bridging”), neutralización de carga, formación de un complejo polímero-partícula-floculante (“polymer-particle surface complex formation and depletion floculation”), o por una combi-

nación de estos procesos (cita textual de Nasser y James, 2006).

La floculación tipo puente se produce mediante la adsorción de una parte del polímero en las partículas individuales dejando extremos libres que puedan entrar en contacto con otras partículas para formar agregados de partículas; este mecanismo requiere que el floculante se adsorba sólo en algunos puntos y que parte de las cadenas del polímero se proyecten hacia la solución para poder asociarse con otras partículas. En consecuencia, una adsorción extrema sobre las partículas, podría saturarlas y re-suspenderlas (Figura 2.7).

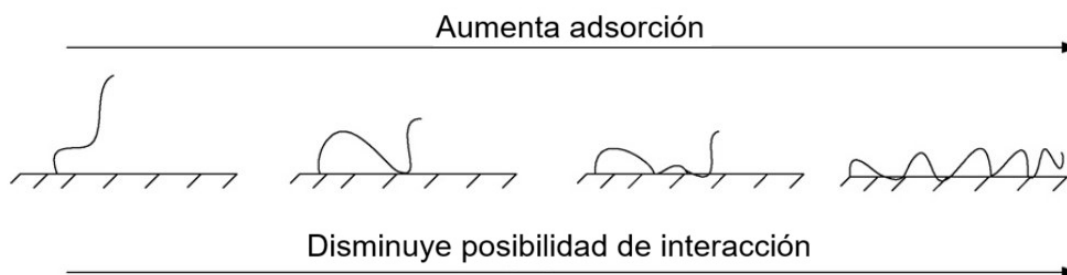


Figura 2.7: Conformación del polímero al adsorberse en una partícula (Fuente: Figura de Nasser y James, 2006, texto modificado para esta Tesis)

El modo de adsorción inicial del polímero depende de la carga del polímero y de la partícula. Si las cargas polímero/partícula son opuestas, la adsorción será por interacción electrostática, de lo contrario, por reacciones físico-químicas. En el caso de las poliacrilamidas no iónicas el mecanismo típico es a través enlace de hidrógeno entre los átomos de oxígeno asociados con los iones metálicos hidratados que se encuentran en la superficie de la partícula y los átomos de hidrógeno del grupo amida del polímero. Los floculantes aniónicos en suspensiones con partículas de carga negativa también presentan el mecanismo de adsorción antes descrito (Cytec, 2002).

El mecanismo de neutralización de carga se produce al utilizar un polímero de carga contraria al de las partículas en suspensión. Para esto, típicamente se utilizan polímeros catiónicos (las partículas de mineral típicamente tienen carga negativa) con una alta densidad de carga, los cuales inicialmente se adsorben en la superficie de la partícula mediante atracción electrostática. Si la densidad de carga en el polímero es mucho más elevada que la de la superficie de la partícula, el polímero neutralizará la carga negativa (en el área activa) y aun así quedará con un exceso de carga iónica sin neutralizar, dando como resultado "parches" cargados positivamente y rodeados de carga negativa. Estos parches posteriormente podrán producir la agregación por atracción electrostática de otras áreas cargadas negativamente en otras partículas.

## 2.3. Factores que afectan el proceso de floculación

Existen varios factores que afectan el proceso de floculación y por ende la operación de sedimentación, los principales pueden ser resumidos en tres grupos:

- Factores mecánicos: hidrodinámica de mezcla del floculante con la pulpa.
- Factores físicos: densidad de sólido y distribución de tamaño de las partículas primarias, concentración de las partículas primarias en la suspensión, viscosidad del líquido y temperatura.
- Factores químicos: composición mineralógica del sólido, concentración de especies disueltas en la fase acuosa, valencia de los cationes en el electrolito y pH.

### 2.3.1. Condiciones hidrodinámicas

De acuerdo a Gregory (1988), cuando un polímero es agregado a una suspensión estable, en una cantidad suficiente para promover su desestabilización, ocurren los siguientes procesos:

- a) Mezcla del polímero con las partículas.
- b) Adsorción de las cadenas del polímero en las partículas.
- c) Re-arreglo del polímero en las partículas.
- d) Colisiones entre partículas que adsorbieron el polímero para formar agregados, ya sea formando puentes o por efectos de carga.
- e) Ruptura de los agregados.

Estos procesos son mostrados en la Figura 2.8 en la que se esquematiza a las partículas primarias como círculos y al floculante como cadenas que se adhieren a ellas.

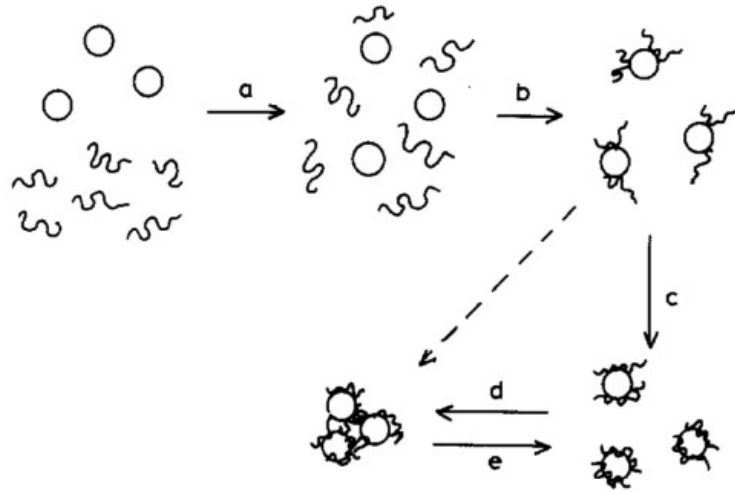


Figura 2.8: Representación esquemática mostrando el proceso de floculación-ruptura (Fuente: Gregory, 1988)

Gregory (1988) considera que el proceso está limitado por transporte; bajo esas condiciones la tasa de adsorción del polímero en las partículas dependerá de la tasa de contacto entre ambos materiales y de los sitios activos de las partículas. Para describir el número de encuentros entre el polímero y las partículas en una unidad de volumen por unidad de tiempo, el autor propone la siguiente expresión:

$$J_{12} = k_{12}N_1N_2 \quad (2.4)$$

Donde  $N_1$  y  $N_2$  corresponden a la cantidad inicial de partículas y polímero respectivamente y  $k_{12}$  es una constante.

Al suponer que las partículas y el polímero tienen forma de esferas y considerando que el mecanismo de floculación es ortocinético, se puede utilizar la ecuación de Smoluchowsky (ecuación que describe la tasa de cambio de la concentración de partículas de un tamaño como el resultado de la floculación de partículas de tamaños más pequeños y a la pérdida por floculación con partículas de otros tamaños) para el cálculo de la constante de velocidad, dando como resultado la siguiente expresión (Gregory, 1988):

$$k_{12} = \frac{4}{3}G(a_1 + a_2)^3 \quad (2.5)$$

Donde  $a_1$  y  $a_2$  son el radio de las partículas y de las moléculas de polímero respectivamente y  $G$  es el gradiente de velocidad (o “shear rate”), que tiene unidades de 1/s.

Similar a los ensayos mostrados anteriormente, Zhu et al. (2016) realizaron ensayos con caolinita en una celda de Couette a diferentes  $G$  y obtuvieron curvas de tamaño promedio de agregados en el tiempo, parte de sus resultados se muestran en la Figura 2.9 ( $G \sim 10$  1/s).

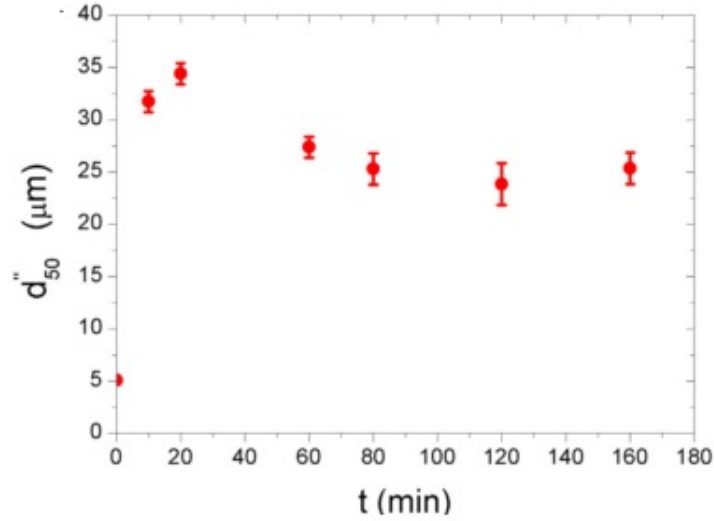


Figura 2.9: Evolución del tamaño de floculo promedio en el tiempo para un  $G \sim 10$  1/s (Fuente: Zhu et al., 2016)

Gracias a sus ensayos demostraron que, en general, cuando la floculación comienza el tamaño de los agregados aumenta hasta un valor máximo (dependiente del  $G$  aplicado), desde el cual disminuyó a medida que transcurrió el ensayo.

El cálculo del gradiente de velocidad promedio  $G$  (1/s) en un flujo turbulento (como el de los experimentos mostrados anteriormente) puede ser estimado en base a la viscosidad cinemática del fluido  $\nu$  ( $\text{m}^2/\text{s}$ ) y la tasa de disipación de energía por unidad de masa  $\varepsilon$  ( $\text{m}^2/\text{s}^3$ ) de acuerdo a:

$$G = \left( \frac{\varepsilon}{\nu} \right)^{1/2} \quad (2.6)$$

Donde el valor de  $\varepsilon$ , en un estanque agitado, puede ser calculado utilizando la relación entre el número de potencia  $N_p$ , diámetro  $D$  (cm) y velocidad del agitador  $N$  (1/min), y el volumen del reactor  $V$  ( $\text{cm}^3$ ) (Spicer et al., 1996):

$$\varepsilon = \frac{N_p N^3 D^5}{V} \quad (2.7)$$

La turbulencia dentro de un estanque agitado es heterogénea, por lo que el valor de  $G$  utilizado como promedio no permite caracterizar los gradientes de energía locales, sin embargo, provee una buena aproximación para la comparación de procesos de floculación en estanques agitados.

Existen varias publicaciones en las que se estudia el efecto de la hidrodinámica en la floculación y sedimentación. En algunas de ellas se ha demostrado que a gradientes de velocidad bajos existe un contacto limitado entre el floculante y las partículas –ya sea por difusión y

distribución del floculante en el medio, como por una baja tasa de colisiones— que da como resultado agregados de baja velocidad de sedimentación. Por otro lado, un gradiente de velocidad muy alto puede romper los agregados, generando también efectos negativos en la velocidad de sedimentación.

Por ejemplo, Spicer et al. (1996) estudiaron la evolución del largo máximo promedio de agregados de poliestireno formados bajo diferentes gradientes de velocidad promedio (15, 25 y 50 1/s). Su estudio permitió observar cómo a medida que los agregados aumentaban de tamaño, el cizalle provocado por el agitador fragmentaba los agregados y se hacía más relevante que la formación de agregados, llegando a un estado estacionario cuyo tiempo y valor alcanzado dependía de la magnitud del gradiente de velocidad aplicado (Figura 2.10).

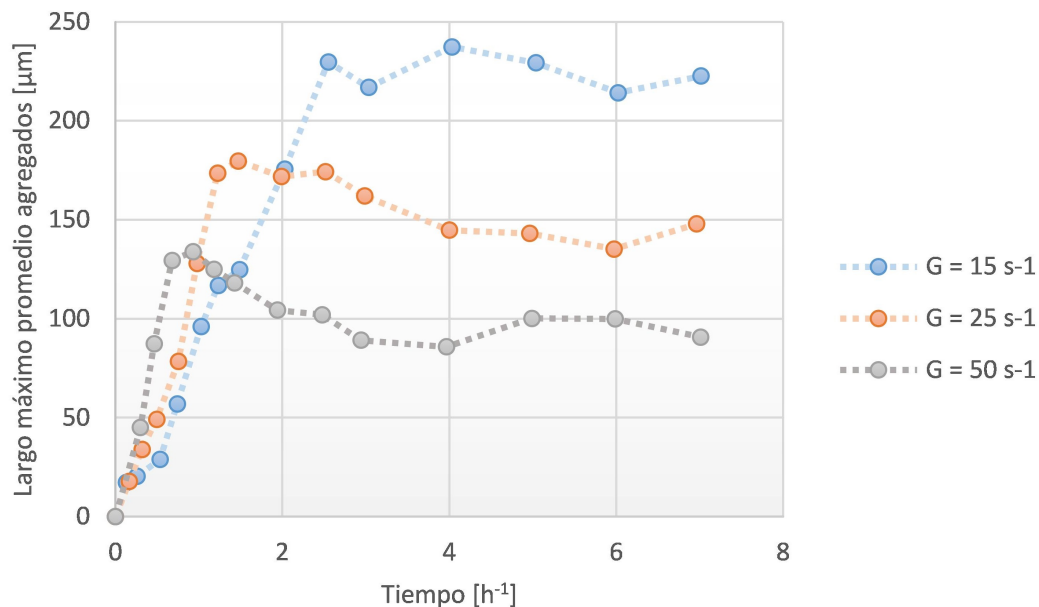


Figura 2.10: Evolución del largo máximo promedio de agregados de poliestireno floculados a diferentes gradientes de velocidad promedio. Ensayos realizados con un agitador tipo fluid foil y partículas de poliestireno de  $0,87 \mu\text{m}$  (Fuente: Elaboración propia con datos de Spicer et al., 1996)

Estos autores estudiaron la dimensión fractal de los agregados (relación de su geometría en dos dimensiones) bajo las diferentes condiciones de mezcla mencionadas, concluyendo que sólo el tiempo al cual se llegaba al estado estacionario cambiaba, no así el valor de dimensión fractal en estado estacionario, concluyendo que era independiente del  $G$  aplicado.

McFarlane et al. (2005) estudiaron el efecto del cizalle en el comportamiento de la velocidad de sedimentación de caolinita de 99 % pureza, utilizando diversos tipos de floculantes. Los ensayos fueron realizados en un reactor agitado con un agitador tipo marino (también llamado propulsor). En su estudio encontraron que la velocidad de sedimentación tenía una dependencia importante con la intensidad de agitación, mostrando un máximo de velocidad



a valores cercanos a 300 rpm (ver Figura 2.11, izquierda).

Posteriormente, Addai-Mensah et al. (2007) estudiaron el mismo efecto en una celda de Couette. Los resultados fueron similares a los de McFarlane, encontraron condiciones óptimas de cizalle a las cuales menores o mayores tasas de deformación aplicadas producían agregados de menor velocidad de sedimentación. Esta vez los ensayos fueron caracterizados con el gradiente de velocidad promedio ( $G$ ) en vez de con la velocidad de agitación, este parámetro se analizará más adelante (ver Figura 2.11, derecha).

Los resultados de ambos autores se muestran en la Figura 2.11. En ella se exponen los resultados de velocidad de sedimentación inicial en función del grado de agitación aplicado en ambos tipos de experimentos, poniendo en evidencia que las mayores velocidades de sedimentación ocurren a una tasa de deformación óptima y única.

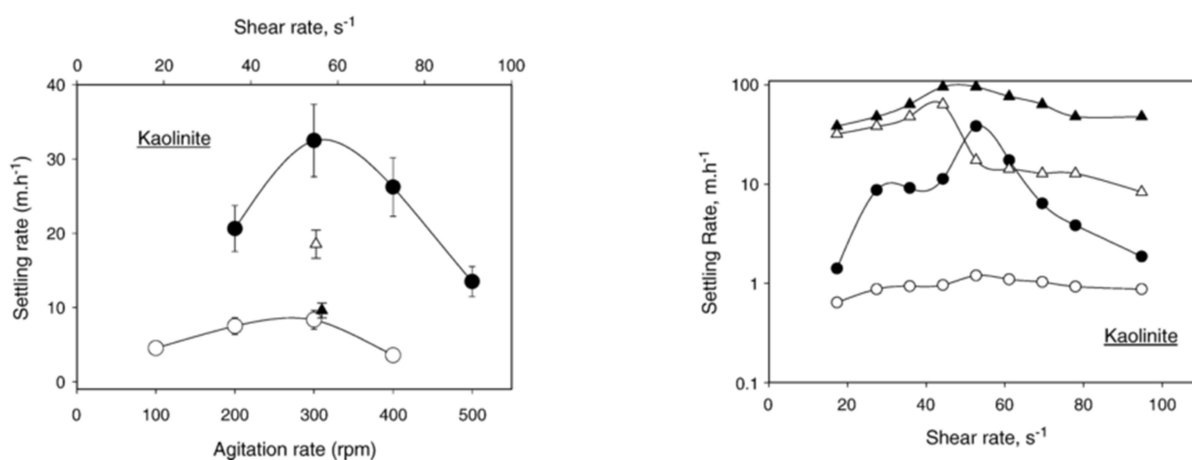


Figura 2.11: Velocidad de sedimentación inicial para caolinita (99% de pureza) en función del grado de agitación (izq.) y la tasa de deformación (der.), utilizando PAM A (●), PAM S (▲), PAM N (○) y PEO (△) a 250 g/t polímero/sólido (Fuente: McFarlane et al., 2005; Addai-Mensah et al., 2007)

Estos autores, al analizar la consolidación del lodo pasadas 24 horas de sedimentación, no encontraron diferencias que se pudieran aludir a las diferentes tasas de agitación aplicadas.

En general, la literatura es consistente respecto a la formación de agregados, promoviendo la teoría de Gregory (1988) que indica que existe un balance entre la formación de agregados y su destrucción.

### 2.3.2. Floculación en presencia de caolinita

La caolinita pertenece al grupo de los filosilicatos. Los minerales pertenecientes a esta clasificación tienen un hábito hojoso o escamoso y una dirección de exfoliación dominante. Por lo general son blandos, de peso específico relativamente bajo y sus laminillas de exfoliación pueden ser flexibles e incluso elásticas, cualidades que se deben al predominio de la hoja de silicio-oxígeno de extensión indefinida.

Dicha estructura (denominada “hoja de siloxano”) muestra como tres de cada cuatro oxígenos de cada tetraedro  $\text{SiO}_4$  están compartidos con los tetraedros vecinos, resultando en una relación Si:O de 2:5. De esta manera se ordenan en un plano con todos los vértices no compartidos orientados en la misma dirección, dando como resultado una capa con anillos de seis tetraedros (ver Figura 2.12).

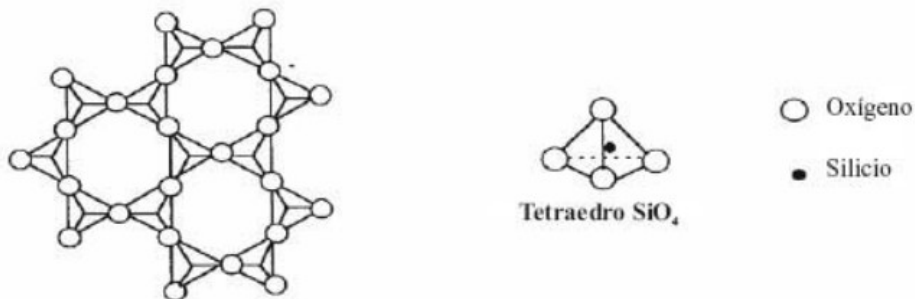


Figura 2.12: Representación esquemática de una capa tetraédrica  
(Fuente: Picasso y Sun, 2008)

Los tetraedros comparten su vértice superior con un octaedro de coordinación. Los octaedros tienen su base cuadrada y sus lados triángulos equiláteros iguales. En el caso de la caolinita, la capa octaédrica está constituida por hojas similares de iones hidroxilo, coordinados por iones de aluminio en la estructura de la gibbsita  $\text{Al}_2(\text{OH})_6$  (ver Figura 2.13).

Estas capas de tetraedros y octaedros se acoplan formando láminas que al repetirse conforman la estructura cristalina. Las hojas siloxanas se denominan “T”, dado que su coordinación es tetraédrica, y las hojas de gibbsita “O”, dado que su coordinación es octaédrica. La unión entre ambas puede generar una hoja tipo T-O o una hoja tipo T-O-T, clasificando a las arcillas como 1:1 y 2:1. La caolinita tiene una estructura del tipo 1:1, dado que tiene una capa tetraédrica unida a una octaédrica, tal como se observa en la Figura 2.14.

Las placas de caolinita no son continuas, cuando las láminas de caolinita se rompen se forman los bordes, los cuales corresponden al 14-36 % de su superficie total (Lee et al., 1991; Taylor et al., 2002; Zbik y Smart, 1998). Dichos bordes pueden exponer grupos de aluminol ( $\text{Al-OH}$ ) o de silanol ( $\text{Si-OH}$ ), que son capaces de neutralizar su carga al disociar moléculas de

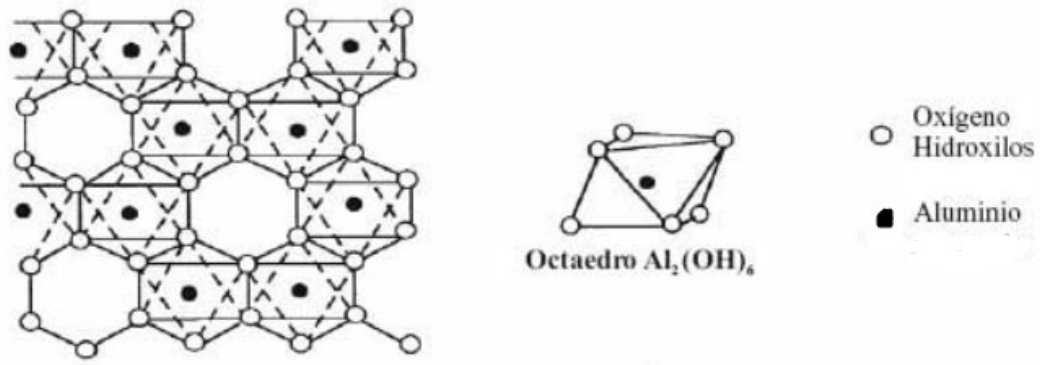


Figura 2.13: Representación esquemática de una capa octaédrica  
(Fuente: Picasso y Sun, 2008)

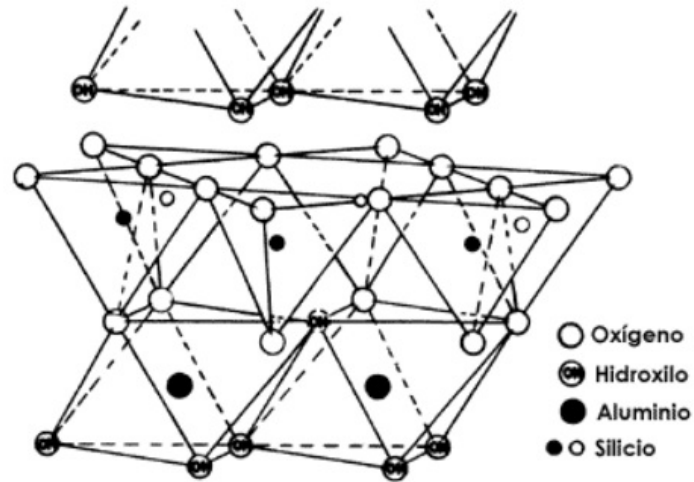


Figura 2.14: Estructura de la caolinita, lámina T-O  
(Fuente: <http://www.bibliotecadigital.ilce.edu.mx>)

agua para producir sitios de hidróxido de metal (M-OH). Debido a esto el borde, a diferencia de la superficie basal (o caras), tienen cargas dependientes del pH (Figura 2.15), mientras que la base de siloxano posee una carga permanente y negativa como resultado de la sustitución isomorfa de los grupos  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$ .

La diferencia en las características de la superficie de las caras y bordes de las arcillas genera una de las propiedades más importantes de la caolinita, su distribución de carga anisotrópica.

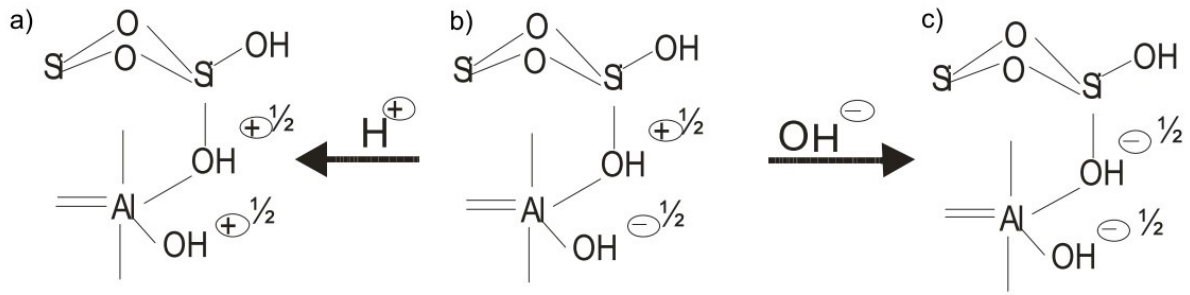


Figura 2.15: Carga característica de los bordes de caolinita bajo condiciones (a) ácidas, (b) neutras y (c) básicas  
(Fuente: Chukwudi, 2008)

La carga superficial de las partículas –que después impactará en su comportamiento en el proceso de floculación, en la selección del o los compuestos químicos a utilizar y en la cantidad de agua que se podrá recuperar, entre otros– generalmente se estima a través de la medición del potencial Z. Sin embargo, dada las características anisotrópicas de la carga de las arcillas, los resultados de las mediciones de potencial Z deben ser utilizados con precaución dado que en este caso corresponderán a un potencial promedio y no necesariamente tendrá relación con la carga a la cual se encuentren sus caras y bordes.

McFarlane et al. (2006) determinaron el potencial Z de partículas de caolinita (99 % de pureza) utilizando una suspensión al 8 % en peso. Las mediciones fueron mediante movilidad dinámica (electroforesis, mide la velocidad de desplazamiento de las partículas al someter la suspensión a un campo eléctrico) con un AcoustoSizer (Coloidal Dynamics Inc., Australia). La técnica utilizada consideró el uso de una solución dispersante de  $\text{KNO}_3$   $10^{-2}$  M, dado que las partículas de arcilla exhiben una conductancia en su superficie anómala a baja concentración de iones. Los resultados indicaron un potencial Z negativo bajo todo el pH y medios estudiados (no se logró encontrar el punto isoeléctrico o IEP), sin embargo, los grupos silanol y aluminol (presentes en los bordes) mostraron una influencia importante en el potencial Z, indicado por los valores más negativos a valores de pH más altos (Figura 2.16).

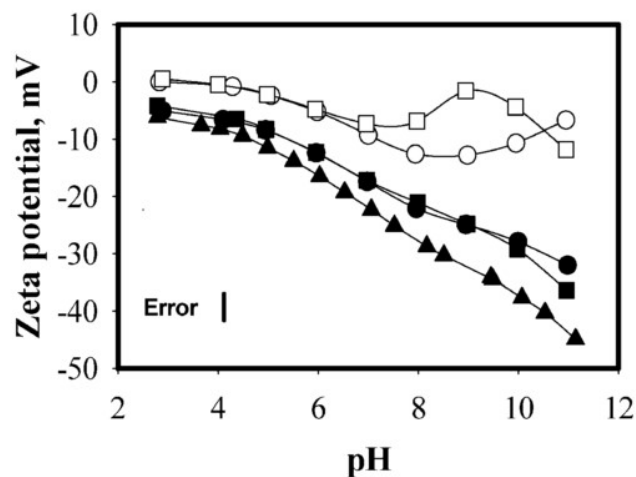


Figura 2.16: Potencial Z en presencia de iones  $10^{-2}$  ( $\text{KNO}_3$ ) ( $\blacktriangle$ ),  $10^{-3}$  M  $\text{Mn}^{2+}$  ( $\blacksquare$ ),  $10^{-2}$  M  $\text{Mn}^{2+}$  ( $\square$ ),  $10^{-3}$  M  $\text{Ca}^{2+}$  ( $\bullet$ ) y  $10^{-2}$  M  $\text{Ca}^{2+}$  ( $\circ$ ) en suspensiones de caolinita 99 % pureza (Fuente: McFarlane et al., 2006)

Ndlovu et al. (2014) realizaron ensayos similares con caolinita 5 % en peso en una solución 0,01 M de NaCl, utilizando un analizador ZetaProbe cuya técnica es por electroforesis. Las curvas obtenidos por estos autores fueron relativamente diferentes a las obtenidas por McFarlane et al. (2006) (ver Figura 2.17), de todas formas el potencial Z fue negativo en todo el pH estudiado y tampoco se logró obtener un IEP claro, indicando que el comportamiento de un mismo material dependerá de su origen, formación y procesamiento.

Adicionalmente, McFarlane et al. (2006) observaron que los iones de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$  provocaron una disminución de la magnitud del potencial Z. En el caso de los ensayos con una concentración  $10^{-2}$  M de  $\text{Ca}^{2+}$ , se observa que a pH 9 la magnitud del potencial Z disminuye, lo cual podría explicarse por la adsorción de especies hidrolizadas de  $\text{Ca}^{2+}$  (e.g.  $\text{CaOH}^+$  y por nucleación en la superficie de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (Mpofu et al., 2003), pero este es un tema que se tocará más adelante, en la sección correspondiente.

Para caracterizar la carga de las partículas de algunas arcillas dentro de las que se encuentra la caolinita, Ndlovu et al. (2014) complementa la información de potencial Z con mediciones de titulación potenciométrica utilizando la técnica de Mular Roberts.

La técnica de Mular-Roberts permite determinar el punto cero de carga (PZC). Se basa en la compresión de la doble capa eléctrica que se genera al aumentar la concentración de iones en la solución. Al comprimir la doble capa la pendiente del potencial con respecto a la distancia aumenta y el potencial superficial tiende a disminuir, para contrarrestar esta disminución se adsorbe una mayor cantidad de iones determinantes de potencial en la superficie, produciéndose un cambio en el pH de la solución.

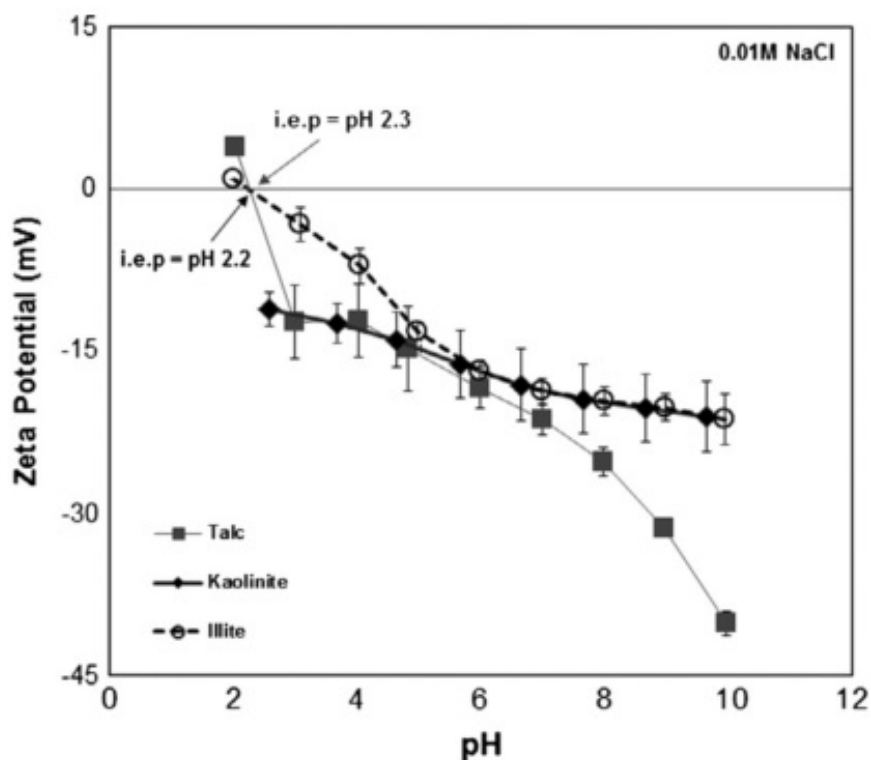


Figura 2.17: Curvas potencial Z por electroforesis para talco, caolinita e illita (Fuente: Ndlovu et al., 2014)

Entonces, el PZC de las partículas corresponde al pH al cual la carga en la superficie de las partículas es cero, lo cual, en el caso de las arcillas, corresponde al pH al cual la carga positiva en un plano basal balancea la carga negativa del otro plano de la partícula (para partículas de carga homogénea, bajo el pH del PZC se esperaría una carga negativa total y sobre el pH del PZC una carga positiva).

Los resultados de Ndlovu et al. (2014) se muestran en la Figura 2.18, en la cual se observa un PZC de la arcilla de 3,1.

Sólo como ejemplo de uso del PZC y del IEP. Considerando el IEP citado por Ndlovu et al., (2014) de 3,5 (que fue adquirido de su consulta bibliográfica) y el PZC de 3,1 determinado en su estudio, se infiere que –en este caso– aunque las caras llevaban una carga negativa, dicha carga podría ser leve. Si los resultados de IEP hubiesen sido muy diferentes a los de PZC (como los de talco e illita reportados por el autor mencionando), la explicación sería dada por caras con carga altamente negativa.

En consecuencia, la comparación del IEP con el PZC entrega una indicación del grado de anisotropía de la arcilla. Cualquier otro material isotrópicamente cargado, presentaría valores idénticos al ser comparados su IEP con el PZC.

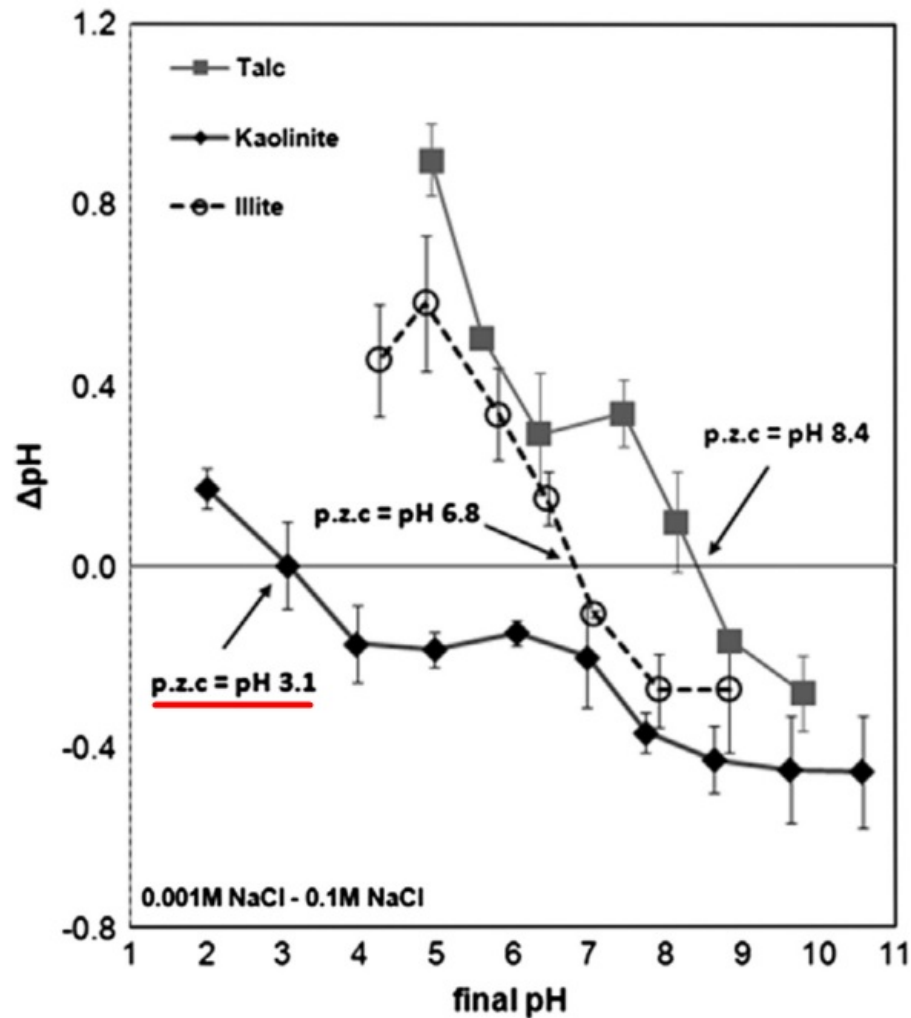


Figura 2.18: Curvas de titulación potenciométrica para talco, caolinita e illita (Fuente: Ndlovu et al., 2014)

En general, la floculación de arcillas tiene su complejidad en que éstas son granos finos (de tamaño coloidal), no presentan una forma simétrica y tiene una estructura inusual de la doble capa eléctrica (tal como se presentó en el acápite anterior). Los cristales de arcilla, al poseer una estructura planar, exponen dos frentes cristalográficos diferentes: cara y bordes.

La asociación de partículas de arcilla mediante floculación puede ocurrir de tres maneras: cara-cara, con lo cual se obtiene agregados de mayor espesor que el original, cara-borde y borde-borde, lo cual da como resultado agregados de mayor volumen (van Olphen, 1964); la formación de cada tipo de unión dependerá del balance de la interacción electrostática entre los planos de las partículas adyacentes y dará como resultado un comportamiento en sedimentación particular. Estas asociaciones resultan del balance entre las fuerzas de atracción de van der Waals y las fuerzas electrostáticas que existen en la doble capa eléctrica de

la superficie de la arcilla, las cuales pueden ser de atracción o repulsión dependiendo de la carga de su superficie. Las uniones cara-borde son promovidas por la carga opuesta de ambas superficies, lo cual podría evitarse mediante la adsorción de ciertos iones en la superficie de los bordes.

Zhang et al. (2015), realizaron ensayos de flotación ( $\text{pH} = 9,5$ ) con una mezcla de mineral de cobre-oro y caolinita/cuarzo en agua de baja fuerza iónica (agua de grifo) y de mar (fuerza iónica =  $0,6076 \text{ M}$ ), donde obtuvieron espuma y relave que fueron analizadas mediante la técnica Cryo-SEM. De acuerdo a los autores, la caolinita se presentó con caras y bordes negativos producto del  $\text{pH}$  al cual fueron realizados los ensayos (ver Figura 2.19).

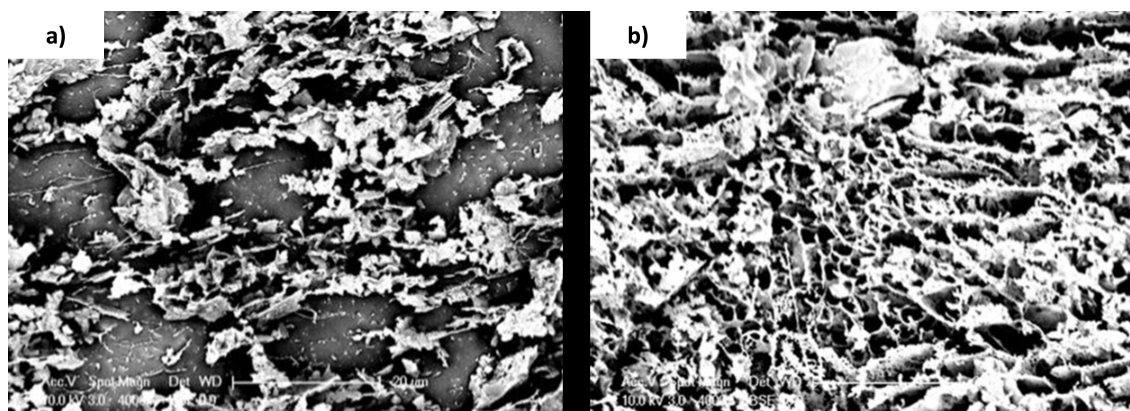


Figura 2.19: Imágenes Cryo-SEM de relave obtenido de flotación de mineral con 15 % caolinita a 400 x en a) agua del grifo y b) agua de mar (Fuente: Zhang et al., 2015)

En el relave obtenido en ensayos de flotación con agua de grifo, observaron grupos no contactados entre ellos de cadenas alargadas de asociaciones borde-borde principalmente (Figura 2.19a). En este tipo de medio –de baja fuerza iónica– no se espera una gran cantidad de asociaciones cara-cara, debido a las fuerzas de repulsión existentes entre las caras de caolinita.

En el caso de los ensayos con agua de mar, las imágenes (Figura 2.19b) mostraron una red de asociaciones de los tres tipos, provocando una estructura con alta porosidad. Probablemente, la disminución del ancho de la doble capa favoreció las fuerzas de atracción de van der Waals, promoviendo los tres tipos de asociaciones.

Los mismos autores (Zhang et al., 2015) realizaron ensayos de sedimentación de caolinita pura en agua del grifo y de mar (a una concentración de sólidos de 4,5 %), donde obtuvieron un nivel de lodo al sedimentar en agua de mar mayor que al realizar el mismo proceso en agua del grifo (Figura 2.20). Las imágenes mostradas anteriormente, indicaron que los agregados en agua del grifo no estaban unidos entre sí, mientras que en agua de mar sí. Una red de conexiones con menor densidad, como la observada en agua de mar, provocó un proceso de sedimentación más lento producto de la mayor interacción entre las partículas vecinas.



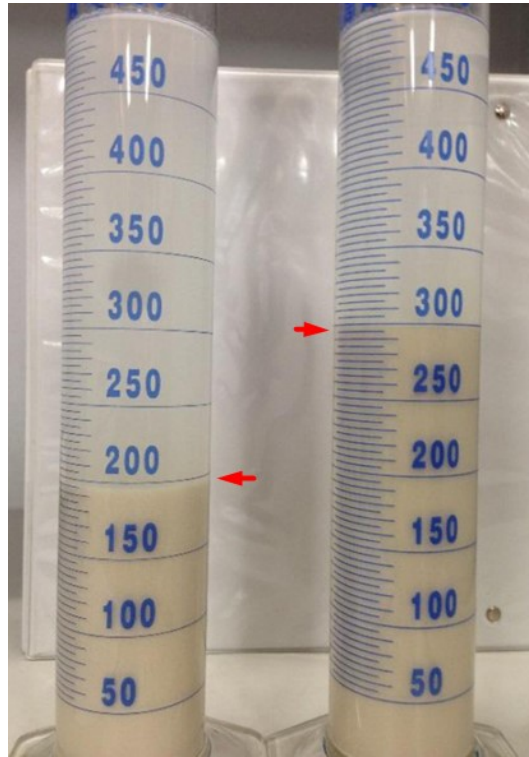


Figura 2.20: Sedimento de suspensiones de caolinita (4,5 % peso; pH 9,5) después de 20 min de sedimentación en agua del grifo (izquierda) agua de mar (derecha)  
(Fuente: (Zhang et al., 2015))

El floculante más común utilizado en la sedimentación de caolinita es la poliacrilamida aniónica y en este caso el mecanismo de floculación tipo puente es el más relevante (Nasser y James, 2006; Kim y Palomino, 2009). El uso de floculantes aniónicos de alto peso molecular en partículas de carga negativa, tiene su ventaja en que la repulsión entre las partículas y el floculante evita una adsorción excesiva del polímero (ver Figura 2.7). El uso de poliacrilamidas iónicas en la floculación de caolinita provoca agregados de estructura abierta y alargada.

De acuerdo a Nabzar et al. (1984) y a Lee et al. (1991), la adsorción de la poliacrilamida sobre la caolinita se produce principalmente en la superficie del borde de la caolinita. Michaels y Morelo (1955), indicaron que a un pH bajo, los aluminos del borde de las partículas de caolinita están protonados (ver Figura 2.15), por lo que se espera que el grupo amida del polímero actúe con el grupo silanol a través de un enlace de hidrógeno como se muestra en la Figura 2.21.

De acuerdo a Nabzar et al. (1984) el polímero también puede reaccionar con los grupos aluminol, pero a pH más alto, formando puentes de hidrógeno de acuerdo al esquema de la Figura 2.22.

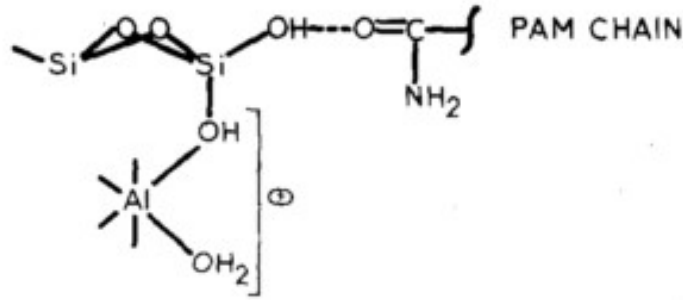


Figura 2.21: Interacción del polímero con un grupo silanol de la superficie del borde de la caolinita a pH bajo  
(Fuente: Nabzar et al., 1984)

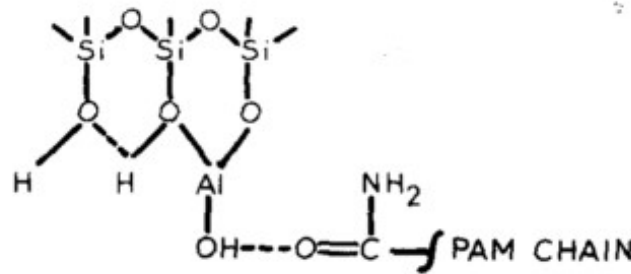


Figura 2.22: Interacción del polímero con un grupo aluminol de la superficie del borde de la caolinita a pH alto  
(Fuente: Nabzar et al., 1984)

### 2.3.3. Efecto de la salinidad en las partículas

Para analizar el efecto de la adición de sales en las partículas, es necesario volver a la ecuación de fuerza de atracción mostrada anteriormente. Al analizarla, se obtiene que si sólo la valencia del catión ( $Z$ ) o la concentración del electrolito ( $n$ ) aumentan, el espesor de la doble capa eléctrica ( $1/k$ ) disminuirá. Esto disminuirá la fuerza de repulsión y el máximo de la curva de interacción de energía (Figura 2.3) disminuirá, favoreciendo la unión entre partículas.

Mietta et al. (2009), basados en la publicación de Tombácz y Szekeres (2006), presentaron un esquema de los modos en los que se forman los agregados en función de la fuerza iónica del sistema y el pH de la suspensión. La fuerza iónica ( $I$ ) corresponde a la sumatoria de la concentración molar de cada tipo de ion ( $c_i$ ), multiplicada por el cuadrado de su valencia ( $Z_i$ ).

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i Z_i^2 \quad (2.8)$$

El esquema generado por Mietta et al. (2009) se muestra en la Figura 2.23.

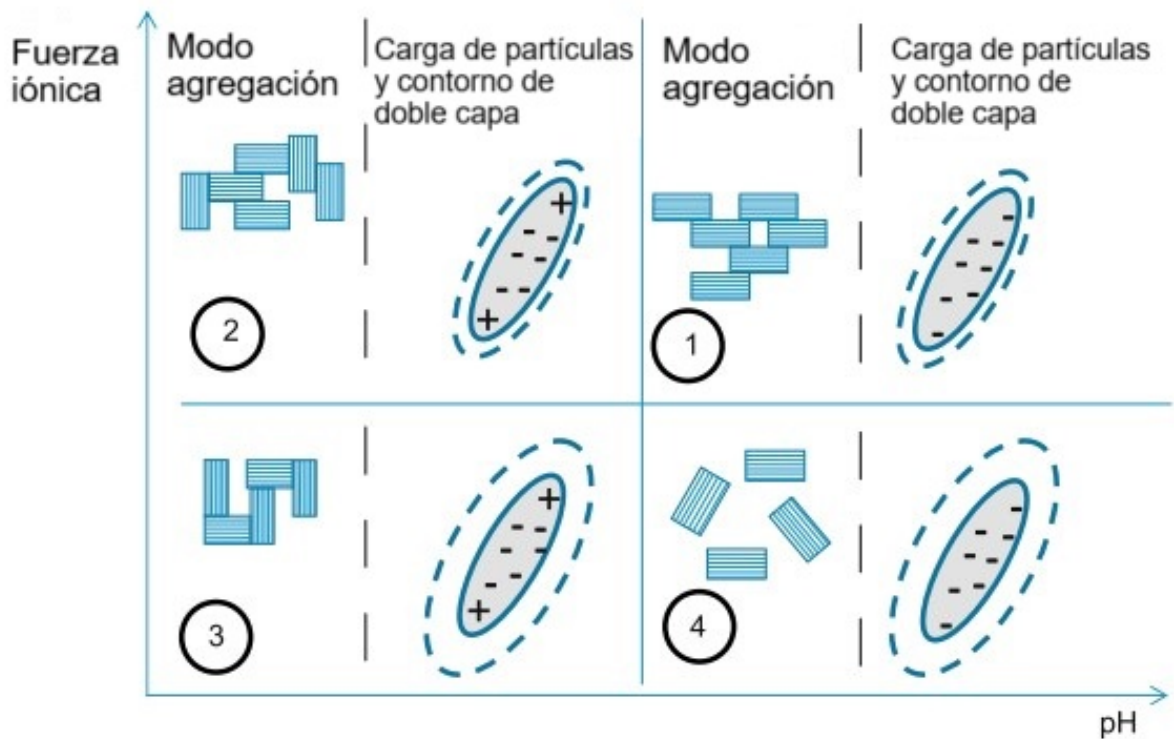


Figura 2.23: Esquema de los modos de agregación preferentes, las líneas discontinuas representan el contorno de la doble capa eléctrica (Fuente: Mietta et al., 2009)

La adición de sales puede afectar la carga superficial de las partículas mediante (1) la acción de iones que reaccionan con otros iones presentes en la superficie de las partículas, pudiendo cambiar el signo del potencial Z, o (2) con iones que no reaccionan pero que disminuyen el ancho de la doble capa eléctrica de las partículas. En ambos casos se favorecería la floculación si el cambio de potencial tiende a uno más pequeño y/o por la disminución del ancho de la doble capa eléctrica.

Tal como se vio anteriormente, las variaciones en el pH afectarán la carga de los bordes de la caolinita, favoreciendo en ciertos casos las uniones cara-borde, lo cual genera agregados más porosos que a pH más alto.

En resumen, las zonas en el diagrama de la Figura 2.23 están dadas por:

- Zona 1 y 2 concentración de iones alta, que disminuye el ancho de la doble capa eléctrica. En este rango, las partículas floculan.
- Zona 2 y 3 pH bajo el PZC con caras y bordes de carga opuesta, lo cual favorece la formación de agregados más porosos.
- Zona 4 alto pH y baja carga iónica en el medio, la doble capa es ancha y las partículas

tienden a mantener una suspensión estable, sin floculación.

### 2.3.4. Efecto de la adición de sales en el polímero

La densidad de carga del polímero influye en la configuración en solución: para un peso molecular dado, el aumento de la densidad de carga estira las cadenas del polímero a través del aumento de la repulsión electrostática entre las unidades cargadas, mientras que una disminución de la densidad de carga permitirá al polímero enrollarse, “escondiendo” o “apantallando” parte de sus sitios activos, lo cual se denomina apantallamiento.

Estas interacciones de las moléculas del polímero con el agua se ven reflejadas en la viscosidad de la solución. McFarlane et al. (2006) estudiaron el cambio en la viscosidad relativa provocado por la fuerza iónica de la solución y observaron que las moléculas de poliacrilamida no iónica (PAM N) estaban más contraídas en relación con las de poliacrilamida iónica (PAM A), que exhibió un grado parcial de apantallamiento, tal como se muestra en la Figura 2.24.

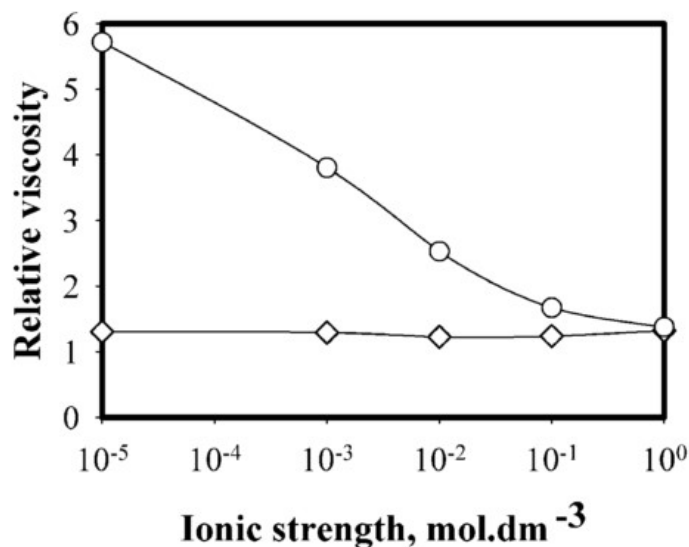


Figura 2.24: Viscosidad relativa de soluciones con polímero 0,025 % en peso. PAM A (○) y PAM N (◇) en función de la concentración del electrolito (Fuente: McFarlane et al., 2006)

Similar a los resultados del autor mencionado anteriormente, Jeldres et al. (2017) midieron la viscosidad intrínseca de soluciones poliméricas con diferentes concentraciones de NaCl (Tabla 2.1) demostrando que a medida que la concentración de sal aumentaba, la viscosidad intrínseca de la solución disminuía.

Los resultados de Jeldres et al. (2017) fueron complementados con ensayos de medición de velocidad de sedimentación, mediante los cuales detectaron una disminución de dicho pa-

Tabla 2.1: Propiedades del floculante aniónico SNF60430 (solución 33 % peso de floculante) a diferentes concentraciones de sal (Jeldres et al., 2017)

Concentración de NaCl [M]	Viscosidad intrínseca [dL/g]
0	357
0,001	149
0,01	28
0,1	19
0,5	14

rámetro a medida que la salinidad aumentaba, demostrado cómo la presencia de sales –a las concentraciones estudiadas– impactaba negativamente en el proceso de sedimentación/floculación.

En su estudio, los autores representan esta acción mediante la Figura 2.25. En ella se resume tanto la interacción entre las partículas de caolinita, como la de las partículas de caolinita con el floculante, describiendo el mecanismo mediante el cual disminuye la interacción partícula-floculante cuando la concentración de sal aumenta.

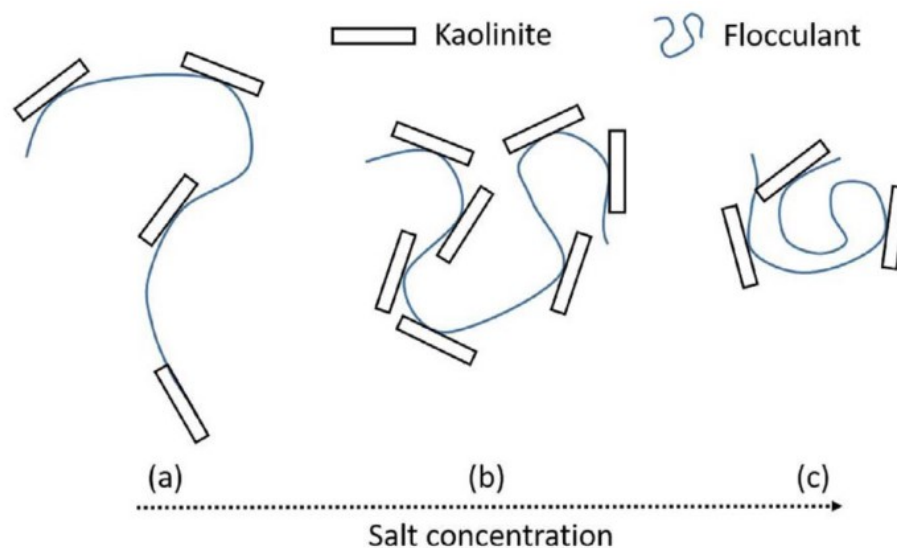


Figura 2.25: Representación esquemática de la interacción de partículas de floculante cuando la concentración de sal aumenta, propuesta de Jeldres et al. (2017)

# Capítulo 3

## VARIABLES ESTUDIADAS

De acuerdo al análisis realizado, se ha tomado una muestra de relave de una operación minera de la zona central de Chile para el estudio del efecto en el proceso de floculación y espesamiento de (1) la hidrodinámica del proceso, (2) la presencia de caolinita, y (3) la presencia de sales típicamente encontradas en el agua de mar.

Se conoce que el yacimiento de procedencia del relave no ha generado grandes problemas producto de la presencia de arcilla y el make-up de agua de su planta es con agua fresca, sin embargo, no se puede indicar el nombre de la compañía minera a la cual pertenece.

Para el estudio del efecto de la hidrodinámica del proceso, se realizaron ensayos variando la velocidad de agitación al momento de flocular, en un reactor con dimensiones conocidas, que permitiera calcular el gradiente de velocidad promedio,  $G$ , descrito por Spicer et al. (1996). La presencia de caolinita y su respuesta en el proceso fue estudiada reemplazando parte del relave por arcilla caolín ( $\sim 90\%$  caolinita) en algunos experimentos. Por último, para el efecto de las sales en el proceso, se realizaron ensayos con agua destilada, NaCl (0,17 M), MgCl<sub>2</sub> (0,05 M), CaCl<sub>2</sub> (0,01 M) y agua de mar, bajo condiciones de floculación controladas. Las concentraciones de MgCl<sub>2</sub> y CaCl<sub>2</sub> utilizadas son similares a las del agua de mar, mientras que la concentración de NaCl utilizada fue la mínima para alcanzar un potencial Z cero.

El proceso de floculación y espesamiento se estudió a partir de la distribución de tamaño de agregados utilizando la técnica de medición de reflectancia con haz enfocado (FBRM), la velocidad de sedimentación, la concentración volumétrica del lodo y la calidad del sobrenadante en términos de su turbidez y concentración de sólidos, estos dos últimos parámetros fueron determinados a los 5 minutos de sedimentación. Adicionalmente, se determinó el potencial Z de algunas pulpas como apoyo en el entendimiento de algunos procesos. La metodología empleada se describe en el Capítulo 4 del presente documento.

Existen otros parámetros de alta relevancia en el proceso de floculación como el pH, dosis

de floculante y tipo, concentración de sólidos y granulometría. Sin embargo, su efecto no es parte del alcance de esta Tesis y sólo fueron parámetros medidos antes de realizar los experimentos.

El procedimiento utilizado para el análisis de las variables antes mencionadas se describe a continuación:

1. Se mezclaron 350 mL de solución con 35 g de sólido en un reactor de 1000 mL provisto de deflectores, por 10 *min*. Esta solución contenía la cantidad total de sal requerida por cada experimento.
2. Se introdujo la sonda del FBRM y se comenzó la adquisición de datos, indicando en el software 10 *min* de medición y lectura cada 2 *s* (que es el mínimo tiempo dado por el equipo).
3. Se agitó a 500 rpm por 9 min y 30 s.
4. A los 9 min de transcurrido el tiempo del punto 2 se cambió la velocidad de agitación al valor deseado y se agregó 4,2 mL de floculante (dilución 0,25 g/L) diluido nuevamente en 111 mL de agua. Esto da inicio al proceso de floculación.
5. Transcurridos 30 segundos de floculación se detuvo el proceso de agitación y se transfirió cuidadosamente la pulpa a un cilindro de vidrio de 500 mL. Una vez que el cilindro estaba lleno, se volteó una vez con el fin de re-suspender la mezcla. Esto da inicio al proceso de sedimentación.
6. Luego comienza la grabación del video, procurando dejar la cámara y el cilindro siempre en la misma posición.
7. Transcurridos 5 min de sedimentación se tomó una fotografía y posteriormente, 20 mL de muestra de sobrenadante, sumergiendo una pipeta de dicho volumen 5 cm bajo el nivel de llenado del cilindro.
8. Por último se determinó la turbidez de la muestra de sobrenadante utilizando un turbidímetro.

Todos los experimentos fueron realizados en triplicado y cuando fue necesario se efectuó una repetición adicional. En la Tabla 3.1 se presenta la matriz experimental.

Tabla 3.1: Matriz Experimental

Contenido Arcilla caolín [%]	Tipo de sal	Velocidad de agitación [rpm]
0	-	64-130-183-234-285-339
0	NaCl 10 g/L (0,17 M)	64-130-183-234
0	Agua de mar 100 %	64-130-183-234
0	CaCl <sub>2</sub> 1,1 g/L (0,01 M)	130
0	MgCl <sub>2</sub> 4,8 g/L (0,05 M)	130
20	-	64-130-183-234-285-339
20	NaCl 10 g/L (0,17 M)	64-130-183-234
20	Agua de mar 100 %	64-130-183-234
20	CaCl <sub>2</sub> 1,1 g/L (0,01 M)	130
20	MgCl <sub>2</sub> 4,8 g/L (0,05 M)	130



# Capítulo 4

## Materiales y métodos

### 4.1. Caracterización del relave y la arcilla

En esta sección, se describen las propiedades de los minerales utilizados considerando: composición mineralógica, densidad del sólido, distribución de tamaño de partículas y potencial Z.

Los minerales utilizados corresponden a relave y arcilla caolín. El relave fue muestreado desde su tranque y secado lentamente a 70°C por el tiempo que fue necesario, no es posible indicar su procedencia; mientras que la arcilla caolín fue comprada a un proveedor local.

#### 4.1.1. Composición mineralógica

El análisis del espectrograma de la arcilla caolín indicó un alto contenido de caolinita (>90 %) con cantidades menores de cuarzo y de otro mineral no asignado. Mientras que el del relave arrojó la presencia de varias especies, entre las que destacan la cuarzo, muscovita y algunos minerales del grupo de las cloritas, todos corresponden a minerales típicos de faenas mineras chilenas y no han sido mencionados como problemáticos en los sistemas de recuperación de agua. El registro de ambos análisis mineralógicos se adjunta en Anexo A.

#### 4.1.2. Densidad de sólido

Para la determinación de la densidad de sólidos se utilizó el método de picnómetro cuyo protocolo se adjunta en Anexo B.1. El resultado de ambas caracterizaciones indicó que la densidad de sólido del relave fue de  $2,74 \pm 0,01$  g/mL y la de la arcilla caolín de  $2,47 \pm 0,01$  g/mL.

### 4.1.3. Distribución de tamaño de partículas

La distribución del tamaño de partículas, determinada por difracción laser permite conocer el tamaño de las partículas entre 20 nm y 2 mm. Antes de medir la muestra se debe tamizar bajo malla Tyler 10, para enfatizar la contribución de las partículas finas. Los resultados de esta técnica indicaron que el relave tenía un D80 de 84  $\mu\text{m}$ , mientras que la de arcilla caolín fue de 27  $\mu\text{m}$ . La muestra de relave presentó un 26 % de partículas menores a 10  $\mu\text{m}$  y la de la arcilla caolín, en concordancia con su naturaleza, un 43 %. En la Figura 4.1 se muestran los resultados de los análisis de ambas muestras.

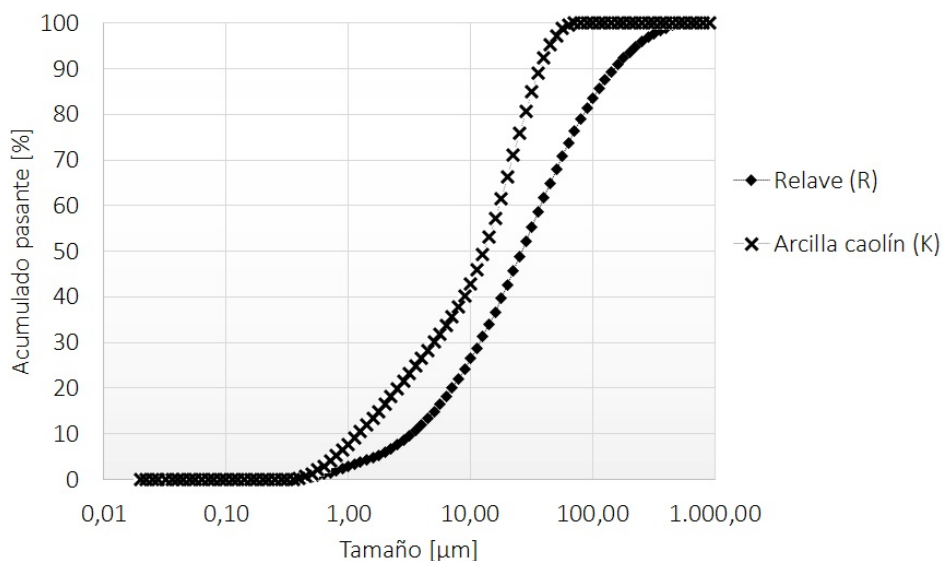


Figura 4.1: Distribución de tamaño de partículas de relave y arcilla caolín (Fuente: Elaboración propia con datos PSD, proporcionado por laboratorio externo)

### 4.1.4. Potencial Z y punto isoelectrico

El potencial Z del relave y de la arcilla fue determinado a diferentes concentraciones de sólidos utilizando el protocolo adjunto en Anexo B.2, los resultados se muestran en la Figura 4.2.

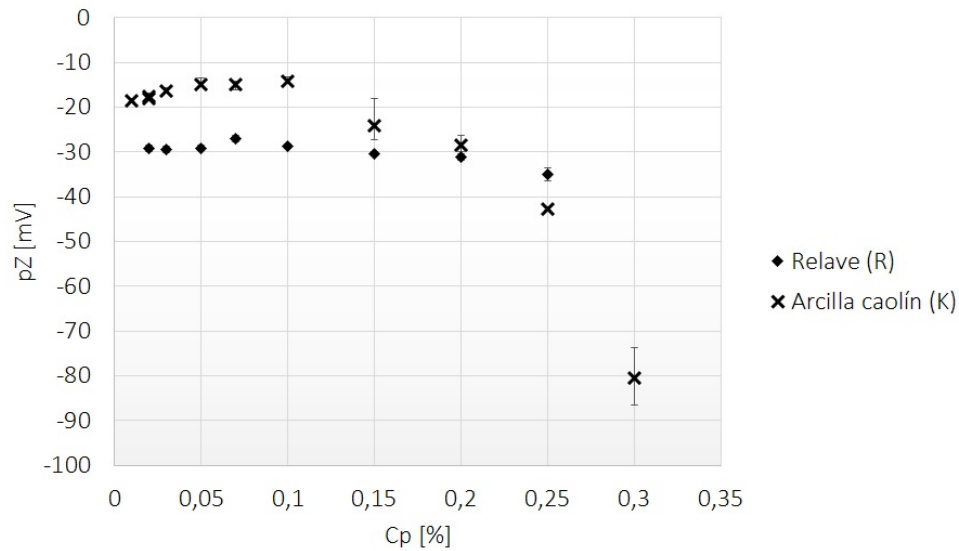


Figura 4.2: Potencial Z versus concentración de sólidos para relave y arcilla caolín (Fuente: Elaboración propia)

Todos los ensayos fueron realizados a un tiempo de medición tal que entregara un valor de potencial Z constante. El pH de estas pruebas fue constante (independiente de la concentración de sólidos), con un valor de 8,8 para relave y de 4,8 para la arcilla caolín. No se realizó ajuste de pH en ninguna prueba.

Los resultados muestran que la medición de potencial Z de la arcilla caolín se ve alterada por el porcentaje de sólidos de la pulpa, lo cual no ocurre con el relave. Tomando en cuenta los resultados de análisis mineralógico del relave, se podría inferir que el resultado de las mediciones de potencial Z indican que existe una interacción –posiblemente aglomeración electrostática– entre las partículas de caolinita presentes en la arcilla, producto de cierto grado de anisotropía de esta arcilla. Esto ha sido demostrado por varios autores entre los que destaca Ndlovu et al. (2014).

Se realizaron mediciones de potencial Z a diferentes pH con el fin de determinar el punto isoeléctrico (IEP) de la arcilla caolín, este valor corresponde al pH en el cual el potencial Z es cero. El protocolo utilizado para esta medición se adjunta en los Anexo B.2. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4.3, donde se comparan los datos obtenidos en el presente estudio con los resultados del análisis de caolinita pura realizada por Ndlovu et al. (2014). En el caso de la arcilla caolín utilizada, los resultados indican que el IEP de la arcilla caolín es cercano a pH 5 y difieren de los de Ndlovu et al. (2014), situación que podría ser debido a diferencias en la estructura superficial (Du et al., 2010) y/o la presencia de otros minerales, como es el caso de la muestra utilizada para esta Tesis.

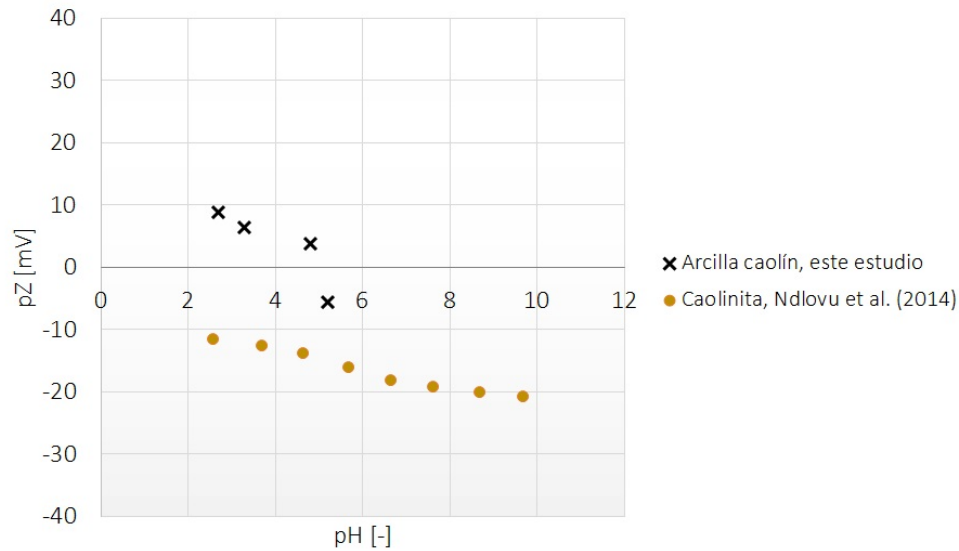


Figura 4.3: Potencial Z versus pH  
(Fuente: Elaboración propia con datos de Ndlovu et al., 2014)

## 4.2. Reactivos utilizados

Respecto a los reactivos utilizados:

- El floculante utilizado fue una poliacrilamida aniónica (PAM-A), SNF 704, obtenida por cortesía de SNF Chile S.A.
- El NaCl, MgCl<sub>2</sub> y CaCl<sub>2</sub> utilizados fueron de grado técnico.
- El agua fue destilada y de origen único (preparada y envasada por un proveedor local).

## 4.3. Montaje experimental

### 4.3.1. Mezcla y floculación

La mezcla y floculación fue realizada en un reactor agitado de volumen 1 L y diámetro 10 cm, provisto de 4 deflectores de 1 cm, dispuestos simétricamente en su periferia. Se utilizó un mezclador tipo marino (propulsor) de 5 cm de diámetro ubicado axialmente a 2 cm del fondo del reactor y un agitador mecánico con velocidad regulable. La sonda del medidor de reflectancia con haz enfocado fue posicionada 1 cm sobre el tope superior del agitador y 1 cm al lado, equidistante a dos deflectores. La primera posición fue seleccionada por recomendación del fabricante, la segunda, para asegurar estar siempre en la misma posición al adquirir los datos (cabe recordar que la velocidad del flujo de material dentro de un reactor agitado

es diferente dependiendo de la posición en la que se encuentre el objeto de referencia). En la Figura 4.4 se muestra el montaje del reactor.

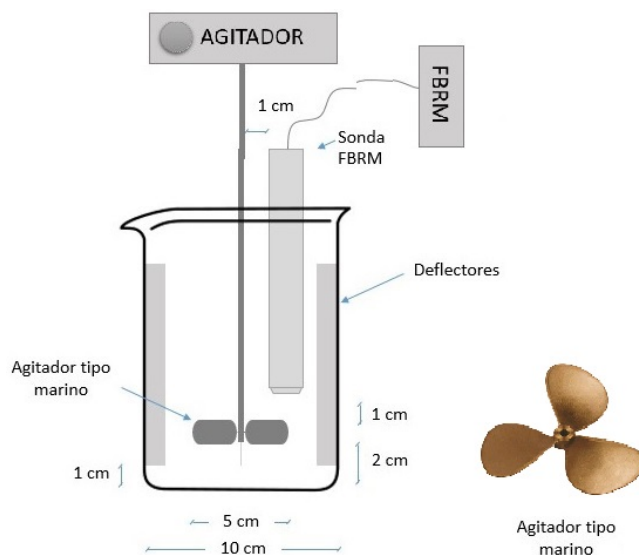


Figura 4.4: Montaje Experimental - Mezcla

El agitador utilizado fue marca Quimis (modelo Q250K21), con velocidad de agitación regulable mecánicamente entre 0 y 520 rpm (ver Figura 4.5, izquierda). Para conocer con mayor precisión el valor de velocidad empleado, se utilizó un tacómetro marca UNI-T modelo UT370. Los resultados de la posición de la perilla del agitador versus la velocidad, se muestran en la gráfica de la Figura 4.5, lado derecho.

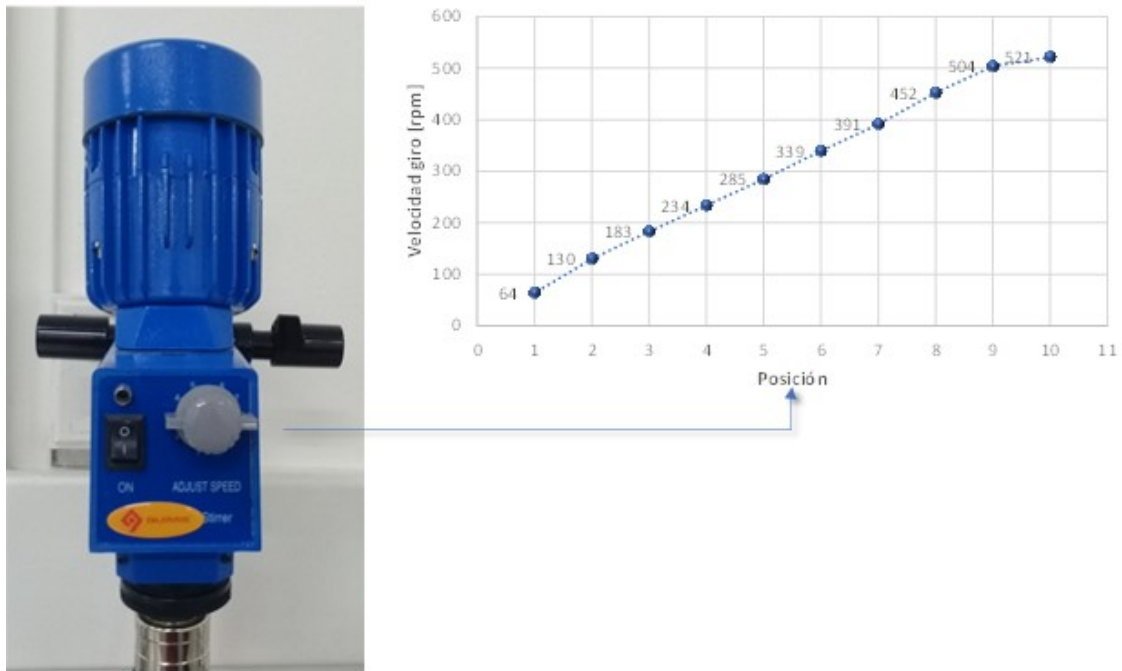


Figura 4.5: (izq.) Agitador Mecánico, (der.) Velocidad de giro vs Posición perilla equipo

Para la determinación de la distribución de tamaño de los agregados se utilizó la técnica de medición de reflectancia con haz enfocado, mediante un FBRM (siglas provenientes de su nombre en inglés “Focused Beam Reflectance Measurement”). El FBRM posee un haz de luz que es propagado por el tubo del sensor (o sonda) utilizando un sistema óptico que permite centrar el láser en un punto sobre una ventana de zafiro. El haz gira a una velocidad fija de 2 m/s, con lo cual escanea las partículas cercanas a dicha ventana. La Figura 4.6 (izq.), muestra un esquema de la sonda de medición (Ruf et al., 2000).

El haz choca con las partículas y estas últimas diseminan la luz del láser de vuelta al sensor (Figura 4.6, der.). El sensor posee un detector que cuenta cada impulso de luz diseminada y el tiempo de lectura transcurrido. El producto del tiempo que tarda en cruzar la partícula y la velocidad de giro del haz de luz, corresponde a una distancia dentro de la partícula (o agregado). Dicha distancia se define como longitud de cuerda, la cual está relacionada con el tamaño de la partícula. El producto de varias mediciones permite obtener una distribución de tamaño de cuerdas en términos de cantidad y largo.

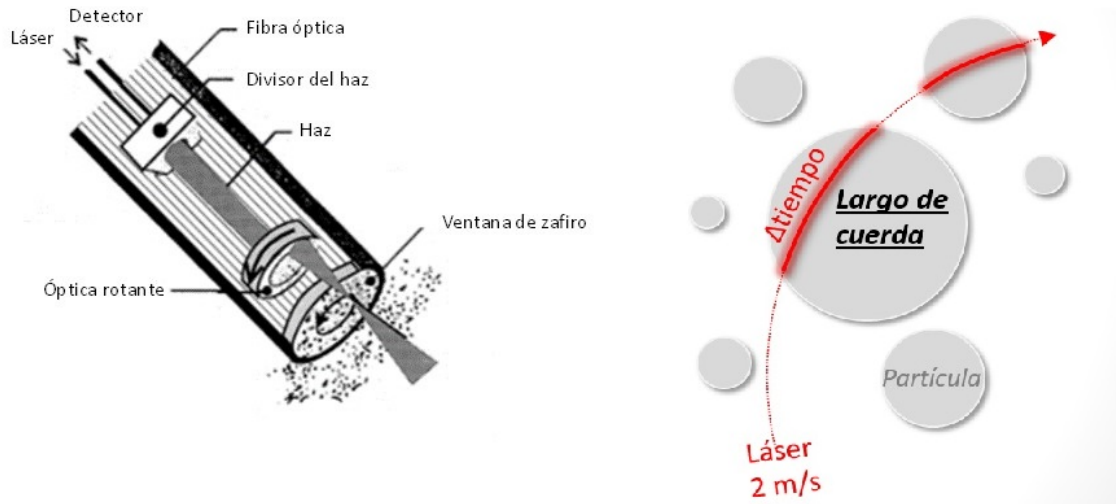


Figura 4.6: Esquema Equipo FBRM (izq.) y esquema de medición de una cuerda en una partícula circular (der.)  
 (Fuente: Ruf et al., 2000, esquema de la derecha elaboración propia)

Las imágenes muestran que la longitud de cuerda no es una medida directa del tamaño de partícula. Además, en un sistema particulado formado por agregados (como el de a presente Tesis), las partículas tienen una forma más compleja que esferas como las de la figura.

La Figura 4.7, obtenida desde la página del proveedor, corresponde a un esquema de lo indicado anteriormente. En la sección (a) se muestra como un haz de luz enfocado escanea las partículas y mediante esto se determina el largo, mientras que la sección (b) corresponde al producto de repetidas mediciones del haz a una misma distribución.

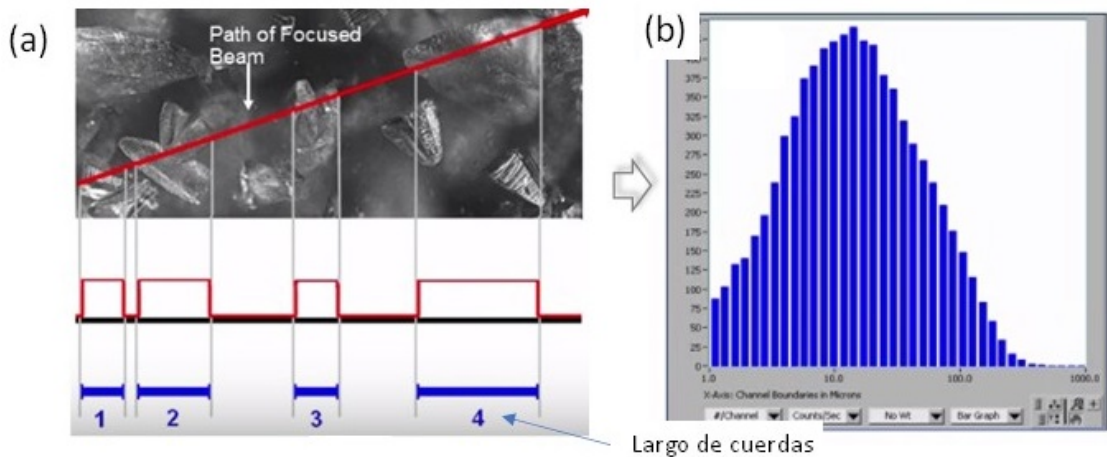


Figura 4.7: Esquema funcionamiento FBRM (a) Interpretación de una medición (b) Histograma resultado de varias mediciones  
 (Fuente: Elaboración propia con información disponible en <https://www.mt.com>)

Para analizar la distribución de tamaño de agregados, se utilizó la información generada por el software del FBRM, que corresponde al número de cuerdas en cada tamaño entre 1 y 4000  $\mu\text{m}$ , discretizado para obtener 200 largos de cuerdas diferentes. La Figura 4.8 muestra los datos generados por el FBRM de un relave floculado en el desarrollo de la presente Tesis, en esta se muestra cómo disminuye el número de cuerdas al flocular producto de la formación de agregados.

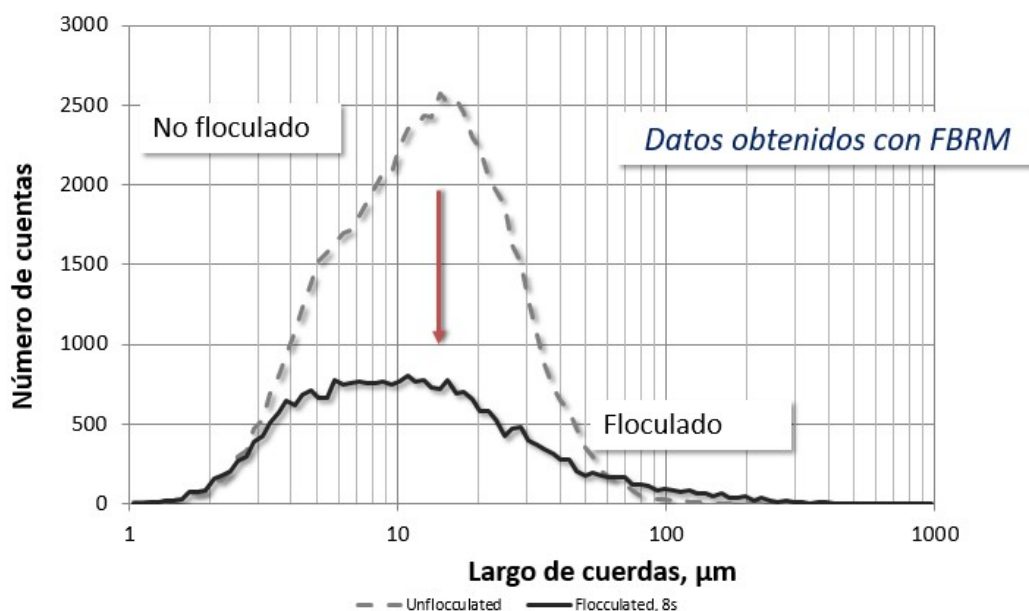


Figura 4.8: Medición de pulpa antes y después de flocular con FBRM  
(Fuente: Elaboración propia)

La gráfica mencionada no refleja la importancia de la masa de los tamaños más grandes. Para enfatizar la contribución de las cuerdas más largas se utilizó un factor de peso ( $w_i$ ) al cubo, que relaciona el largo de la cuerda  $i$  ( $L_i$ ) al cubo con la sumatoria del largo de cuerda asociado a cada canal al cubo por la cantidad de canales totales ( $N$ ):

$$w_i = \frac{(L_i)^3}{\sum_{j=1}^N (L_j)^3} \quad (4.1)$$

Esta factorización (denominada “sqr-wt”) se utiliza multiplicando la cantidad de cuerdas contenidas en cada canal. Owen et al. (2002) utilizaron un FBRM para medir comportamiento de agregados bajo diferentes condiciones de mezcla (con un montaje experimental diferente al de la presente Tesis), obteniendo resultados razonables con esta corrección del tamaño.

Para mostrar los resultados entregados por el FBRM, se graficaron los resultados obtenidos de distribución de tamaño de partículas (PSD) y los de distribución de tamaño de cuerdas (CLD) con y sin factorización sqr-wt para el mismo material, sin flocular. Los resultados se presentan en la Figura 4.9, en ella se observa que, a pesar de utilizar un factor de peso,



los resultados del FBRM no reflejan el tamaño real de las partículas, si no que entrega una referencia de su tamaño.

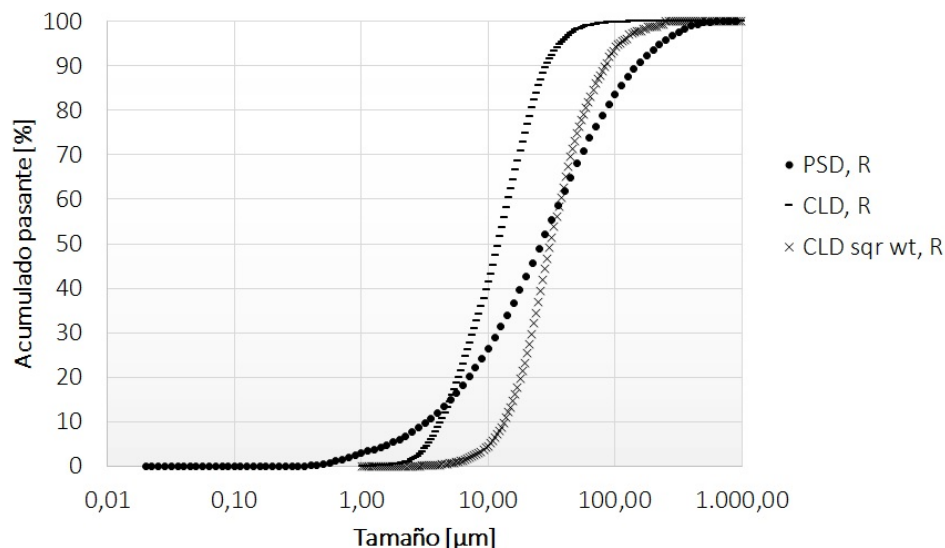


Figura 4.9: Distribución de tamaño de cuerdas (CLD) y Distribución de tamaño de partículas (PSD) de relave, sqr wt indica factorización por peso (Fuente: Elaboración propia)

Otro aspecto a considerar al analizar los resultados del FBRM es el montaje experimental, el cual no permite medir tamaños de agregados más allá de 6 a 8 s de floculación correctamente (el proceso de floculación fue más extenso (*i.e.* 20 s), dado que los agregados comienzan a sedimentar y se alejan de la ventana de la sonda. Esto se muestra en la Figura 4.10 donde se destaca con una línea la altura de la sonda del FBRM y cómo después de los 6 s se observan flóculos por debajo de dicha línea.

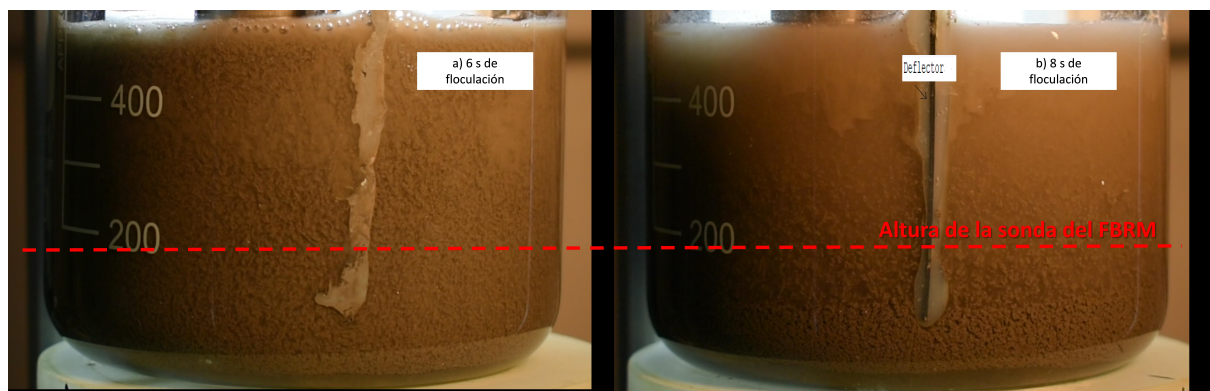


Figura 4.10: Reactores a tiempos de floculación (a) 6 s y (b) 8 s

Worlitschek y Mazzotti (2003), demostraron que la mejor posición del punto focal para detectar partículas grandes y pequeñas es en la ventana de la sonda, lo cual en estos ensayos

sucede sólo hasta que comienzan a sedimentar los agregados. En la figura anterior se observa cómo los agregados están lejos de la ventana de inspección de la sonda del FBRM a los 8 s, demostrado la inconveniencia de interpretar cuantitativamente los resultados más allá de 6 s de formados los agregados. Este alejamiento de la ventana de la sonda producto de la sedimentación de los agregados dependerá de la velocidad de agitación, donde a velocidades más bajas probablemente los agregados se formen y sedimenten sin ser mayormente afectados por el agitador, mientras que a velocidades muy altas, algunos agregados se podrán re-suspender y la probabilidad de choque/ruptura con el agitador aumentará.

De acuerdo a lo anterior, al analizar los resultados se debe tener en cuenta que:

- a) El FBRM mide largos de cuerda y aun cuando se aplica un factor de peso, el resultado no corresponde al tamaño de las partículas que mide.
- b) El montaje experimental permite medir largo de cuerdas hasta los 6 s.
- c) Los ensayos de floculación (mezcla floculante-mineral) tuvieron una duración de 20 s.
- d) La factorización “sqr-wt” permite enfatizar la contribución de las cuerdas más largas, asimilando a una distribución de tamaño por volumen o masa.

### 4.3.2. Sedimentación y consolidación

Para determinar la velocidad de sedimentación y la concentración volumétrica y densidad de sólidos en el lodo se realizaron pruebas de sedimentación *batch* en cilindros. En este tipo de pruebas se mide la altura de la interfase sólido-líquido en el tiempo y se construye una curva altura versus tiempo, luego, la velocidad de sedimentación corresponde al tramo recto de la curva donde la velocidad de caída del conjunto es constante (en inglés se denomina “hindered settling rate”). En la Figura 4.11 se muestra un esquema de como se construyen las curvas de determinación de velocidad de sedimentación.

Para lo anterior, se utilizó una probeta de vidrio de volumen 500 cm<sup>3</sup> y 5 cm de diámetro y una cámara de video Nikon D3400 posicionada a 80 cm de distancia del cilindro y a media altura del mismo. El lente de la cámara fue 18 - 55 mm y el modo de exposición fue automático, la cámara capta 59,94 fotogramas (*frames*) por segundo. Detrás de la probeta se instaló una luz led para mejorar el contraste entre las fases.

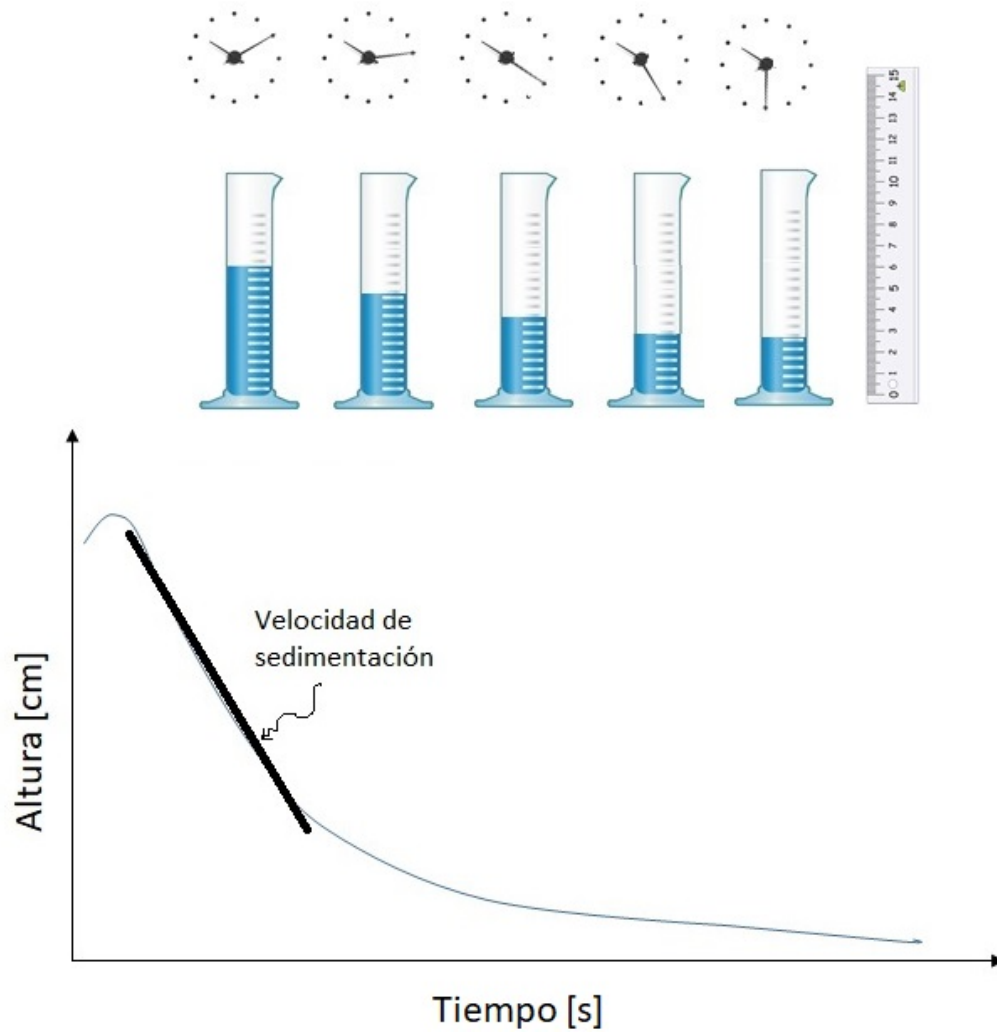


Figura 4.11: Esquema medición de velocidad de sedimentación

El montaje experimental de los ensayos de sedimentación se presenta en la Figura 4.12.

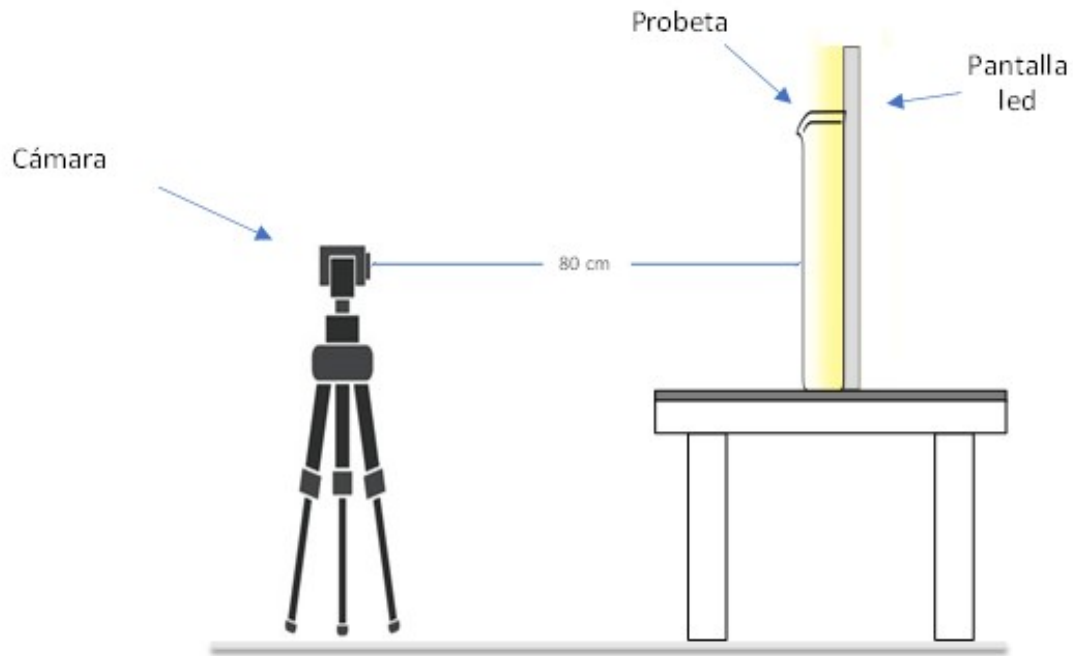


Figura 4.12: Montaje Experimental - Sedimentación

La velocidad de sedimentación inicial fue determinada mediante análisis de imágenes de los videos obtenidos de las pruebas en cilindro. El análisis de imágenes fue realizado utilizando un código en GNU Octave, cuya filosofía de procesamiento corresponde a la transformación de algunos cuadros (o frames) del video a una matriz de 0 y 1, donde el 0 corresponde al negro (zona con pulpa) y el 1 al blanco (zona con líquido). La matriz cubre la altura total de llenado y el ancho de los cilindros, el nivel de llenado corresponde a la altura de la matriz y el ancho de la probeta al ancho de la matriz. Una vez obtenida la matriz, se calcula el promedio de cada fila, y cuando el valor supera cierto umbral definido por el usuario, el código calcula la altura a la cual corresponde el valor del umbral. El código utilizado se adjunta en el Anexo C, el que incluye comentarios que detallan su contenido. En la Figura 4.13 se muestra un diagrama de bloques con la filosofía antes descrita.

Con la altura de la interfase sólido-líquido obtenida a los 5 min del ensayo de sedimentación, se determinó el volumen de lodo obtenido al término de los experimentos. Este parámetro se utilizó para estimar las siguientes características:

- Concentración volumétrica del lodo.
- Masa total de lodo (agua y sólido).
- Densidad del lodo.

La concentración volumétrica del lodo ( $C_{V/L}$ ) se calculó utilizando el cociente entre el volumen

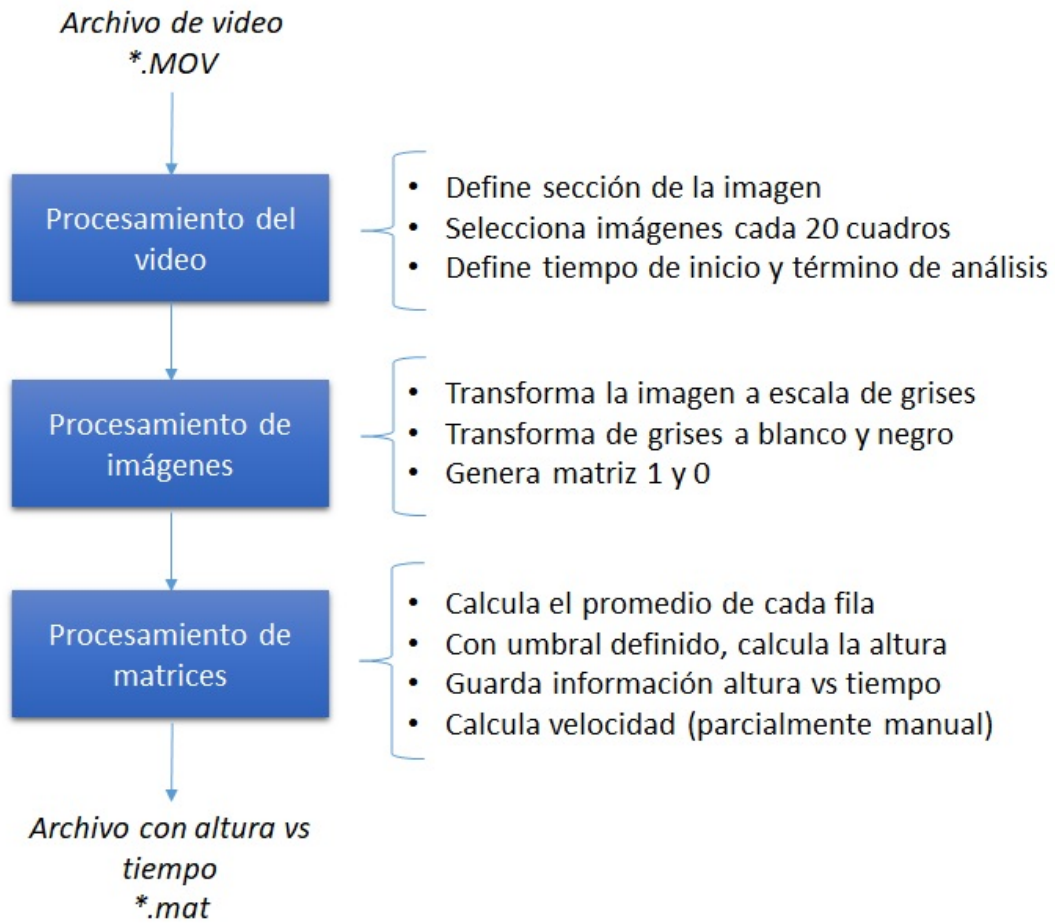


Figura 4.13: Filosofía determinación de la velocidad

de lodo ( $V_L$ ) y la suma del volumen de sólido ( $V_s$ ) y de agua ( $V_w$ ):

$$C_{V/L} = \frac{V_L}{V_s + V_w} \quad (4.2)$$

Para efectos de análisis, se utiliza la concentración volumétrica del lodo como una estimación de la concentración volumétrica de los agregados.

La masa total de lodo ( $M_L$ ) se estimó suponiendo que la totalidad de la masa de sólido se encontraba en el lodo ( $M_s$ ) y que el volumen que no era ocupado por sólido, sería agua. Para lo anterior, se utilizó la siguiente expresión:

$$M_L = M_s + (V_L - V_s) \quad (4.3)$$

Por último, para tener una estimación de la densidad de los agregados ( $\rho_a^*$ ), se utilizó el cociente entre la masa y el volumen de lodo, suponiendo que el volumen de lodo está compuesto sólo por agregados. Para esto se realizó el siguiente cálculo:

$$\rho_a^* = \frac{M_L}{V_L} \quad (4.4)$$

### 4.3.3. Medición de potencial Z y pH

El potencial zeta corresponde a una medida de la magnitud de la repulsión electrostática entre las partículas. El equipo utilizado corresponde a un Stabino® de Particle Metrix, cuyo elemento central de medición es la celda de medición de teflón y su pistón. Cuando una suspensión es vertida en la celda de medición las partículas coloidales disueltas se adsorben en la superficie de la celda debido a las fuerzas de van der Waals. Sin embargo, los iones de carga opuesta se mantienen móviles como una nube difusa de carga alrededor de las partículas.

Entre el espacio que existe entre el pistón y la pared de la celda de medición se desarrolla un fuerte flujo de la muestra y la nube de iones se distorsiona. El potencial de flujo (streaming potential) generado es transferido por los electrodos hacia un amplificador de señal y un convertidor análogo a digital (GmbH, 2016). En la Figura 4.14 se muestra un esquema de lo indicado anteriormente.

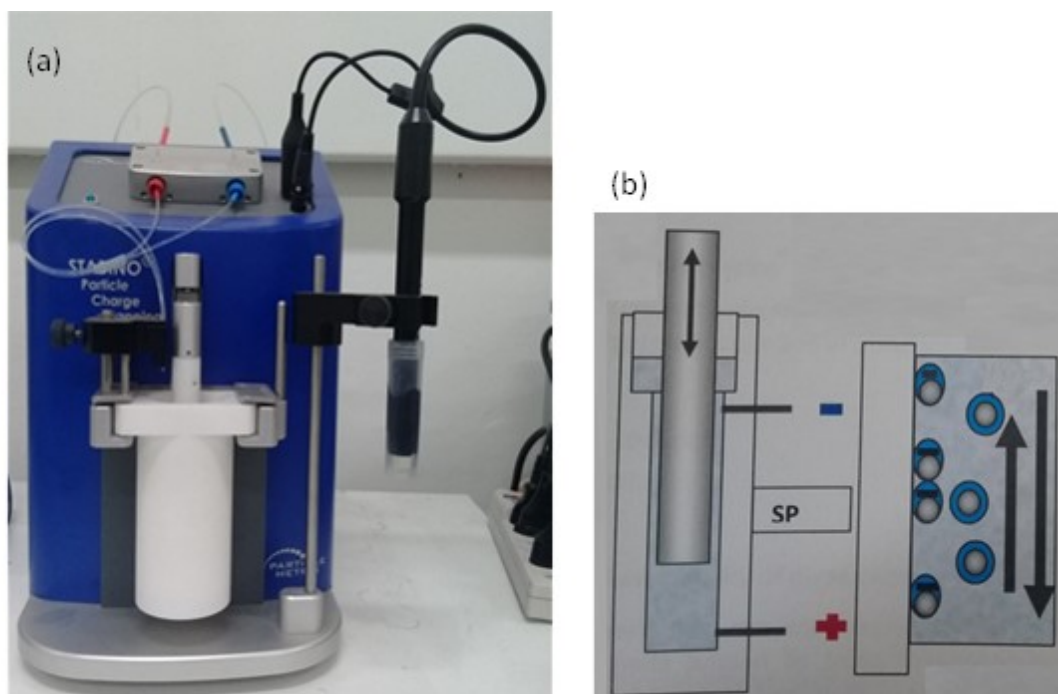


Figura 4.14: Stabino®(a) Equipo (b) Esquema de Medición  
(Fuente: Elaboración propia utilizando información manual Stabino®)

### 4.3.4. Medición de turbidez

La calidad del sobrenadante fue determinada analizando turbidez con un turbidímetro marca Hach, modelo 18900 (ver Figura 4.15, izquierda), el cual posee un sistema óptico que consta de una lámpara tungsteno, un detector a 90° para el control de la luz difusa y un

detector de luz transmitida (ver Figura 4.15, derecha).

El instrumento calcula, a través de un microprocesador, el coeficiente entre las señales del detector en  $90^\circ$  y el detector de luz transmitida. Esto permite corregir la distorsión de los resultados producida por el color y/o los materiales absorbentes de la luz (como el carbono activado) y compensar las fluctuaciones de la intensidad de la lámpara.

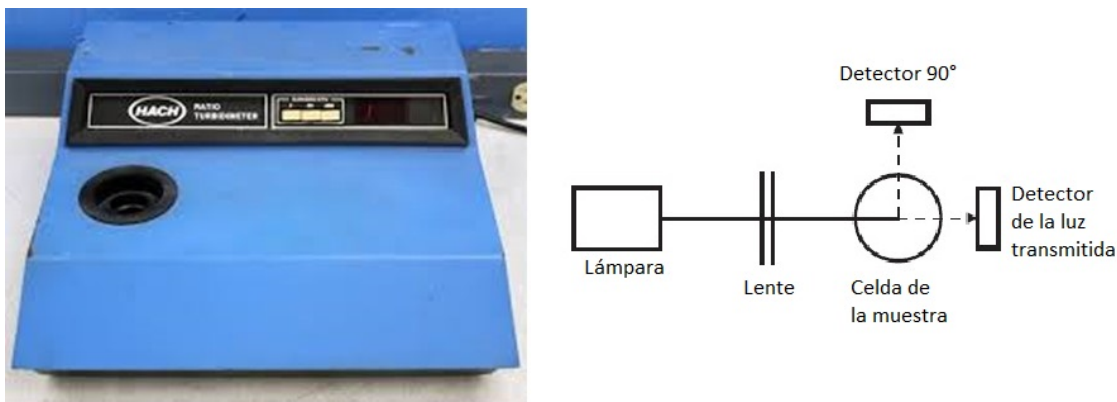


Figura 4.15: (izq.) Turbidímetro Hach - Modelo 18900, (der.) esquema de medición (Fuente: Elaboración propia utilizando información manual Turbidímetro Hach 18900)

#### 4.3.5. Otros

Otros equipos utilizados durante el desarrollo de esta Tesis, pero manipulado por personal especializado fueron:

- Composición mineralógica, fue estimada utilizando un equipo Rigaku Miniflex, mediante difracción de rayos X cuantitativa (QXRD), disponible en el Laboratorio de Pirometalurgia del Departamento de Ingeniería de Minas de la Universidad de Chile. Los espectrogramas obtenidos fueron analizados por el equipo de Sustentabilidad en Minería perteneciente al mismo departamento.
- Distribución de tamaño de partículas, fue obtenida mediante difracción láser utilizando el equipo Malvern Mastersizer 2000 perteneciente al departamento de Geología de la Universidad de Chile.

### 4.4. Fuentes de error

Las fuentes de error de los experimentos realizados se resumen en la Tabla 4.1 presentada a continuación.

Tabla 4.1: Fuentes de error experimentales

<b>Tipo de error</b>	<b>Descripción</b>	<b>Aplica</b>	<b>Observaciones</b>
Definición incompleta	Puede ser un error sistemático o aleatorio y se da cuando la metodología de medición no se encuentra definida completamente.	No	La metodología (incluyendo forma de medir) fue definida en base a 10 conjuntos de experimentos (cada uno con más de 20 experimentos asociados)
Factores ambientales	Puede ser un error sistemático o aleatorio, son errores introducidos por efectos ambientales (e.g. temperatura).	No	Las variaciones en las condiciones ambientales fueron mínimas, el laboratorio se encuentra cerrado, no hay corrientes de aire ni cambios bruscos de temperatura que puedan afectar las mediciones o las condiciones de los reactivos y materiales utilizados.
Resolución instrumentos	Es un error aleatorio y se refiere a la precisión de los instrumentos.	Sí	Presiciones en Tabla 4.2
Calibración	Sistemático	Sí	La calibración de todos los equipos fue realizada, excepto la recomendada por el fabricante del FBRM.
Variaciones físicas	Aleatorio	No	Se conoce sobre el envejecimiento del floculante, por lo que se preparó a alta concentración y esa solución se utilizó en un mes. Las fracciones diluidas sólo fueron utilizadas durante el día. Se realizaban mediciones aleatorias de velocidad de sedimentación con un patrón conocido para verificar comportamiento. El relave se encontraba guardado seco y el tiempo en contacto con agua fue el mismo en todos los experimentos.

Continúa en siguiente página



Tabla 4.1 – Desde página anterior

Tipo de error	Descripción	Aplica	Observaciones
Paralaje	Error de medición aleatorio provocado por la posición del observador relativo al objeto observado.	No	Este error se evitó posicionando la cámara de video (en el caso de medición de altura de interfase) y la probeta del FBRM (para medición de longitud de cuerdas), en el mismo lugar durante todas las mediciones.
Histéresis	Error sistemático relacionado con el cambio de las propiedades en el tiempo.	No	Las mediciones de potencial Z fueron realizadas hasta alcanzar un resultado constante en el tiempo.
Otros	Error aleatorio de tiempo adición de floculante	Sí	El floculante era añadido en una probeta de 250 mL antes de ser vertido en el reactor. El tiempo de adición de floculante no fue medido (la floculación ocurre en segundos y el FBRM mide cada 2 s), sin embargo, se conoce que cercano a $5 \pm 2$ s.
Otros	Primer error aleatorio en vertido de pulpa en cilindro 1 L	Sí	La pulpa se vertía en el cilindro una vez floculada, si bien es cierto se hacía con delicadeza, algunos agregados podrían haberse roto al ser sometidos a al esfuerzo de corte mientras se trasvasiaba la pulpa. No se conoce cuánto se rompieron los agregados.
Otros	Segundo error aleatorio en vertido de pulpa en cilindro 1L	Sí	La pulpa se vertía en el cilindro una vez floculada y parte de ella quedaba en la probeta, lo cual podría afectar la concentración de sólidos al momento de sedimentar. Esto afectaba el Cp en $\pm 0,1$ %.

Las precisiones de los instrumentos y equipos utilizados se indican en la Tabla 4.2 presentada a continuación.

Tabla 4.2: Precisiones equipos utilizados

Equipo	Presición
Balanza	$\pm 0,1$ mg
Probeta 1L	$\pm 10$ mL
Probeta 250 mL	$\pm 2,0$ mL
Matraz aforado 250 mL	$\pm 0,15$ mL
Medidor potencial zeta	$\pm 5$ mV
Turbidímetro	$\pm 5$ NTU
Distancia lineal cm	$\pm 1$ mm
Velocidad de giro (tacómetro)	$\pm 1$ rpm
Volumen pipeta 20 mL	$\pm 0,1$ mL

## 4.5. Resultados pruebas preliminares

En la presente sección se muestran los resultados de los ensayos realizados con el fin de definir las condiciones base de cada experimento:

- Dosis de floculante,
- Concentración de sólidos,
- Tiempo de floculación,
- Grado de dilución del floculante.

Existen otros parámetros de alta relevancia en el proceso de floculación como el pH, concentración de sólidos y granulometría, sin embargo, su estudio no es parte del alcance de esta Tesis.

### 4.5.1. Dosis de floculante en relave

Los ensayos para la determinación de la dosis de floculante en el relave puro fueron realizados en triplicado, a una concentración de sólidos de 5 %, utilizando dosis de 10, 15, 20, 30, 35 y 40 g/t. El rango anterior fue definido considerando las dosis típicas utilizadas en operaciones de espesamiento de relaves de sulfuro de cobre en Chile. Estos ensayos fueron realizados en probetas de 1 L con mezcla manual (volteando 5 veces la probeta), dejándola en reposo para medir la altura de interfase sólido-líquido.

Los resultados se muestran en la Figura 4.16 (las barras de error corresponden a mínimos y máximos, mientras que el punto representa el valor promedio, esto es válido para todos los resultados presentados en esta Tesis). En ésta, se observa la dependencia que existe entre la velocidad de sedimentación y la dosis de floculante, hasta una dosis de 30 g/t. Dado que este valor es la mínima dosis con la cual se obtuvieron las mayores velocidades de sedimentación, se selecciona como base para los ensayos posteriores.

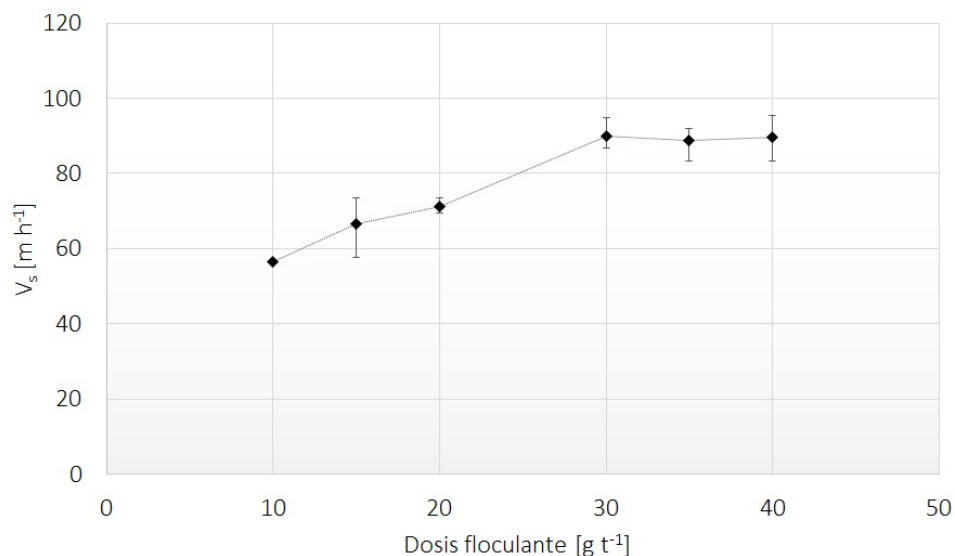


Figura 4.16: Resultados ensayos dosis de floculante (Relave puro,  $C_p$  5 %, mezcla manual)

#### 4.5.2. Concentración de sólidos

Para la definición de la concentración de sólidos ( $C_p$ ) se realizaron ensayos en triplicado, utilizando una dosis de floculante de 35 g/t, variando la concentración de sólidos a 5 %, 7 %, 9 %, 11 % y 13 % y 15 %. El rango anterior fue definido considerando diluciones típicas al interior del *feedwell* de espesadores de relave de sulfuro de cobre actualmente en operación. Estos ensayos fueron realizados en probetas de 1 L con mezcla manual (volteando 5 veces la probeta), dejándola en reposo para medir la altura de interfase sólido-líquido.

Los resultados indicados en la Figura 4.17 muestran la dependencia de la velocidad de sedimentación ante cambios en el contenido de sólidos de la pulpa. Se observan mayores velocidades de sedimentación promedio a 7 % de sólidos, por lo que se selecciona este valor para los ensayos posteriores.

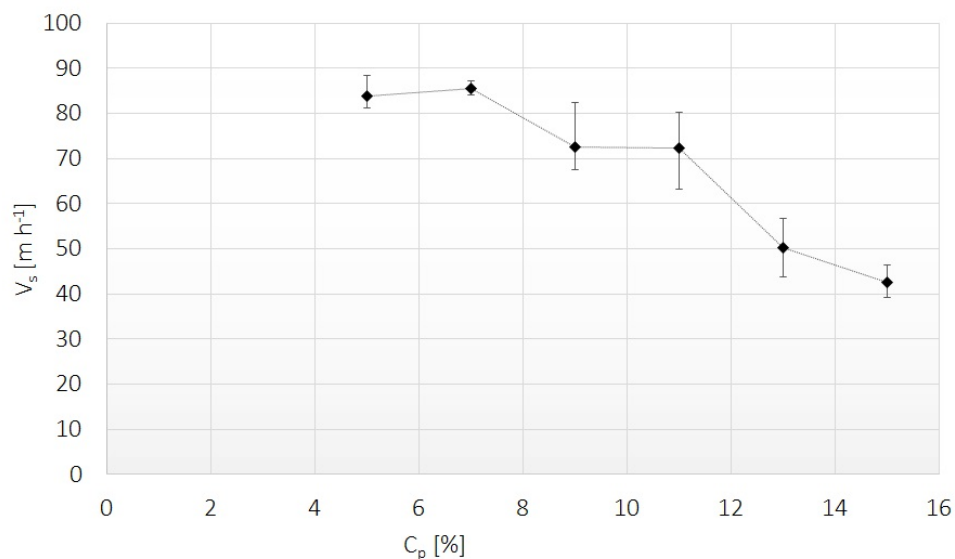


Figura 4.17: Resultados ensayos concentración de sólidos (Relave puro, dosis de floculante 35 g/t, mezcla manual)

### 4.5.3. Tiempo de floculación

El tiempo de floculación se refiere al tiempo que se mantiene la pulpa en el reactor después de agregar el floculante y antes de su transferencia al cilindro de sedimentación. A diferencia del resto de los ensayos y por la naturaleza de este estudio, los experimentos fueron realizados en un reactor agitado a una velocidad de agitación ( $v_a$ ) de aproximadamente 230 rpm ( $G \sim 117\ 1/s$ ), con la metodología indicada en el Capítulo 3 “Protocolo Experimental”.

Para este estudio se realizaron ensayos en triplicado, utilizando una dosis de floculante de 40 g/t y tiempos de floculación de 10, 20, 30, 45 y 60 s. El rango anterior fue definido mediante observación del proceso de floculación, el cual ocurre en una escala de tiempo del orden del segundo ( $\pm 4$  s), y considerando que el equipo de medición de distribución de tamaño de agregados puede medir como mínimo cada 2 s.

Los resultados se presentan en la Figura 4.18, donde se muestra que para tiempos entre 10 y 45 s la velocidad de sedimentación es independiente del tiempo de floculación. Sin embargo, la barra de error presenta una menor dispersión en los resultados a 20 s, sugiriendo una mejor mezcla; debido a lo anterior, se selecciona este tiempo para efectuar los ensayos.

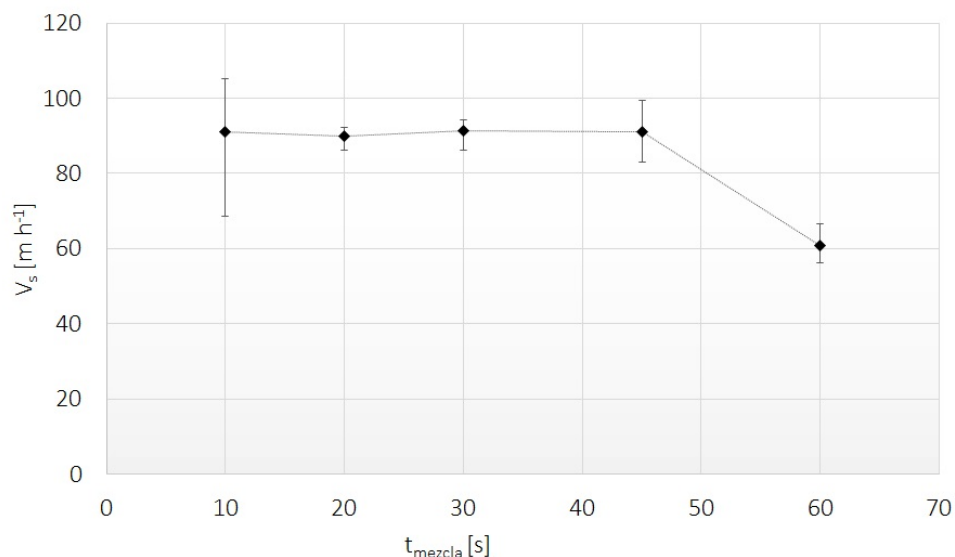


Figura 4.18: Resultados Ensayos Tiempo de Floculación  
(Relave puro,  $C_p$  5%, dosis de floculante 40 g/t,  $G \sim 117$  1/s)

#### 4.5.4. Dosis de floculante en relave con arcilla

El mecanismo de formación de agregados es por adsorción de las cadenas del floculante en las partículas, formando puentes entre ellas (esto se llama “bridging flocculation”), Taylor et al. (2002) demostraron que la adsorción del floculante en las partículas de caolinita ocurre principalmente en los bordes.

De acuerdo a Gregory (1988) la tasa de adsorción del polímero en las partículas se reduce a medida que la superficie de partículas se va cubriendo del polímero, debido a que disminuyen sus sitios de adsorción. Además, y de acuerdo al mismo autor, a concentraciones de floculante mayores a las requeridas por cada material, el floculante se podría adsorber completamente en una partícula, disminuyendo la probabilidad de formar enlaces con otras partículas, lo cual re-estabiliza la suspensión. En consecuencia, al reemplazar parte del relave por arcilla caolín (que contiene caolinita), la superficie de adherencia del floculante en las partículas disminuye y la probabilidad de “saturar” las partículas aumenta. Este efecto se denomina “*sobre-floculación*”.

Para probar lo anterior, se realizaron ensayos con relave con arcilla caolín a una concentración de sólidos de 7%, utilizando dosis de 10, 20, 30, 40 y 50 g/t, a una velocidad de agitación de  $\sim 50$  1/s.

Los resultados se muestran en la Figura 4.19, donde se exponen la velocidad de sedimentación en función de la dosis de floculante añadida, indican que la dosis de floculante es menor a la máxima, descartando un efecto por sobre floculación. Adicionalmente se observa que la

dosis óptima aumentó, poniendo en evidencia que cada vez que se cambia el material, se debe estudiar la dosis óptima a utilizar.

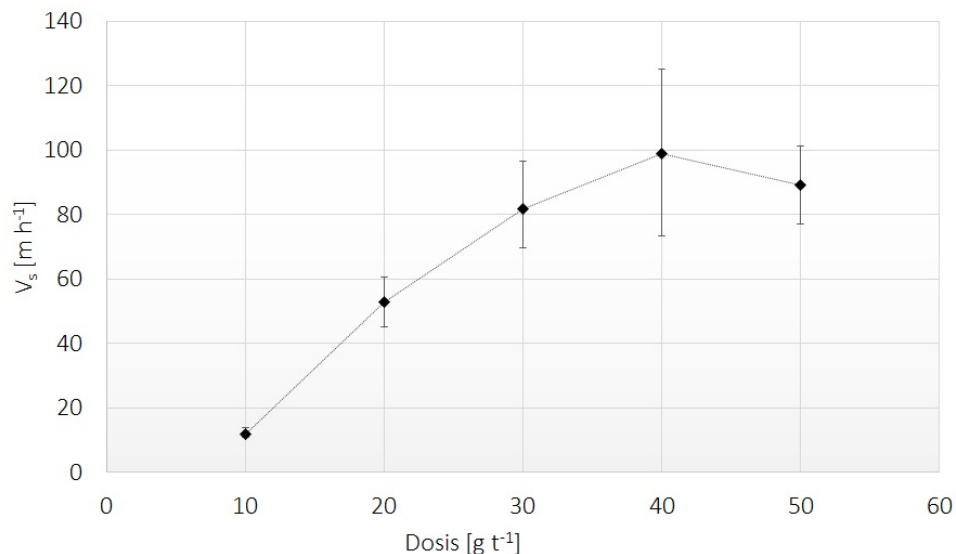


Figura 4.19: Efecto de dosis de floculante en velocidad de sedimentación en relave con arcilla caolín en agua destilada ( $C_p$  7%,  $G \sim 50$  1/s)

#### 4.5.5. Grado de dilución del floculante

A ciertos valores de viscosidad de la solución de floculante, existe el riesgo de que al mezclarla con el relave se generen sobredosis locales en algunas partículas haciéndolas más estables por mezcla inadecuada (Gregory, 1988). Para evitar este problema se preparó una solución de floculante a 0,25 g/L (típicamente utilizada en laboratorios) y se diluyó segundos antes de mezclar con la pulpa en 100 mL de agua destilada.

# Capítulo 5

## Resultados y discusión

En la presente sección se muestran los resultados y discusión de los ensayos realizados para dilucidar el efecto de la intensidad de agitación aplicada durante el proceso de floculación y cómo el cambio del material a flocular y/o el medio afectan los resultados. Con este propósito, en esta sección se muestran los resultados obtenidos con el FBRM (longitud de cuerdas), los resultados de velocidad de sedimentación y turbidez y la relación entre estos parámetros; posteriormente se analiza las características de los agregados formados en términos de su densidad y concentración de sólidos.

### 5.1. Longitud de cuerdas

Los resultados obtenidos con el FBRM con y sin arcilla en agua destilada (AD), NaCl (10 g/L) y agua de mar (AM), se muestran en la Figura 5.1. En los gráficos se presentan los largos de cuerdas promedio corregidos por su tamaño al cubo “mean  $\text{sqr-w}$ ” (detalles en sección 4.3) para cada gradiente de velocidad aplicado (“ $G$ ”). La figura presenta 6 gráficas, donde en la columna de la izquierda se muestran los datos obtenidos de relave puro y los de la derecha de relave con caolinita. A los 18 s se observa que los datos comienzan a cambiar, lo cual corresponde al inicio de la formación de los agregados.

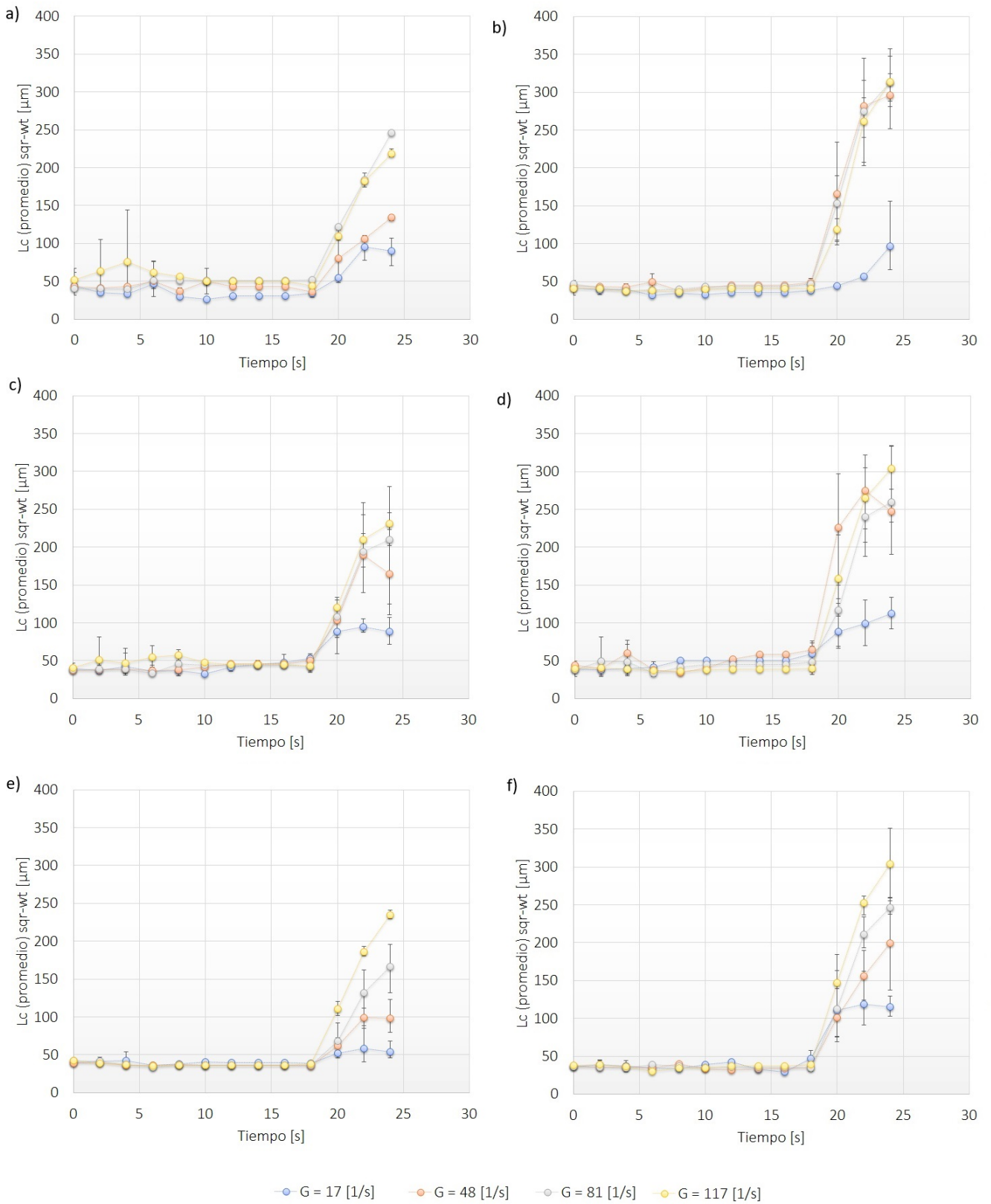


Figura 5.1: Longitud de cuerdas promedio ( $L_c$ ) en el tiempo a diferentes valores de  $G$  para (a) Relave en agua destilada, (b) Relave con arcilla en agua destilada, (c) Relave en NaCl, (d) Relave con arcilla en NaCl, (e) Relave en agua de mar y (f) Relave con arcilla en agua de mar  
(Cp 7 %, dosis PAM-A 30 g/t)



Las gráficas de la Figura 5.1 permiten observar cómo los agregados se forman rápidamente (del orden de segundos) y que, en general, a valores de velocidad promedio  $G$  más altos (en el rango de  $G$  estudiado), la longitud de cuerdas de los agregados formados es mayor. Las gráficas de la columna derecha, correspondientes a ensayos con arcilla caolín, también muestran largos de cuerdas mayores que los formados con relave puro (gráficas ubicadas en la columna izquierda).

En la Figura 5.2 se muestra la longitud de cuerdas promedio obtenida a los 6 s de floculación (último valor observado en las gráficas de la Figura 5.1) a los diferentes  $G$  aplicados. En la figura se observa la tendencia a aumentar la longitud de cuerdas al aumentar el  $G$ , independiente del medio en el que ocurre la floculación y el material empleado (relave puro –R– o con arcilla caolín –RK–). Esto indica que, para el rango de  $G$  aplicado y el tiempo de floculación de las mediciones, el tamaño de los agregados es aproximadamente proporcional al gradiente de velocidad promedio aplicado.

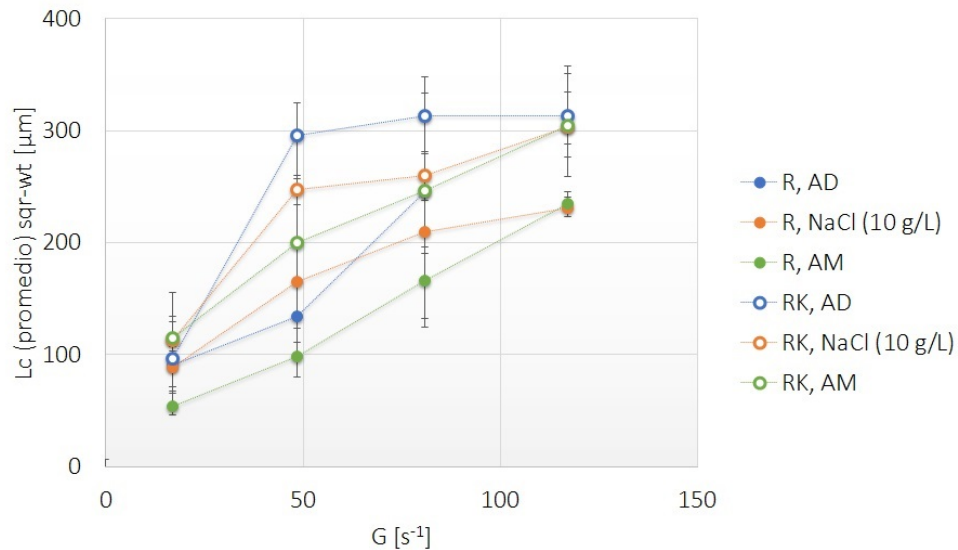


Figura 5.2: Longitud de cuerdas promedio ( $L_c$ ) a tiempo de floculación 6 s versus gradiente de velocidad promedio ( $G$ ) para relave puro (R) y relave con arcilla caolín (RK) en agua destilada (AD), NaCl (solución 0,17 M) y agua de mar (AM) (Cp 7 %, dosis PAM-A 30 g/t)

Al aislar la influencia de los materiales (Figura 5.3), se observa con mayor claridad que al reemplazar parte del relave por arcilla caolín se forman agregados de mayor tamaño. Al respecto, cabe mencionar, que el cambio de pH fue mínimo, variando sólo  $0,4 \pm 0,1$  puntos.

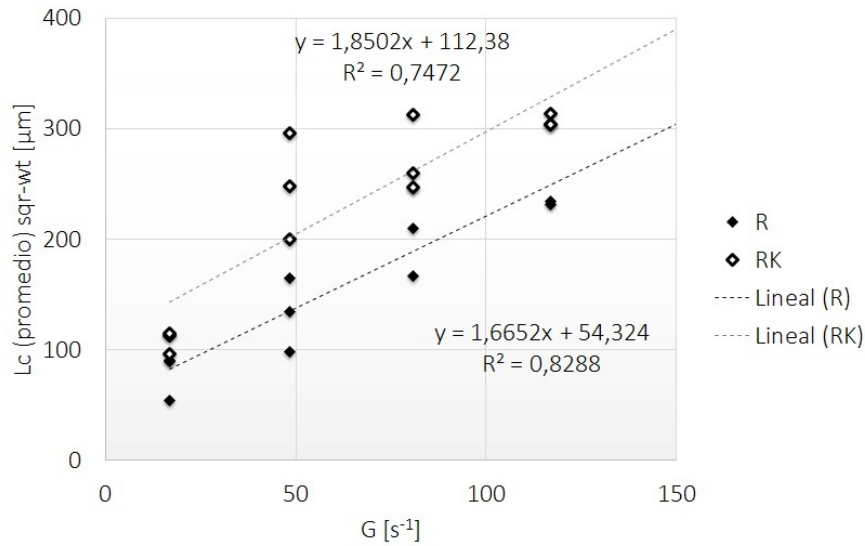


Figura 5.3: Longitud de cuerdas promedio ( $L_c$ ) a tiempo de floculación 6 s versus gradiente de velocidad promedio ( $G$ ) para relave puro (R) y relave con arcilla caolín (RK), aislando el efecto del medio para observar sólo el mineral (Cp 7%, dosis PAM-A 30 g/t)

La información generada por el FBRM a  $G \sim 50$  1/s muestra que existe un efecto significativo de las sales al flocular relave con arcilla caolín (Figura 5.4). En la figura se incluyen los ensayos realizados con  $\text{CaCl}_2$  0,01 M y  $\text{MgCl}_2$  0,05 M.

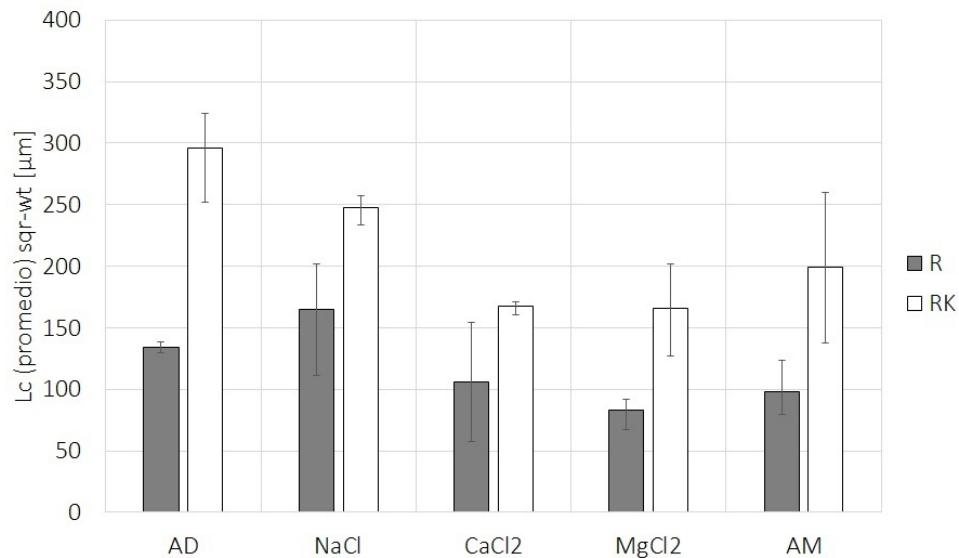


Figura 5.4: Longitud de cuerdas promedio ( $L_c$ ) a tiempo de floculación 6 s y  $G$  constante, para relave puro (R) y relave con arcilla caolín (RK) en agua destilada (AD), NaCl (0,17 M),  $\text{CaCl}_2$  (0,01 M),  $\text{MgCl}_2$  (0,05 M) y agua de mar (AM) (Cp 7%, dosis PAM-A 30 g/t,  $G \sim 50$  1/s)

Para analizar el efecto de la frecuencia de exposición de los agregados a la zona de alto corte (cizalle) del agitador (que tan expuestos estuvieron los agregados al contacto directo con el agitador), se determinó el tiempo de circulación ( $t_c$ ). El  $t_c$  representa el tiempo promedio requerido para que los agregados alcancen el propulsor (o agitador) y retornen a su posición original dentro del estanque de mezcla. Este valor se estima a través de la relación del volumen de mezcla ( $V$ ), la capacidad de bombeo del propulsor ( $N_q$ ), la velocidad de agitación ( $N$ ) y el diámetro del propulsor ( $D$ ) de acuerdo a la siguiente expresión (Spicer et al., 1996):

$$t_c = \frac{V}{N_q N D^3} \quad (5.1)$$

La relación entre  $G$  y  $t_c$ , bajo las condiciones experimentales, se muestra en la Figura 5.5.

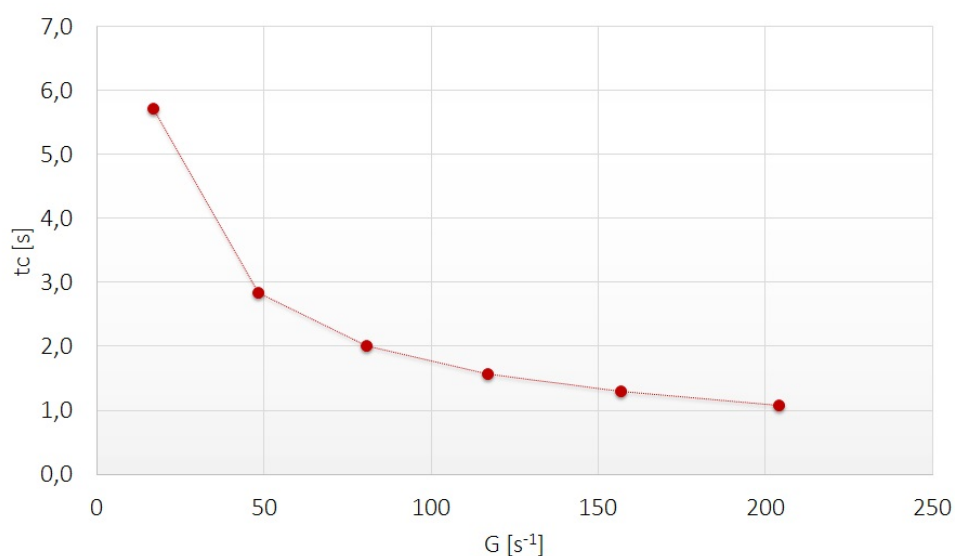


Figura 5.5: Frecuencia de exposición a la zona de alto corte del agitador ( $t_c$ ) versus gradiente de velocidad promedio ( $G$ )

Para estudiar el efecto del tiempo de circulación sobre el tamaño de los agregados, se estudió la relación entre la longitud de cuerdas promedio y el cociente entre el tiempo de floculación y el tiempo de circulación. En la Figura 5.6 se muestran los resultados, donde se observa una tendencia lineal, que depende del tipo de material primario principalmente, lo cual indica que (para el tiempo de medición, correspondiente a 6 s) el tamaño de los agregados se ve favorecido por el tiempo de floculación (existe un tiempo crítico para que se formen agregados) y que el tiempo de circulación (o exposición al cizalle) lo afecta negativamente.

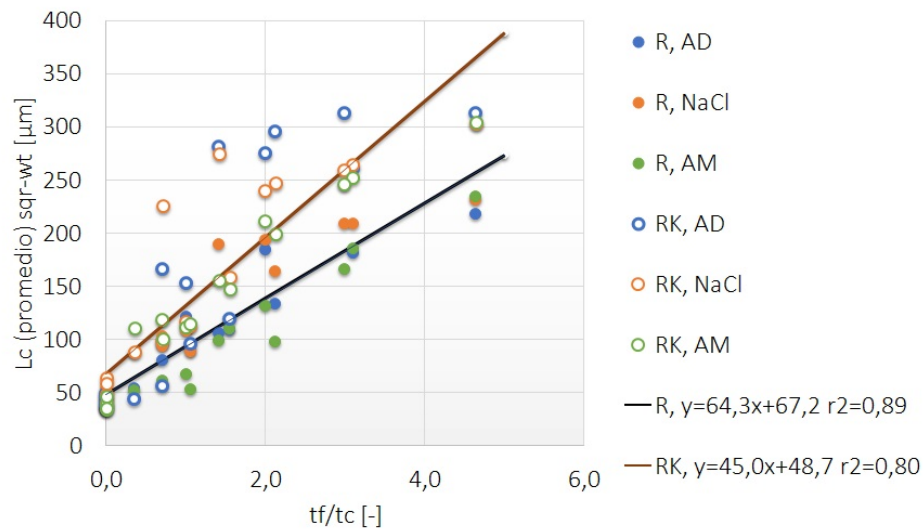


Figura 5.6: Longitud de cuerdas promedio ( $L_c$ ) a tiempo de floculación 6 s versus tiempo de floculación normalizado por tiempo de circulación ( $t_f/t_c$ ) para relave puro (R) y relave con arcilla caolín (RK) en agua destilada (AD), NaCl (solución 0,17 M) y agua de mar (AM) ( $C_p$  7 %, dosis PAM-A 30 g/t)

## 5.2. Velocidad de sedimentación

Los resultados de los ensayos realizados con relave en agua destilada a los diferentes gradientes de velocidad promedio aplicados se muestran en la Figura 5.7. En ella se observa un valor máximo de velocidad de sedimentación a un gradiente de velocidad promedio de  $G \sim 50$  1/s, desde el cual al aumentar dicho valor disminuye la velocidad de sedimentación. El valor de  $G$  que maximiza la velocidad de sedimentación es cercano al reportado por Addai-Mensah et al. (2007), quienes realizaron ensayos en una celda de Couette variando la tasa de deformación, utilizando caolinita pura floculada mezclada con una poliacrilamida aniónica (PAM A) en dosis de 250 g/t. Los resultados de dicho autor se comparan con los obtenidos en el presente estudio, los autores no detallan como estimaron el valor de  $G$  en dicha celda, en las condiciones particulares de la celda con que trabajaron.

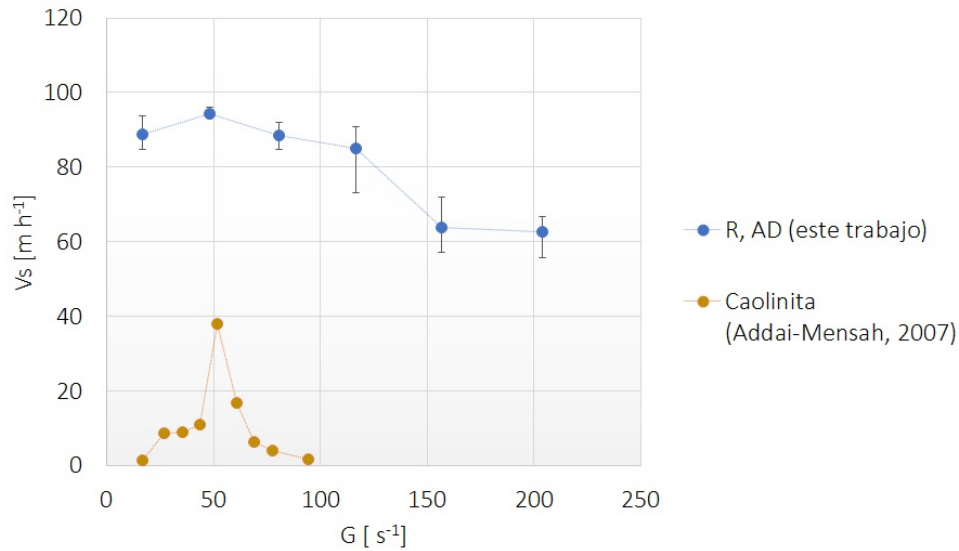


Figura 5.7: Velocidad de sedimentación  $V_s$  de relave (R) versus distintos gradientes de velocidad promedio  $G$ . Los resultados son comparados con los de Addai-Mensah et al. (2007) para caolinita pura floculada con PAM-A (dosis 250 g/t). ( $t_f$  20 s,  $C_p$  7%, dosis PAM-A 30 g/t)

La misma tendencia se obtuvo al realizar ensayos con relave con arcilla y/o en presencia de medio salino. La comparación de los resultados indican que la velocidad de sedimentación óptima ocurre a gradientes de velocidad promedio similares, con excepción de los ensayos realizados a relave con arcilla en agua de mar, cuyo promedio se encuentra en  $G \sim 70$  1/s (no así su rango de variación). Los resultados se presentan en la Figura 5.8.

Los resultados de velocidad de sedimentación indican que existen condiciones ortocinéticas puntuales ( $G \sim 50$  1/s) que generan velocidades de sedimentación más altas (para igual tiempo de mezcla floculante-relave), las cuales son independientes de la presencia de arcilla y/o sales en el medio. Esto indicaría, que los agregados de mayor velocidad de sedimentación son formados a través de la maximización de los procesos constructivos –interacción del polímero con las partículas y colisión entre partículas– y la minimización de procesos destructivos que corresponden a rotura de cadenas del polímero y de agregados por cizalle, lo cual es consistente con la teoría de floculación ortocinética de Gregory (1988), con los resultados experimentales de Zhu et al. (2016) (2.9) con caolinita y de Spicer et al. (1996) con partículas de poliestireno (ambos autores midieron tamaño de los agregados, no determinaron velocidad de sedimentación) y, con los resultados de McFarlane et al. (2006) y Addai-Mensah (2007) (ver Figura 2.11).

Adicionalmente, se observa que la presencia de arcilla y la presencia de sales afectan significativamente la velocidad de sedimentación. Esto indica que los procesos de fragmentación y formación de agregados son diferentes dependiendo del tipo de material y del medio en el que ocurren, lo cual se analiza en detalle más adelante.

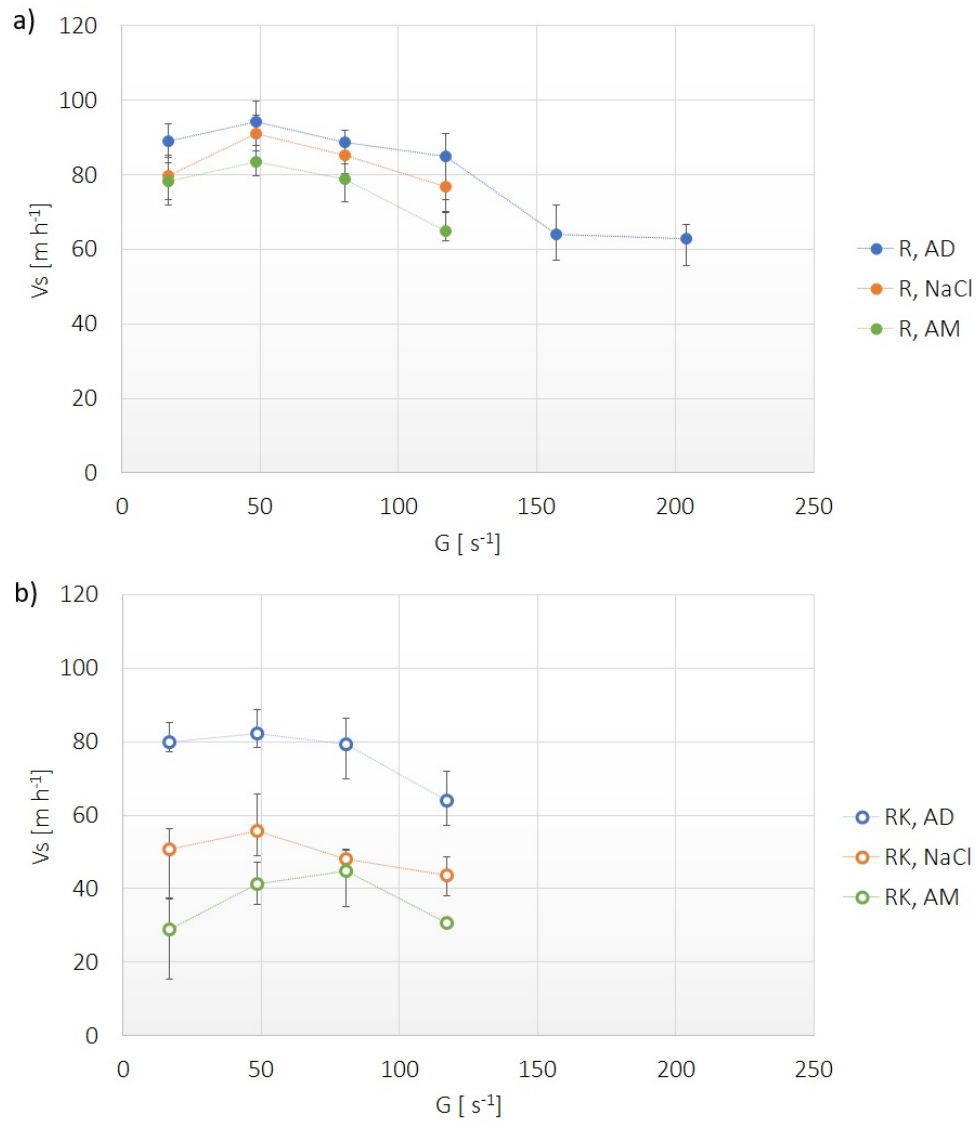


Figura 5.8: Velocidad de sedimentación  $V_s$  versus distintos gradientes de velocidad promedio  $G$  para a) Relave (R) y b) Relave con arcilla (RK) en agua destilada (AD), NaCl (solución 0,17 M) y agua de mar (AM) ( $t_f$  20 s,  $C_p$  7%, dosis PAM-A 30 g/t)

### 5.3. Relación largo de cuerdas y la velocidad de sedimentación

Al comparar el longitud de cuerdas promedio obtenida al flocular relave puro y relave con arcilla, en agua de diferente salinidad –bajo el mismo gradiente de velocidad promedio– se observa que a mayor tamaño de floculos, mayor es la velocidad de sedimentación y que existe una dependencia del tipo de material en el comportamiento (ver Figura 5.9).

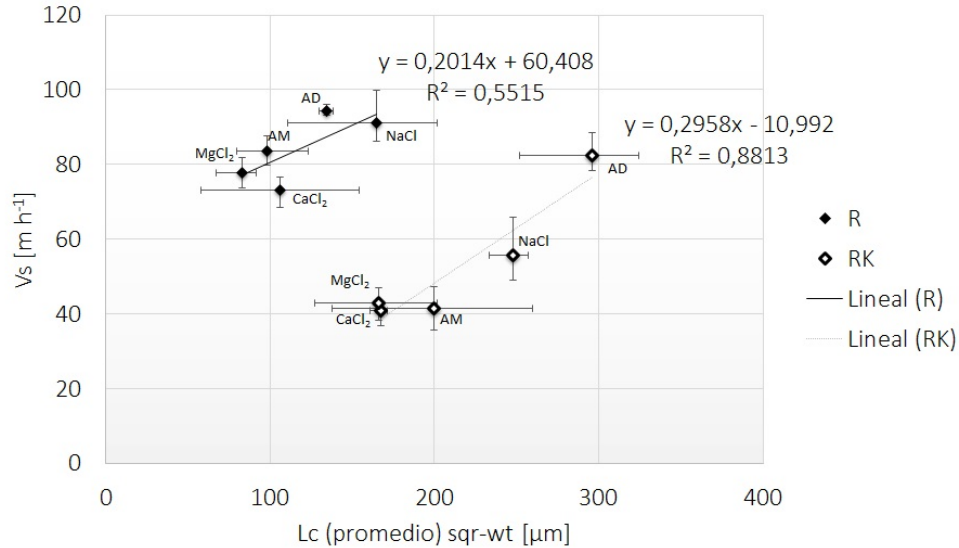


Figura 5.9: Velocidad de sedimentación  $V_s$  longitud de cuerdas promedio  $L_c$  para Relave (R) y Relave con arcilla (RK) ( $t_f$  20 s,  $C_p$  7 %, dosis PAM-A 30 g/t,  $G \sim 50$  1/s)

Los agregados formados en agua destilada en presencia de caolinita son más grandes, posiblemente producto de la repulsión electrostática entre las caras de las partículas de caolinita y el floculante aniónico, que permite que sólo una fracción del floculante se adsorba en el material (Clark et al., 1990; Nasser y James, 2006), principalmente en los bordes (Taylor et al., 2002), la repulsión electrostática entre las caras y el floculante aniónico producirá agregados de estructura abierta, lo cual se refleja en largos de cuerda mayores que los de los agregados cuyas partículas primarias eran sólo relave.

Al agregar sal (en concentraciones y composición similares a las del agua de mar), la densidad de carga del floculante disminuye y éste se enrolla, reduciendo sus sitios activos expuestos, lo cual cobra un efecto aún más importante cuando se debe adsorber en las partículas de caolinita, que tienen una superficie activa (localizada en sus bordes) pequeña. Por otro lado, la presencia de sales disminuye el ancho de la doble capa eléctrica y, por ende, la fuerza de repulsión entre partículas (ver sección 2.1.4). En consecuencia, al momento de flocular, el polímero entra en contacto con pequeños agregados (por coagulación), lo cual pareciera ser favorable, sin embargo el efecto del decaimiento en la efectividad del floculante

por disminución de su actividad es mayor que el efecto coagulante de la sal.

Para probar el efecto coagulante de las sales estudiadas se realizaron ensayos cualitativos en probetas pequeñas (25 mL), en los cuales sólo se agregó relave (con y sin caolinita) y sal en las condiciones del estudio. Los ensayos sin sal no mostraron cambios sustanciales a los pocos minutos del ensayo, sin embargo, al agregar NaCl se produjo sedimentación. Esto permite inferir que existe una cierta coagulación de las partículas presentes en presencia de este tipo de sal en la concentración estudiada.

Para conocer el efecto de las sales sobre la arcilla pura, se realizaron ensayos con arcilla caolín pura (sin relave), al pH natural de la pulpa. La adición de las sales generó una disminución del pH de la solución en casi un punto (desde 4,6 a 3,9), lo cual sucede debido al reordenamiento de las partículas producto de la disminución del ancho de la doble capa eléctrica que rodea a las partículas. Este cambio del pH de la solución afecta la carga superficial de las partículas y el grado de ionización del polímero. Los resultados se muestran en la Figura 5.10.

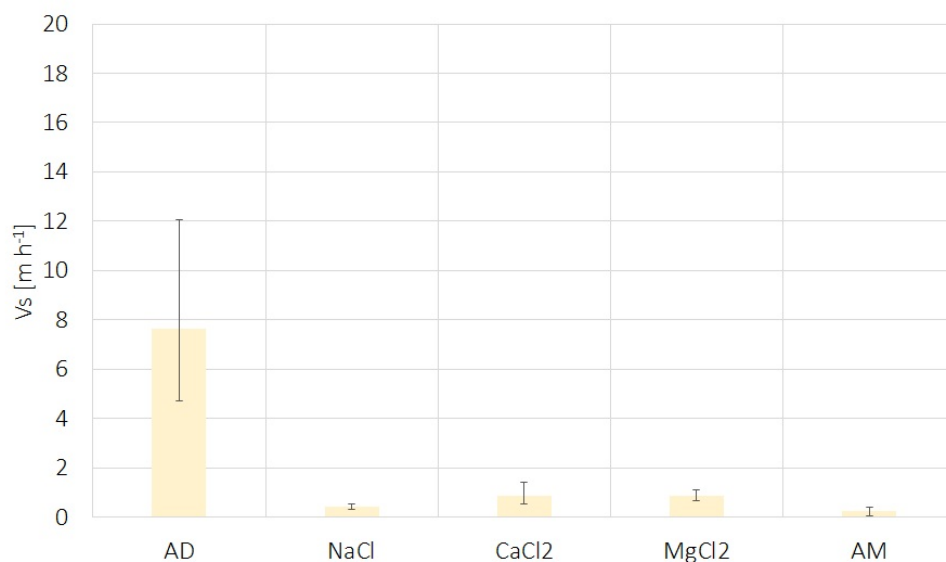


Figura 5.10: Velocidad de sedimentación ( $V_s$ ) de arcilla caolín 100 % en agua destilada (AD), NaCl (0,17 M), CaCl<sub>2</sub> (0,01 M), MgCl<sub>2</sub> (0,05 M) y agua de mar (AM) ( $t_f$  20 s, Cp 7 %, dosis PAM-A 30 g/t,  $G \sim 50$  1/s)

La relación entre el potencial Z y el pH se presentó en la Figura 4.3, en ella se mostró que a pH cercano a 5 el potencial Z es casi cero, mientras que al disminuir el pH el potencial aumenta (aumentando la repulsión entre las partículas). Por otra parte, el rango de pH favorable para una poliacrilamida aniónica como la utilizada varía entre 5 y 14, por lo que estos ensayos estarían cerca del límite adecuado para la acción del floculante. Por último, el floculante puede disminuir su actividad producto del “enrollamiento” provocado por la disminución de su densidad de carga en presencia de ciertas sales. Lo anterior explicaría el efecto negativo observado en la figura anterior.



Dependiendo de la fuerza iónica de la solución, el proceso de floculación en presencia de sales puede afectar al material –por la disminución del ancho de la doble capa eléctrica que rodea las partículas (Lim et al., 2009; Ji et al., 2013; Wang et al., 2014)– y al floculante, producto del cambio de la densidad de carga del polímero (Jeldres et al., 2017).

Para observar el efecto de la carga iónica (ver sección 2.3.3), se presenta el longitud de cuerdas promedio (Figura 5.11a) y la velocidad de sedimentación (Figura 5.11b) para los experimentos realizados a  $G \sim 50$  1/s, incluyendo aquellos realizados con  $\text{CaCl}_2$  y  $\text{MgCl}_2$ . En ella se observa que la salinidad afectó más el tamaño de los agregados formados en presencia de arcilla que sin ella. Sin embargo, no se observa una tendencia clara en cuanto al efecto de la carga iónica (se observa respecto a la valencia del catión).

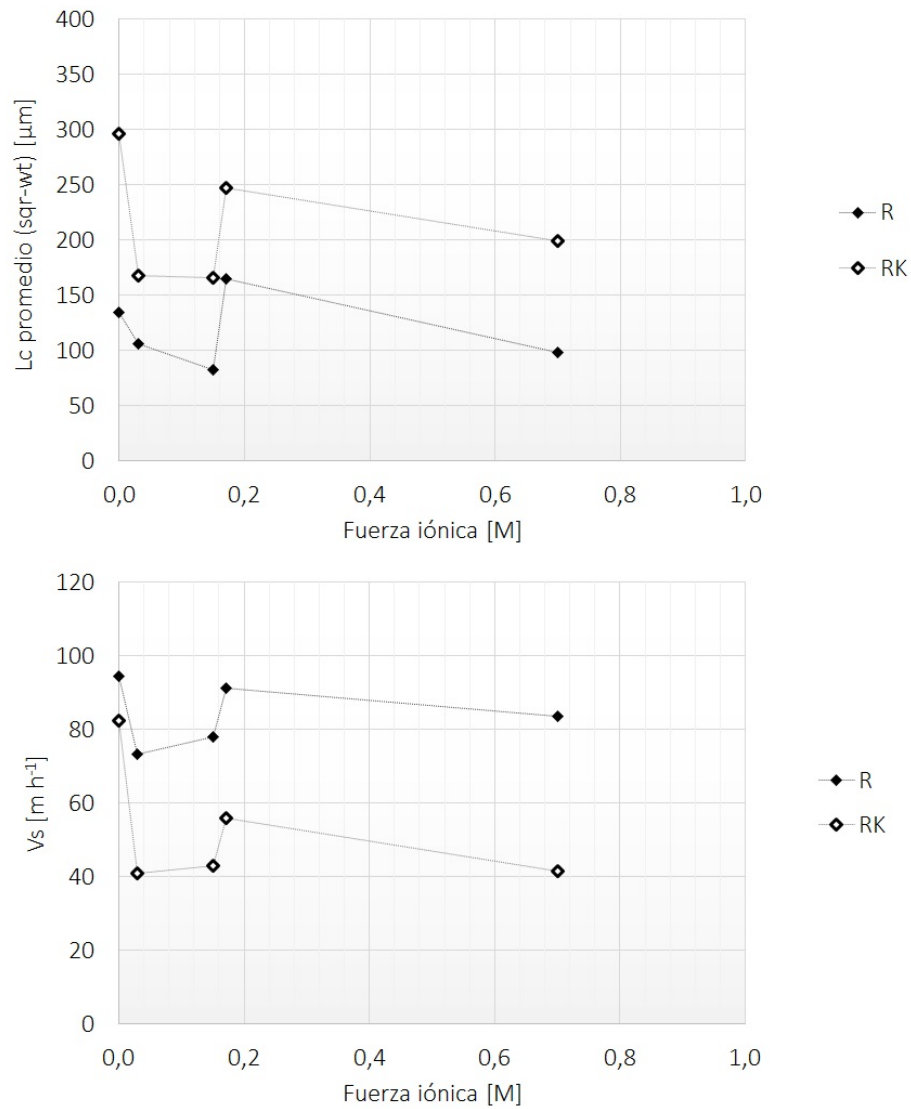


Figura 5.11: a) longitud de cuerdas promedio a 6 s de floculación y b) velocidad de sedimentación, versus fuerza iónica para relave (R) y relave con arcilla caolín (RK) ( $t_f$  20 s,  $C_p$  7%, dosis PAM-A 30 g/t)

Al pH de los ensayos, probablemente los bordes de la caolinita se encontraban con carga negativa, lo cual, al momento de flocular favorecería la formación de agregados voluminosos. Por otra parte, la presencia de cationes en el electrolito apantalla los grupos aniónicos del floculante (Jeldres et al., 2017), reduciendo significativamente su repulsión, dando como resultado cadenas más compactas y por ende menos disponibles para formar enlaces con el material.

## 5.4. Características de los agregados: densidad y concentración de sólidos

Los resultados obtenidos, sugieren que la presencia de arcilla induce a la formación de agregados de mayor tamaño, pero de menor densidad, lo cual afecta a la velocidad de sedimentación. Por otro lado, el efecto de las sales tiene un impacto significativo en la velocidad de sedimentación y en el tamaño de los agregados, sobretodo en presencia de arcilla.

La concentración volumétrica de los agregados fue estimada como la relación entre el volumen de sedimento a los 5 min de floculación y el volumen total (ver sección 4.3.2). En rigor, esto corresponde a la concentración volumétrica del lodo, sin embargo se ocupa este parámetro como una estimación de la concentración de agregados. Los resultados indican un aumento de la concentración de los agregados en los ensayos realizados con caolinita de aproximadamente un 50 %, independiente del medio en el que ocurrió la floculación y del grado de agitación (ver Figura 5.12, la  $C_v$  inicial del relave puro y con arcilla fue de 2,67 % y 2,73 % respectivamente).

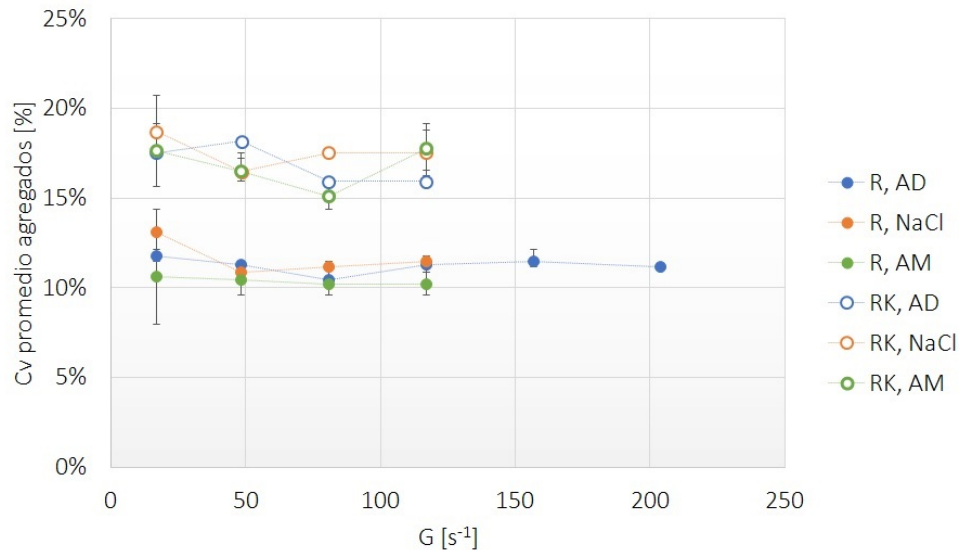


Figura 5.12: Efecto de  $G$  sobre la concentración en volumen ( $C_v$ ) a los 5 min de sedimentación para relave puro (R) y relave con arcilla caolín (RK) en agua destilada (AD), NaCl (0,17 M), y agua de mar (AM) ( $C_p$  7 %, dosis PAM-A 30 g/t)

Esto significa que no existen cambios sustanciales de densidad y compresibilidad de los agregados al flocular el mismo material bajo diferentes intensidades de mezcla (o  $G$ ), y que es el tipo de mineral el que incide en la densidad de los agregados (*i.e.* relave con o sin caolinita), probablemente producto de la forma en la cual se forman los agregados y a su estructura primaria.

Al respecto, Zbik et al. (2008) encontraron en sus pruebas de laboratorio que el floculante mantiene la estructura y orientación de las partículas primarias en el agregado, “congelando” su estructura principal (esto no fue estudiado a diferentes grados de agitación). Por otro lado, Spicer et al. (1996) indicaron que al flocular el mismo material bajo diferentes  $G$  se obtiene el mismo proceso evolutivo (comportamiento autosimilar), lo que permite caracterizar la formación de flóculos a través de una dimensión fractal ( $D_f$ ). En otras palabras, se alcanzan los mismos valores de dimensión fractal en el estado estacionario, sin embargo, el tiempo al cual se alcanza el estado estacionario fue dependiente de  $G$  (ver sección 2.3).

Para determinar la densidad de los agregados, se calculó la dimensión fractal de los agregados y luego se utilizó este valor en la estimación de la densidad utilizando las relaciones propuestas por Kranenburg (1994). La dimensión fractal fue estimada utilizando los datos generados por el FBRM (longitud de cuerdas “sqr-wt”) a los 6 s de floculación ( $R_a$  para agregados y  $R_p$  para partículas primarias), la concentración volumétrica de los agregados ( $\phi_a$ ) y la concentración volumétrica de las partículas primarias ( $\phi_p$ ), tal como se muestra en la siguiente relación.

$$\phi_a \sim \phi_p \left( \frac{R_a}{R_p} \right)^{(3-D_f)} \quad (5.2)$$

Dado que los valores de tamaño obtenido por el FBRM corresponden al longitud de cuerdas a los 6 s de floculación (existe un grado de alteración producto de que los ensayos fueron realizados hasta 20 s de floculación), la estimación de la dimensión fractal dará una tendencia y no corresponde al valor real.

La dimensión fractal estimada para cada experimento se muestra en la Figura 5.13, en el gráfico se incluye una imagen de Barnes (2000) que permite ilustrar el efecto de la dimensión fractal en la forma de los agregados.

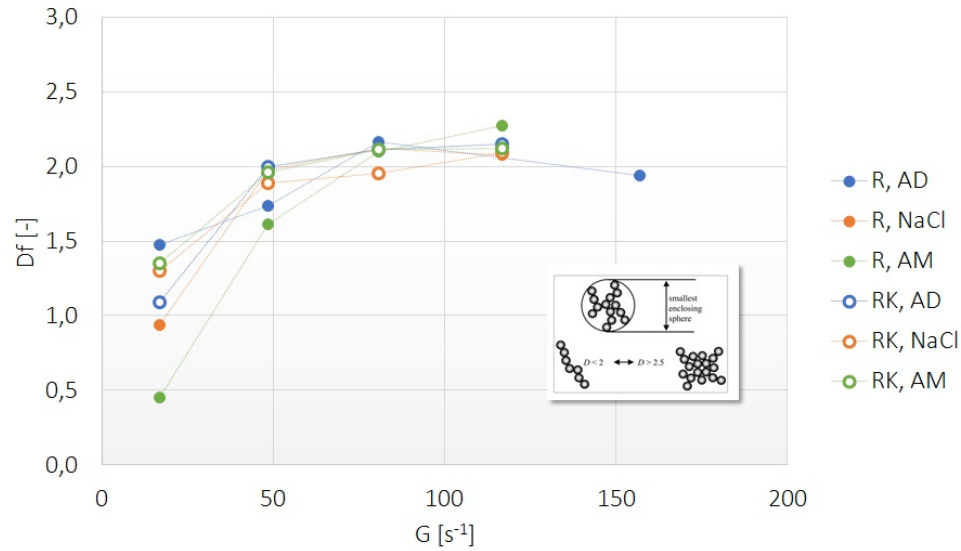


Figura 5.13: Dimensión fractal (tendencia) en relación a  $G$  con datos de longitud de cuerdas a los 6 s de floculación para relave puro (R) y relave con arcilla caolín (RK) en agua destilada (AD), NaCl (0,17 M) y agua de mar (AM). Esquema de agregados de Barnes (2000).  
(Cp 7 %, dosis PAM-A 30 g/t)

Los resultados indican una tendencia a formar agregados levemente más abiertos a baja velocidad de agitación, los cuales se van ramificando a medida que aumenta la intensidad de la mezcla. Considerando los resultados de Spicer et al. (1996), a bajos valores de  $G$  (*i.e.* < 50 1/s) no se habría alcanzado el estado estacionario a los 6 s de floculación.

La ecuación de Kranenburg (1994) descrita a continuación, permite estimar la densidad de los agregados ( $\rho_a$ ) basándose en la ley de conservación de masa y la dimensión fractal de los agregados.

$$\Delta\rho_a \sim \Delta\rho_p \left( \frac{R_p}{R_a} \right)^{(3-D_f)} \quad (5.3)$$

La Figura 5.14 muestra los resultados del cálculo de densidad de los agregados a partir de la dimensión fractal estimada. En ella no se observa una tendencia que indique con certeza la dependencia de la densidad con  $G$ , lo cual es consistente con las publicaciones estudiadas (Spicer et al., 1996; Zbik et al., 2008).

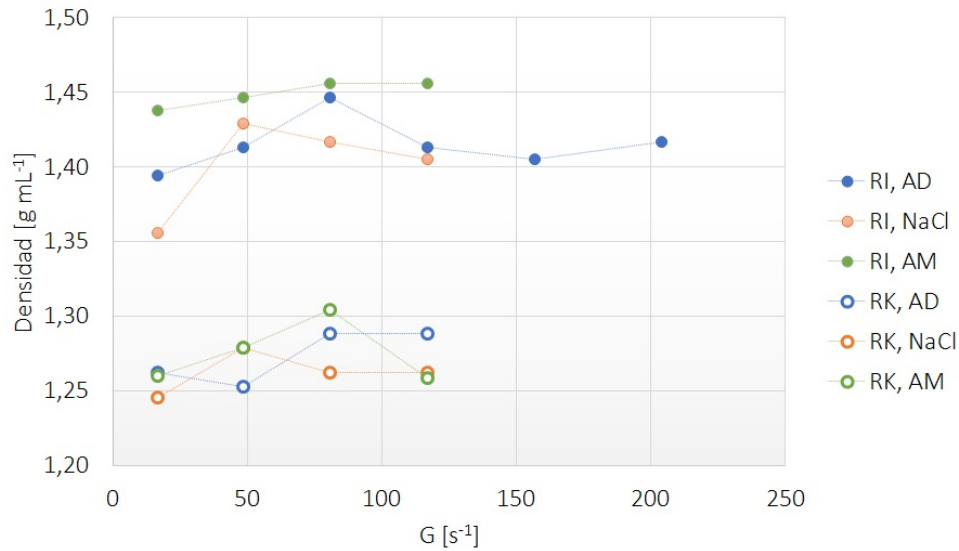


Figura 5.14: Densidad de agregados (tendencia) en relación a G con datos de longitud de cuerdas a los 6 s de floculación para relave puro (R) y relave con arcilla caolín (RK) en agua destilada (AD), NaCl (0,17 M) y agua de mar (AM) (Cp 7%, dosis PAM-A 30 g/t)

Considerando que los resultados indican la formación de agregados más grandes (a los 6 s) y de igual densidad al aumentar la intensidad de mezcla (sumado a los antecedentes analizados), se concluye que a velocidades de agitación más altas y pasado el tiempo de medición de longitud de cuerdas, los agregados podrían haber sido destruidos producto del cizalle y su destrucción también podría estar relacionada con el tipo de material. Lo anterior indica que se debe estudiar el tiempo de floculación como una variable de optimización de la velocidad de sedimentación, lo cual está fuera del alcance de esta Tesis.

## 5.5. Efectos en la turbidez del sobrenadante

Para el análisis de turbidez se tomó una muestra de sobrenadante desde el cilindro de decantación, transcurridos 5 min desde el inicio del ensayo. Adicionalmente, se generó sobrenadante de pruebas de relave con y sin arcilla caolín en cantidad suficiente como para producir una curva de calibración NTU vs concentración. Esta curva permitió corregir los resultados de turbidez por la concentración real del sobrenadante. Los resultados obtenidos de turbidez y concentración del sobrenadante se muestran en la Figura 5.15.

Los resultados indican que al aumentar la intensidad de mezcla disminuye la turbidez y concentración de sólidos del sobrenadante, posiblemente debido al aumento de la probabilidad de colisiones entre las partículas presentes en el medio, lo cual favorece la formación de agregados y su posterior sedimentación.

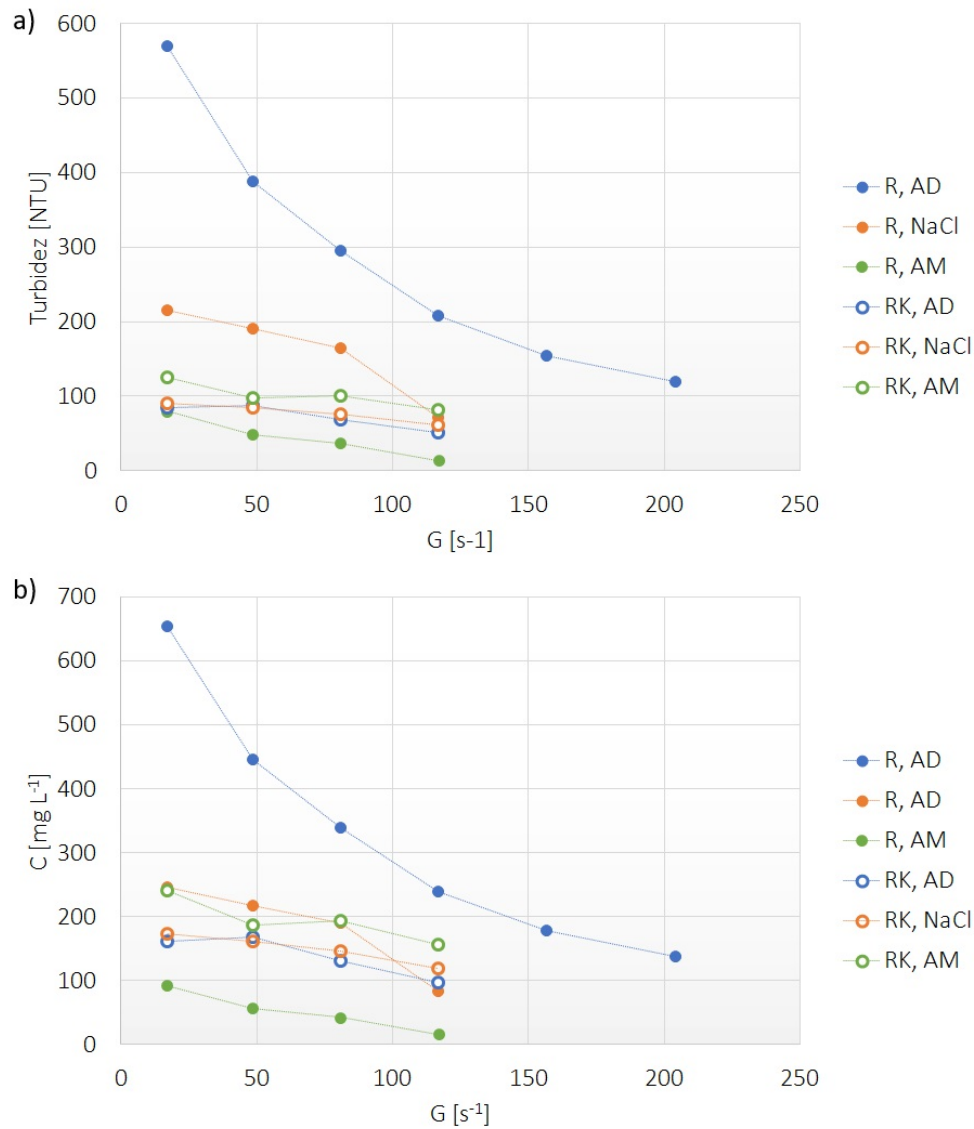


Figura 5.15: a) Cambios en la turbidez y b) cambios en la concentración, en relación al gradiente de velocidad promedio para relave puro (R) y relave con arcilla caolín (RK) en agua destilada (AD), NaCl (0,17 M) y agua de mar (AM) (Cp 7 %, dosis PAM-A 30 g/t)

La turbulencia afecta la coagulación a través de dos mecanismos de colisión diferentes: (1) colisiones inducido por el movimiento de las partículas debido a las fluctuaciones de velocidad del fluido (en relación al fluido) y (2) las colisiones inducidas por el movimiento de partículas con el fluido (Saffman y J., 1956). En sistemas con partículas pequeñas (relativo al tamaño de los remolinos formados en el reactor) y de diferentes diámetros, la turbulencia (o gradientes de velocidad locales), permite que las partículas cercanas posean a su vez diferentes velocidades, favoreciéndose las colisiones entre ellas. Por otro lado, cuando las partículas se mueven con el fluido, pero poseen diferente densidad, también se inducen colisiones y se favorece la disminución de la turbidez (Wang, 1988).

La eficiencia de colisión se define como la probabilidad de formar agregados producto de colisiones. Si la eficiencia de colisión es alta, los agregados se forman rápidamente y la suspensión pasa a ser inestable, mientras que si la eficiencia de colisión se aproxima a cero, los agregados se forman con dificultad y la suspensión es estable. La eficiencia de colisión depende principalmente de la estructura de la doble capa eléctrica de partículas. El número total de agregados formados con éxito por unidad de tiempo depende la eficiencia de colisión entre partículas y de la frecuencia de dichas colisiones (Wang, 1988).

De acuerdo a Zhu et al. (2016), quienes se basan en la ecuación de Smoluchowski modificada (ecuación que describe la tasa de cambio de la concentración de partículas de un tamaño bajo cizalle, como el resultado de la floculación de partículas de tamaños más pequeños y a la pérdida por floculación con partículas de otros tamaños), la tasa de floculación  $k_{ij}$  entre  $n$  partículas/agregados de tamaño  $i$  y  $j$ , es proporcional al coeficiente de eficiencia de colisión  $\alpha$  y a la frecuencia de colisión  $\beta_{ij}$  entre partículas por el producto de la concentración de las partículas  $i$  y  $j$ , según la siguiente expresión:

$$k_{ij} = \alpha\beta_{ij}n_i n_j \quad (5.4)$$

La frecuencia de colisión  $\beta$  es una función del tipo de colisión (*i.e.* pericinética u ortocinética) o por diferencia de velocidad de sedimentación. Y el coeficiente de eficiencia de colisión  $\alpha$  es una función del grado de desestabilización de las partículas (varía entre 0 y 1, mientras más alto es el grado de desestabilización, mayor es  $\alpha$ ). En consecuencia,  $\beta$  representa la eficiencia del transporte que induce colisiones y  $\alpha$  el porcentaje de esas colisiones que generan una unión. Smoluchowski, a partir de supuestos que simplifican el análisis, desarrolló una expresión analítica para  $\beta$  que corresponde a:

$$\beta_{orthokinetic} = \frac{1}{6} \frac{du}{dy} (d_i + d_j)^3 \quad (5.5)$$

Donde  $du/dy$  es el gradiente de velocidad del fluido, y es proporcional al  $G$  utilizado en el presente estudio. En consecuencia, al aumentar la energía cinética del sistema –dada por la velocidad de agitación– la frecuencia de colisiones entre partículas aumenta, lo cual permite disminuir la turbidez del sobrenadante gracias a la formación de agregados de mayor peso que las partículas primarias. Adicionalmente, los agregados formados en presencia o ausencia de arcilla, tienen diferente tamaño (ver Figura 5.9) y densidad (ver Figura 5.14), lo cual provoca un efecto en las colisiones diferente dependiendo del tipo de material floculado. Por último, al agregar arcilla, se tiene un sistema aún más heterogéneo que facilita las colisiones entre partículas.

Otra alternativa para disminuir la turbidez, sería aumentar la efectividad de las colisiones disminuyendo la magnitud de la barrera energética que rodea a las partículas, o sea, cambiando  $\alpha$ . Para estudiar esto, se determinó el potencial  $Z$  de pulpa con NaCl (10 g/L) y sin NaCl. El potencial  $Z$  del relave en agua destilada fue de -31 mV ( $\pm 5$  mV, este error sólo se informa una vez dado que es el error del instrumento) mientras que al agregar NaCl (10 g/L) el potencial disminuyó a 0,00 mV; en presencia de arcillas la respuesta fue similar,



disminuyendo desde -28 mV en agua destilada a -0,5 mV en medio NaCl (10 g/L), en ensayos realizados bajo las mismas condiciones de concentración de sólidos. Este cambio en el potencial producido por el NaCl, también favorece la disminución de la turbidez producto de la disminución del ancho de la doble capa eléctrica, lo cual beneficia la unión entre las partículas, permitiendo que las colisiones den como resultados uniones más eficientes.

Para estudiar el efecto de la arcilla sobre la disminución de la turbidez al efectuar ensayos en agua destilada, se midió el potencial Z del relave y de la arcilla caolín a diferentes concentraciones de sólidos (ver Figura 4.2). Adicionalmente se estudió el potencial Z de la solución sobrenadante obtenida de ensayos con arcilla en agua destilada y se obtuvo una curva con dependendencia de la concentración de sólidos (similar a la de la arcilla caolín, con valores levemente menos negativos), esto sugiere que existe una alta concentración de arcillas en el sobrenadante cuya carga neta es levemente superior a la de la arcilla caolín. Las arcillas, al tener cargas diferentes en sus caras y bordes, pueden entregar indicaciones de potencial Z (bajo la técnica utilizada en esta Tesis) dependientes de la concentración, producto de la interacción que existe entre partículas (lo cual fue demostrado con las mediciones realizadas en la presente Tesis y la teoría estudiadas).

En este caso, la disminución de la turbidez en presencia de arcilla en agua destilada, se ve favorecida por la unión entre las partículas del sobrenadante –con caras y bordes probablemente de carga opuesta– y de la arcilla caolín, que también tiene caras y bordes de diferente carga.

De acuerdo a lo anterior, la disminución de la turbidez se ve favorecida por:

- La velocidad de agitación, por aumento de la frecuencia de colisión entre partículas.
- La presencia de NaCl, que disminuye el espesor de la doble capa y promueve uniones más eficientes.
- La heterogeneidad de las partículas que forman la pulpa.

# Capítulo 6

## Modelos de velocidad de sedimentación estudiados

### 6.1. Comparación con resultados experimentales

En teoría, todas partículas sólidas en una pulpa están sometidas a una velocidad de sedimentación gravitacional, lo cual puede ser estimado, en su condición terminal, por la ley de Stokes que se refiere a la fuerza de fricción que experimenta una partícula esférica moviéndose en un fluido en un régimen laminar. A partir de la ley de Stokes se puede establecer la relación de la velocidad de sedimentación ( $v_s$ ) de las partículas con el campo gravitacional ( $g$ ), su diámetro característico ( $d$ ), la densidad de las partículas ( $\rho_p$ ), la densidad del fluido ( $\rho_f$ ) y la viscosidad del fluido ( $\mu_f$ ) de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$v_s = \frac{gd^2(\rho_p - \rho_f)}{18\mu_f} \quad (6.1)$$

Al comparar los resultados experimentales con los estimados mediante la ecuación de Stokes (considerando las propiedades de los agregados, no de las partículas), se observa que las velocidades de sedimentación experimentales son menores que las estimadas para el relave sin arcilla, mientras que con arcilla ocurre lo contrario (ver Figura 6.1).

Esto se debe a que la ecuación de Stokes no toma en cuenta la no esfericidad de las partículas formadas, su porosidad y el apantallamiento entre ellas al sedimentar (Wang et al. 2014, Heath et al. 2014).

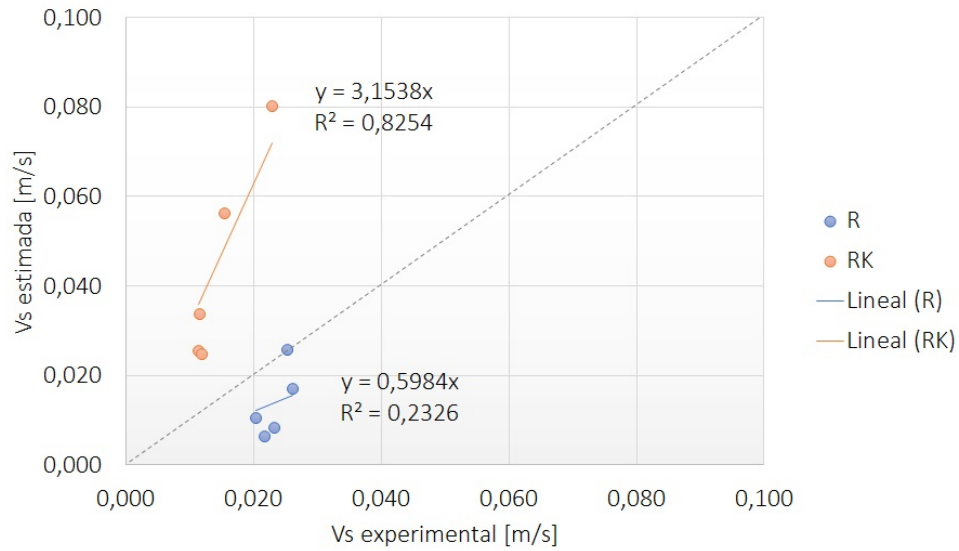


Figura 6.1: Comparación velocidad de sedimentación experimental con estimada por ecuación de Stokes (relave (R), relave con arcilla caolín(RK),  $C_p$  7 %, dosis PAM-A 30 g/t,  $G \sim 50$  1/s)

Al reemplazar en la ecuación de Stokes la densidad del sólido por la de los agregados se tiene la tendencia mostrada en la Figura 6.2.

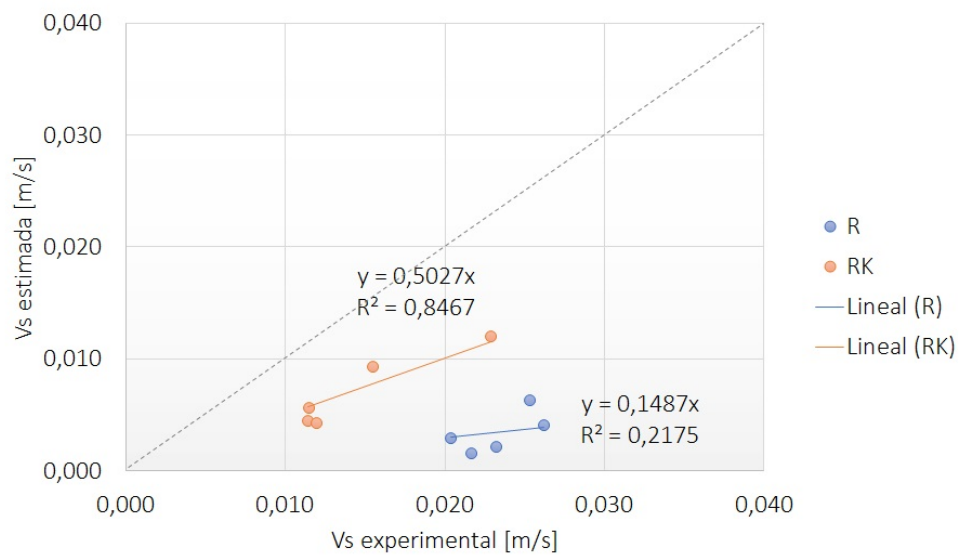


Figura 6.2: Comparación velocidad de sedimentación experimental con estimada por ecuación de Stokes, usando densidad de los agregados (relave (R), relave con arcilla caolín(RK),  $C_p$  7 %, dosis PAM-A 30 g/t,  $G \sim 50$  1/s)

La ecuación de Richardson y Zaki (1954) permite corregir la expresión de Stokes para

modelar la sedimentación de un conjunto de partículas esféricas uniformes, en términos de su concentración volumétrica (este es sólo un ejemplo, existen varios modelos en la literatura, Davis (1985) presenta una recopilación de varios modelos):

$$v = v_{\infty}(1 - C_v)^n \quad (6.2)$$

Richardson y Zaki (1954) proponen un valor de 4,65 para n considerando un número de Reynolds menor a 0,2, el cual corresponde a condiciones bajo las cuales las fuerzas inerciales son despreciables y el cociente entre el diámetro de las partículas y las del cilindro tiende a 0.

Utilizando la ecuación de Stokes y la de Richardson y Zaki obtienen la siguiente ecuación:

$$v = \frac{gd_a^2(\rho_s - \rho_f)}{18\mu_f}(1 - C_{v/a})^{4,65} \quad (6.3)$$

Donde  $d_a$  corresponde al diámetro de los agregados.

Al graficar los resultados experimentales con la velocidad de sedimentación corregida por la acción del grupo de partículas en la sedimentación y utilizando las propiedades de los agregados, se obtiene la relación mostrada en la Figura 6.3, en la cual se observa que esta corrección no es satisfactoria para predecir los valores obtenidos experimentalmente.

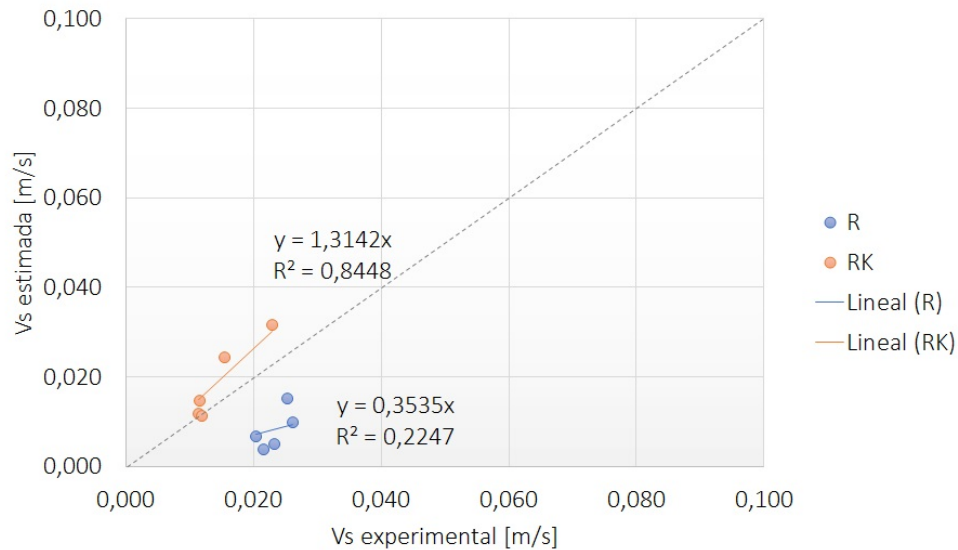


Figura 6.3: Comparación velocidad de sedimentación experimental con estimada por ecuación de Stokes y Richardson y Zaki (relave (R), relave con arcilla caolín(RK), Cp 7 %, dosis PAM-A 30 g/t,  $G \sim 50$  1/s)

Para considerar la no esfericidad de los agregados, Michaels y Bolger (1962) proponen utilizar la dimensión fractal, utilizando la relación de diámetro entre los agregados ( $d_a$ ) y las

partículas ( $d_p$ ) y su proporcionalidad con la masa de los agregados ( $m$ ):

$$m \left( \frac{d_a}{d_p} \right)^{D_f} \quad (6.4)$$

Lo anterior, implica que la densidad de los agregados ( $\rho_a$ ) es menor a la de una partícula uniforme siguiendo la siguiente relación entre la densidad del sólido ( $\rho_s$ ), la densidad del líquido ( $\rho_f$ ) y el diámetro de las partículas primarias ( $d_p$ ):

$$(\rho_{agg} - \rho_s) = (\rho_s - \rho_f) \left( \frac{d_a}{d_p} \right)^{(D_f-3)} \quad (6.5)$$

Entonces, la fracción volumétrica de sólido ( $\phi_s$ ) es menor a la de los agregados ( $\phi_a$ , aumentando la interacción de las partículas (base de la ecuación de Richardson y Zaki) de la siguiente forma:

$$\phi_{eff} = \phi_s \left( \frac{d_a}{d_p} \right)^{(3-D_f)} \quad (6.6)$$

Al combinar las ecuaciones de Stokes, Richardson y Zaki, la dimensión fractal y la relación de densidad de los agregados se tiene lo siguiente (Michaels y Bolger, 1962):

$$v = \frac{gd_a^2(\rho_s - \rho_f)}{18\mu_f} \left( \frac{d_a}{d_p} \right)^{(3-D_f)} \left[ 1 - \phi_s \left( \frac{d_a}{d_p} \right)^{(3-D_f)} \right]^{4,65} \quad (6.7)$$

Al graficar los resultados experimentales con la velocidad de sedimentación corregida por la acción del grupo de partículas en la sedimentación y su no esfericidad, se obtiene la relación mostrada en la Figura 6.4, en la cual se observa que esta corrección no es satisfactoria para predecir los valores obtenidos experimentalmente.

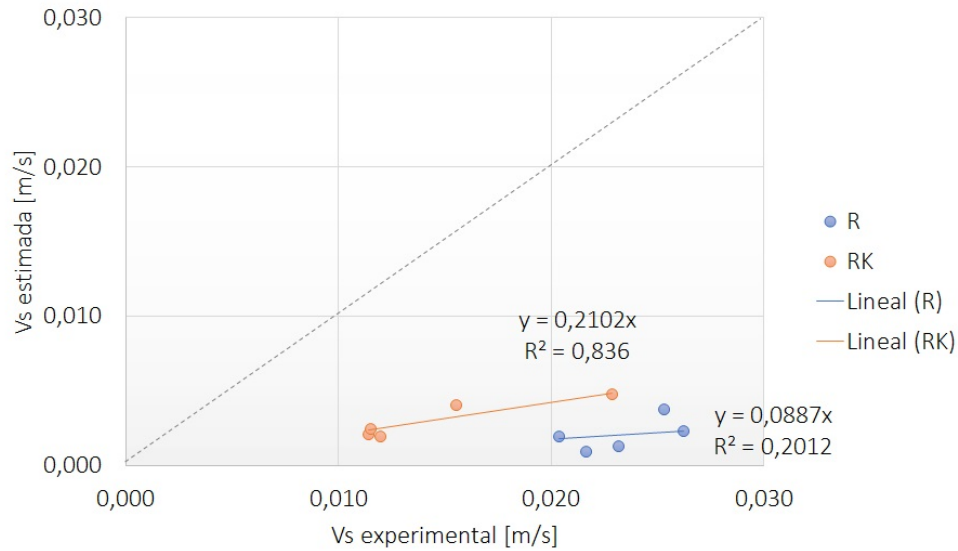


Figura 6.4: Comparación velocidad de sedimentación experimental con estimada por ecuación de Stokes y Richardson y Zaki y dimensión fractal, propuesta por Heath et al. (2006)  
 (relave (R), relave con arcilla caolín (RK),  $C_p$  7 %, dosis PAM-A 30 g/t,  $G \sim 50$  1/s)

## 6.2. Análisis de los ajustes obtenidos

Estos modelos han dado buen ajuste en otras publicaciones (Heath et al., 2002), lo cual hace sospechar de la validez de los resultados de diámetro de los agregados utilizados (tanto como valor puro, como para la estimación de la dimensión fractal), la cual en realidad corresponde a longitud de cuerdas promedio.

Los resultados indicaron tendencias coherentes entre velocidad de sedimentación y longitud de cuerdas (ver sección 5.3), sin embargo pareciera que no es adecuado utilizar directamente los datos del FBRM sino que deben ser post-procesados para estimar adecuadamente el tamaño de los agregados.

De hecho, Li et al. (2013) desarrollaron un método empírico para relacionar la distribución del tamaño con la información provista por la FBRM (para cristales de Paracetamol), sin embargo, su metodología requiere una gran cantidad de muestra y esfuerzos de laboratorio importantes para calibrar el modelo bajo cada condición; un aspecto que es aún más complejo en el caso de los sistemas con agregados como el de la presente Tesis.

Otros investigadores, como Pandit y V. (2016), han desarrollado modelos matemáticos basados en el desarrollo de funciones de probabilidad, que utilizan el problema inverso para resolver la distribución de tamaño de partículas a partir de una distribución de tamaño de

cuerdas dada. Esto se realiza de la siguiente forma: (1) definir una distribución de tamaño de cuerdas (CLD) para cada tamaño de partícula, (2) suponer una distribución de tamaño de partículas (PSD) y estimar una distribución de tamaño de cuerdas a partir del PSD dado y la función definida en el primer paso y (3) resolver el problema inverso comparando el CLD estimado con el CLD real. En la Figura 6.5 se muestra un esquema de la metodología propuesta por Pandit y V. (2016).

Lo anterior menos laborioso en términos de experimentales, sin embargo, se requiere tomar en cuenta al menos la forma de los agregados y las condiciones ópticas en las cuales son adquiridos los datos, con el fin de definir adecuadamente la función de probabilidad a utilizar y obtener un resultado con un significado físico adecuado.

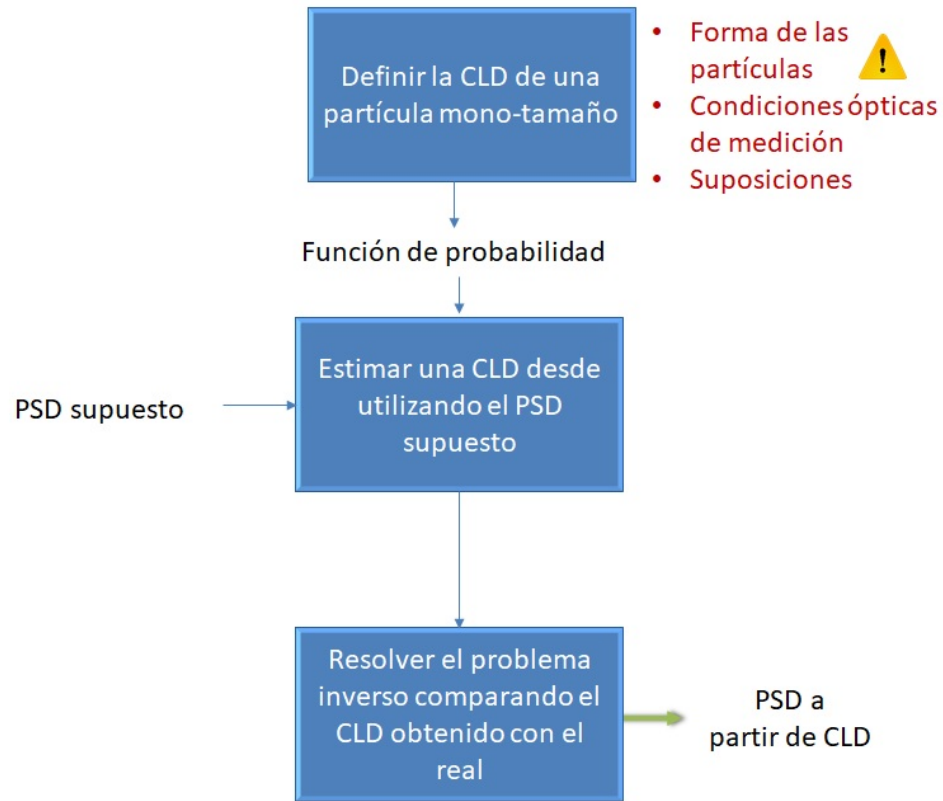


Figura 6.5: Metodología para obtener distribución de tamaño de partículas (PSD) a partir de una distribución de tamaño de cuerdas (CLD)



# Capítulo 7

## Conclusiones

A partir de los experimentos realizados se pudo estudiar el efecto de las condiciones hidrodinámicas, la presencia de iones y de arcilla, en el proceso de floculación de un relave de sulfuro de cobre de una minera de la zona central de Chile. Las condiciones hidrodinámicas fueron variadas imponiendo diferentes gradientes de velocidad promedio (“ $G$ ”) al mezclar el floculante con el relave, mientras que la presencia de iones se estudió modificando el medio base (que era agua destilada) agregando NaCl (0,17 M), CaCl<sub>2</sub> (0,01 M), MgCl<sub>2</sub> (0,05 M) y reemplazándolo por agua de mar, por último el efecto de arcilla se estudió sustituyendo un 20 % del relave por arcilla caolín (~90 % pureza).

Los principales resultados de los experimentos se resumen en:

- En general, independiente del medio o mineral estudiado, la longitud de cuerdas de los agregados formados a los 6 s de floculación fue proporcional al gradiente de velocidad promedio aplicado.
- Los agregados formados en presencia de arcilla caolín presentaron longitudes de cuerda mayores que los sin arcilla, independiente del medio estudiado.
- En general, las sales tuvieron un efecto negativo sobre la longitud de cuerda de los agregados, disminuyéndolo.
- En general, las mayores velocidades de sedimentación fueron obtenidas a un gradiente de velocidad promedio de  $G \sim 50$  1/s, independiente del medio estudiado y de la presencia de arcillas.
- La presencia de arcilla y de sales afectó significativamente la velocidad de sedimentación.
- Al comparar la longitud de cuerdas promedio obtenida al flocular relave puro y relave con arcilla, en agua de diferente salinidad bajo el mismo gradiente de velocidad promedio  $G$ , se observó que mientras mayor fue la longitud de cuerdas, mayor fue la velocidad de sedimentación. También se observó una dependencia del tipo de material en el comportamiento.

- Los resultados mostraron un aumento de la concentración de los agregados en los ensayos realizados con caolinita de aproximadamente un 50 %, independiente del medio en el que ocurrió la floculación y del grado de agitación aplicado.
- Al aumentar la intensidad de mezcla disminuyó la turbidez y concentración de sólidos del sobrenadante.
- Las sales por sí solas presentaron un efecto coagulante visible tanto en sedimentación como en disminución de turbidez y concentración de sólidos en el sobrenadante.
- La presencia de arcilla caolín disminuyó la turbidez y la concentración de sólidos en el sobrenadante.

Los resultados sugieren que el efecto negativo de la presencia de sales –en las concentraciones utilizadas– fue el resultado de un posible apantallamiento del floculante producto de la disminución de su propia repulsión electrostática, lo cual disminuyó su efectividad. Esto se vio incrementado cuando se realizaron experimentos con arcilla dado que esta una superficie disponible para actuar con el floculante menor que la del relave. Ambos efectos no pudieron ser compensados por el efecto positivo de la sal en la reducción de las fuerzas de repulsión de las partículas, que permitió la formación de pequeños agregados.

La presencia de arcilla promovió la formación de agregados de mayor longitud de cuerdas, pero de menor densidad, lo cual afectó la velocidad de sedimentación de sus agregados. Esto es probablemente producto de la interacción del polímero con la caolinita, que sólo ocurre en sus bordes, lo cual promueve la formación de estructuras abiertas.

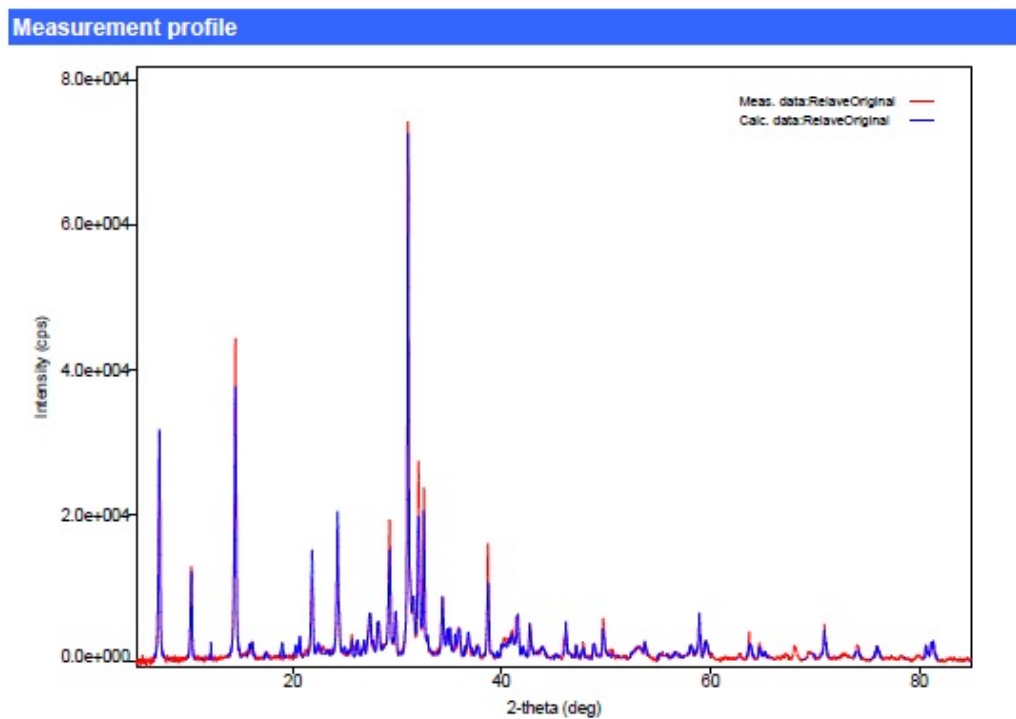
Por último, los resultados de velocidad de sedimentación indicaron que existen condiciones ortocinéticas puntuales ( $G \sim 50$  1/s) que generan velocidades de sedimentación más altas (para igual tiempo de mezcla floculante-relave), las cuales son independientes de la presencia de arcilla y/o sales en el medio –incluso son similares a las encontradas en la literatura–, sin embargo, estas condiciones no son las mismas que promueven las menores concentraciones de sólidos en el sobrenadante. En consecuencia, debe existir un balance entre los requerimientos de turbidez y las velocidades de sedimentación que se deseen alcanzar en un espesador y/o estudiar la posibilidad de realizar ambos procesos en forma separada.



# Apéndice A

## Análisis mineralógico

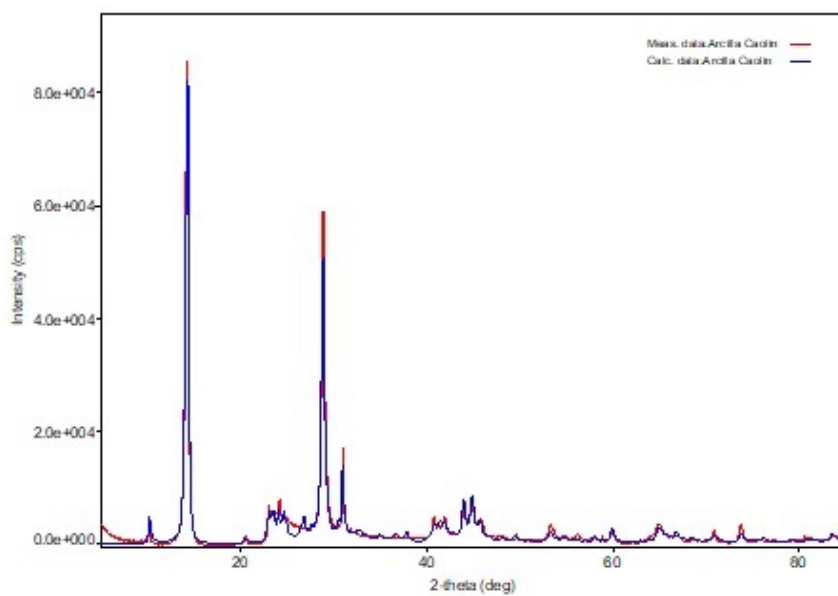
### A.1. Relave





## A.2. Arcilla caolín

Measurement profile



# Apéndice B

## Protocolos

### B.1. Densidad de sólido

El procedimiento utilizado para el cálculo de densidad de sólido fue el siguiente:

1. Pesar picnómetro ( $M1$ ) seco y limpio.
2. Llenar picómetro con material sólido (s) hasta la mitad y mesar ( $M2$ ).
3. Añadir agua ( $w$ ) destilada (temperatura conocida) y pesar ( $M3$ ).
4. Limpiar picnómetro y llenar con agua destilada ( $M4$ ).
5. Calcular densidad utilizando la ecuación B.1.

$$\rho_s = \rho_w \frac{(M2 - M1)}{(M4 + M2) - (M1 + M3)} \quad (\text{B.1})$$

### B.2. Potencial Z (pZ)

El procedimiento utilizado para la determinación del potencial Z fue el siguiente:

1. Agitar la mezcla sólido líquido por 10 *min*.
2. Medir pH y pZ con una curva de 3 *min*.
3. Utilizar el valor de pH y pZ final (las curvas se estabilizaron a los 2 *min* de medición).

# Apéndice C

## Códigos Octave

### C.1. Preparación de imágenes

```
%Procesa las imagenes obtenidas con i_prep_images.m
%Archivos de lectura y escritura
prepFilePath = 'C:\Users\Usuario\Documents\Tesis\02. Ensayos\1. Vs\prep\';
prepfilename = sprintf('%s%1.1d_%1.1d_im_prep.mat',prepFilePath,exp,rep);
OutFilePath = 'C:\Users\Usuario\Documents\Tesis\02. Ensayos\1. Vs\vel\';
outfile = sprintf('%s%1.1d_%1.1d_vel.mat',OutFilePath,exp,rep);

load(prepfilename);

%Variables
thr_int = 0.2; %Umbral definido para indicar altura

%Transforma cada cuadro de escala de grises a B&W y calcula el valor
%promedio de cada fila
for i = 1:size(zz.gray_frame,1)
    bw_frame = squeeze(im2bw(zz.gray_frame(i,:,:),zz.thr));
    x.bw_column(i,:) = mean(bw_frame,2);
end

%Calcula la altura
for i = 1:size(x.bw_column,1)
    ind = max(find(x.bw_column(i,:)>thr_int));
    if isempty(ind)
        x.ind_h(i) = 0;%length(x.bw_column);
    else
        x.ind_h(i) = ind;
    end
    x.h_cm(i) = (size(zz.gray_frame,2)-x.ind_h(i))*zz.mm_pixel*0.1;
```



```

end

%Guarda la informacion
if save_proc
    x.time = [0:zz.df/zz.frame_per_sec:(size(x.h_cm,2)-1)*zz.df/zz.frame_per_sec];
    x.df = zz.df;
    x.frame_per_sec = zz.frame_per_sec;
    save(outfile,"x");
end

%Grafica para ver resultados
clf;
plot(x.time(1:3:end),x.h_cm(1:3:end),"."); %modificar el intervalo
grid on;
grid minor;
ylabel('Altura [cm]', 'fontsize',14);
xlabel('Tiempo [s]', 'fontsize',14);

```

## C.2. Procesamiento de imágenes

```

function ii_proc_images(exp,rep,save_proc)
%Procesa las imagenes obtenidas con i_prep_images.m

%Archivos de lectura y escritura
prepFilePath = 'C:\Users\Usuario\Documents\Tesis\02. Ensayos\1. Vs\prep\';
prepfilename = sprintf('%s%1.1d_%1.1d_im_prep.mat',prepFilePath,exp,rep);
OutFilePath = 'C:\Users\Usuario\Documents\Tesis\02. Ensayos\1. Vs\vel\';
outfile = sprintf('%s%1.1d_%1.1d_vel.mat',OutFilePath,exp,rep);

load(prepfilename);

%Variables
thr_int = 0.2; %Umbral definido para indicar altura

%Transforma cada cuadro de escala de grises a B&W
%y calcula el valor promedio de cada fila
for i = 1:size(zz.gray_frame,1)
    bw_frame = squeeze(im2bw(zz.gray_frame(i,:,:),zz.thr));
    x.bw_column(i,:) = mean(bw_frame,2);
end

%Calcula la altura
for i = 1:size(x.bw_column,1)
    ind = max(find(x.bw_column(i,:)>thr_int));
    if isempty(ind)

```

```

        x.ind_h(i) = 0;%length(x.bw_column);
    else
        x.ind_h(i) = ind;
    end
    x.h_cm(i) = (size(zz.gray_frame,2)-x.ind_h(i))*zz.mm_pixel*0.1;
end

%Guarda la informacion
if save_proc
    x.time = [0:zz.df/zz.frame_per_sec:(size(x.h_cm,2)-1)*...
    zz.df/zz.frame_per_sec];
    x.df = zz.df;
    x.frame_per_sec = zz.frame_per_sec;
    save(outfile,"x");
end

%Grafica para ver resultados
clf;
plot(x.time(1:3:end),x.h_cm(1:3:end),".");
grid on;
grid minor;
ylabel('Altura [cm]', 'fontsize',14);
xlabel('Tiempo [s]', 'fontsize',14);

```

### C.3. Cálculo velocidad de sedimentación

```

function iii_proc_vel(exp,rep,i,f)
%Procesa la informacion de ii_proc_images.m

%Archivos de lectura y escritura
inFilePath      = 'C:\Users\Usuario\Documents\Tesis\...
02. Ensayos\1. Vs\vel\';
infilename      = sprintf('%s%1.1d_%1.1d_vel.mat',inFilePath,exp,rep);
OutFilePath     = 'C:\Users\Usuario\Documents\Tesis\02. Ensayos\1. Vs\vel\';
outfile        = sprintf('%s_vs.mat',OutFilePath);
outfile_graph_1 = sprintf('%s%1.1d_%1.1d_vs.pdf',OutFilePath,exp,rep);

load(infilename);

%Grafica para ver inicio y fin del tramo recto
clf;
plot(x.time(1:3:end),x.h_cm(1:3:end),'.');
hold on;

%Ajuste de recta en tramo recto

```

```

vel_param=polyfit(x.time(i:3:f),x.h_cm(i:3:f),1);
m = vel_param(1);
b = vel_param(2);
h_est = m*x.time(i:3:f)+b;

%Calculo error recta estimada
a = sum((x.h_cm(i:3:f)-h_est).^2);
b = sum((x.h_cm(i:3:f)-mean(x.h_cm(i:3:f))).^2);
coef_r2 = 1-a/b;

%Grafica la estimacion e indica error y velocidad en el grafico, guarda
plot(x.time(i:3:f),h_est);
grid minor on;
ylabel('Altura [cm]', 'fontsize',14);
xlabel('Tiempo [s]', 'fontsize',14);
axis([0,50,0,30]);
text(16,23,'exp: ', 'fontsize',14);
text(25,23,num2str(exp), 'fontsize',14);
text(30,23,'rep: ', 'fontsize',14);
text(35,23,num2str(rep), 'fontsize',14);
text(25,22,num2str(-m), 'fontsize',14);
text(16,22,'Vel. sed.: ', 'fontsize',14);
text(25,21,num2str(coef_r2), 'fontsize',14);
text(16,21,'R2: ', 'fontsize',14);
print('-dpdf',outfile_graph_1);

```

# Apéndice D

## Presentaciones en congresos

### D.1. Tailings 2018

# Effect of Salt Water, Kaolinite and Hydrodynamics on the Flocculation Process of Copper Sulphide Tailing

Claudia Castillo<sup>1</sup> and Christian Ihle<sup>2</sup>

1. *CSIRO Mineral Resources, Chile*

2. *Universidad de Chile*

## ABSTRACT

The present work focuses on the study of the behavior of a real tailing when flocculated in a saline environment (adding NaCl) under different mixing gradients, considering the effect on pure materials (tailings and flocculants) and the particle-flocculant-electrolyte interaction. Experiments have been performed at constant flocculant dose and initial solids concentration. The impact on settling rate, final sludge solid concentration, and quality of the supernatant was analyzed.

Results reveal the presence of optimal orthokinetic conditions that allow obtaining highest settling rates and that these conditions do not change when adding kaolinite or NaCl to the system. It was also observed that kaolinite and NaCl have a negative effect on the settling rate, due to the coiled structure acquired by the flocculant when mixed in saline water and due to the low adsorption of the flocculant in kaolin clay. Regarding the quality of the supernatant, it was observed that the increase in mixing intensity, and the presence of kaolinite or NaCl, favors the reduction of the turbidity of the recovered water, due to physical and chemical aspects. Results are indicative of the potential of carrying out the processes of water recovery and turbidity removal separately and/or to establish a compromise between the settling rate and the quality of the supernatant to be obtained at the feedwell.

## INTRODUCTION

The need to reduce the consumption of fresh water and the increasing mineralogical complexity of the deposits, has forced the mining industry to be more efficient in its water recovery systems, as well as consider the use of other water sources such as seawater.

Gravity thickening assisted by flocculation is the key unit operation in water recovery systems. To understand the flocculation process, it is necessary first to know the behavior of the tailings when flocculated, considering both the pure materials in the system (mineralogy, flocculant type, and electrolyte conditions) as well its physical and chemical interaction.

Kaolinite is one of the most abundant clays in the mining industry, it is a layered silicate mineral with 14-36% of the total surface area formed by edges (Taylor et al., 2002; Zbik & Smart, 1998; Lee et al., 1991).

The most common flocculant used for kaolinite sedimentation is anionic polyacrylamide (Nasser & James, 2006; Kim & Palomino, 2009), whose adsorption occurs mainly at the edge of kaolinite (Nabzar, Pefferkorn & Varoqui, 1984 and Lee et al., 1991). The most relevant flocculation mechanism in the formation of aggregates of kaolinite with anionic flocculant is bridging, where the adsorption of a part of the polymer in the individual particles takes place, leaving free ends that may come into contact with other particles forming aggregates.

The charge density of the flocculant influences its configuration in solution. For a given molecular weight, the increase in charge density stretches the polymer chains through an increase of the electrostatic repulsion between the charged units (Tjipangandjara & Somasundaran, 1992), while a decrease in charge density will cause the flocculant coiling and loss of its effectiveness (McFarlane, Bremmell & Addai-Mensah, 2006 and Jeldres et al., 2017).

The orthokinetic flocculation has been studied by many authors (i.e. McFarlane, Bremmell & Addai-Mensah, 2005 and Addai-Mensah, Yeap & McFarlane, 2007). They showed that it is feasible to optimize the settling rate by maximizing the aggregation processes (interaction of the polymer with the particles and collision between particles) and minimizing the destructive processes that correspond to the breakage of polymer chains and aggregates by shear.

In this study, a copper sulphide tailing was flocculated using a high molecular weight anionic polyacrylamide, at a constant flocculant dose and solids concentration (at a value typically found in the industry), in a stirred reactor of known dimensions. The effect of the mixing and the presence of NaCl and kaolin clay was studied through settling rate, aggregate size, density of the final sludge and quality of the supernatant measurements. The turbulence while mixing was characterized by using of the average velocity gradient ( $G$ ) in turbulent flow, as described by Spicer, Keller & Pratsinis (1996) and Zhu et al. (2016).

The objective of this study was to understand the influence of the mixing on the flocculation process as well the presence of NaCl ions in the liquid and variations in the mineral composition, on the sedimentation process.

## METHODOLOGY

### Materials

A copper sulphide tailings (SG 2.74) and kaolin (SG 2.47) were the substrates for flocculation used in this study. The tailing sample was collected from a Chilean tailings impoundment and dried for a long period at 70 °C. The kaolin clay was obtained as a dry solid from a local store.

The zeta potential measurements of the tailings particles and the kaolinite clays particles was measured using a Stabino® Particle Metrix equipment at 7% solids content, the results showed a value of -27 mV and -15 mV respectively.

The mineralogy of both materials was determined using x-ray diffraction (XRD) and the particle-size distribution (PSD) by laser diffraction. The XRD analysis showed that kaolin clay used contained 40.7 wt.% of kaolinite, 48.2 wt.% of muscovite and 11.1 wt.% of quartz. The mineral composition of the tailings sample is shown in Table 1.

**Table 1** Mineral composition of the copper sulphide tailings sample analyzed by XRD (wt.%)

Quartz	Albite	Calcite	Microcl.	Chlorite	Muscovite	Orthoclase	Hematite	Phillipsite
13.2	29.4	6.2	7.3	9.5	7.0	8.6	2.6	16.2

The PSDs of the tailings and clay samples are shown in Figure 1 (also an 80/20 tailings/kaolin mixture). The tailings sample has 26% of particles smaller than 10 µm, while the D80 was 84 µm. Kaolin clay, according to its nature, has 43% of particles smaller than 10 µm.

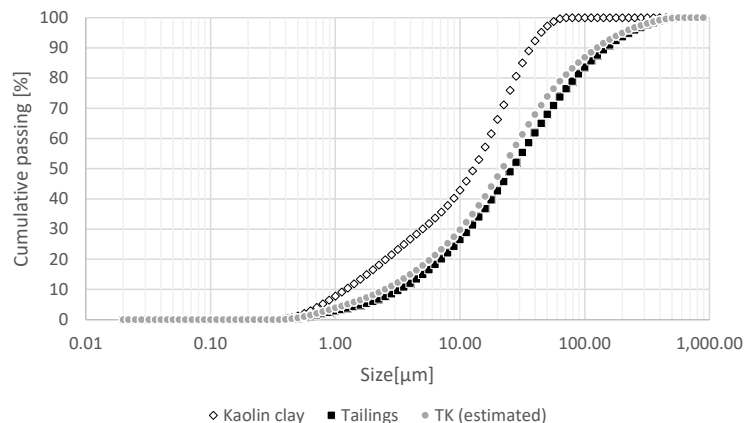
### Polymer flocculant

The flocculant used was commercial anionic polyacrylamide (SNF 704) obtained courtesy of SNF Chile S.A. SNF 704 has a molecular weight  $>18 \times 10^6$  g mol<sup>-1</sup>.

### Mixing Test

The mixing experiments were conducted in a 1 L vessel of 100 mm diameter fitted with four baffles (10 mm) using a 40 mm marine stirrer.

The methodology for each mixing test was as follows: (i) 300 mL of process liquor with 35 g of solid were added to the vessel, (ii) the suspension was then mixed at a constant rate of 500 rpm for 19 minutes, (iii) the mixing rate was change to required setting value and a 0.25 g L<sup>-1</sup> solution flocculant pre-diluted in 111 mL of distilled water was added to the vessel, finally, (iv) the suspension was mixed for 30 s.



**Figure 1** Particle size distribution of the copper sulphide tailings and clay samples

The process liquors used were distilled water or NaCl dissolved in distilled water (10 g L<sup>-1</sup>). The solids were either the copper sulphide tailings or an 80/20 mass fraction of tailings/kaolin mixture. All the experiments were carried out at solids concentration of 7% and with a flocculant dosage of 30 g t<sup>-1</sup> that, based on the previous testing on a tailings-only suspension (i.e. without clays), represents the optimum conditions for settling under typical laboratory test (manual agitation).

### Chord Length Distribution Measurements

An FBRM probe (Particle Track E25, Mettler Toledo) was used to study chord length distributions. The probe was inserted directly in the slurry. A laser beam spinning in a circular path at high speed (2 cm s<sup>-1</sup>) is focused to a tight beam spot at the interface of a sapphire window with the particle suspension. When the laser beam crosses a particle, it is reflected and back-propagated through the probe window and induces a rise in the measured signal intensity until it reaches the opposite side of the particle. The product of the raised intensity duration and the tangential velocity of the spinning laser is a chord length. Each count of a chord length is recorded in a corresponding channel, and a chord length distribution is thus generated. To accentuate the contribution of larger aggregates, a length square-weighting (sqr-wt, volume weighting) was applied, as discussed by Owen et al. (2002).

### Settling Test

At the end of the set mixing time, the slurry was gently poured into a 500 cm<sup>3</sup> measuring cylinder (diameter 50 mm) and inverted once (as reported by McFarlane et al., 2005). The initial settling rate was measured by video analysis using in-house GNU Octave code for post processing. The code records the mudline (solid-liquid interface) height every 0.3 seconds. The flocculated suspension was allowed to stand for 5 minutes, and then a supernatant sample of 20 mL was taken off.

The volume of sludge obtained at the end of the experiments (5 minutes) was used to estimate the volumetric solids concentration of the sludge, which was calculated using the quotient between the sludge volume and the sum of the solid and water volume of each experiment.

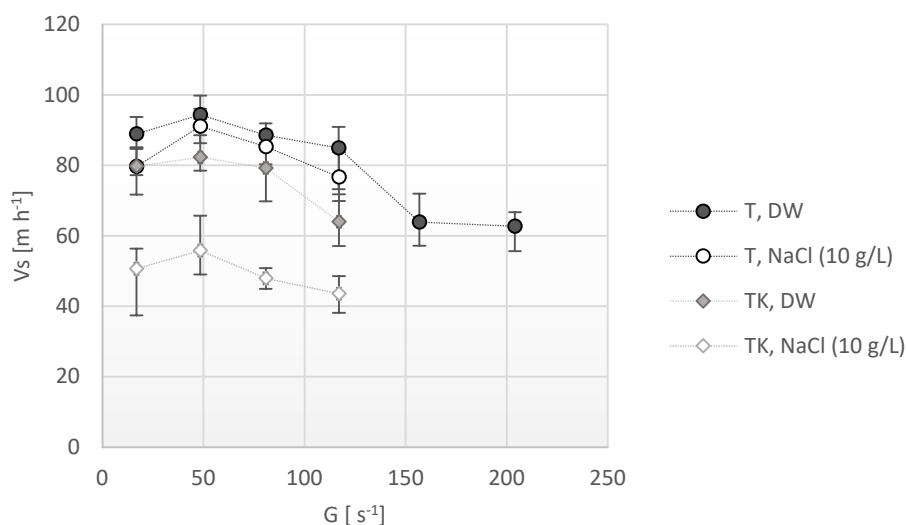


## Turbidity Analysis

The supernatant turbidity (in Nephelometric turbidity units, NTU) of each sample was measured with a Hach 18900 Turbidity Meter.

## RESULTS AND DISCUSSION

The results of the settling tests performed at the different average velocity gradients ( $G$ ) applied are shown in Figure 2. A maximum value of settling rate is observed at an  $G \sim 50 \text{ s}^{-1}$ , indicating that there are specific orthokinetic conditions that generate higher settling rates (for the same flocculant-tailings mixing time), which are independent of the presence of clay or salts in the medium. Addai-Mensah, Yeap & McFarlane (2006), who carried out tests in a Couette cell (whose flow is laminar) varying the deformation rate, using pure kaolinite flocculated with an anionic polyacrylamide, also reported the same  $G$  value for optimum orthokinetic conditions (for settling rates).



**Figure 2** Settling rate ( $V_s$ ) versus average velocity gradient ( $G$ ), using pure tailings (T) and kaolinite tailings (TK). DW stands for distilled water

Results indicate that the aggregates of higher settling rates are formed through the maximization of the constructive processes (interaction of the polymer with the particles and collision between particles) and the minimization of destructive processes (breakage of polymer chains and aggregates by shear). These results are consistent with Gregory's theory of orthokinetic flocculation (1988) and with the experimental results of Zhu et al. (2016), Spicer, Keller & Pratsinis (1996), McFarlane, Bremmell & Addai-Mensah (2006) and Addai-Mensah, Yeap & McFarlane (2006), among others.

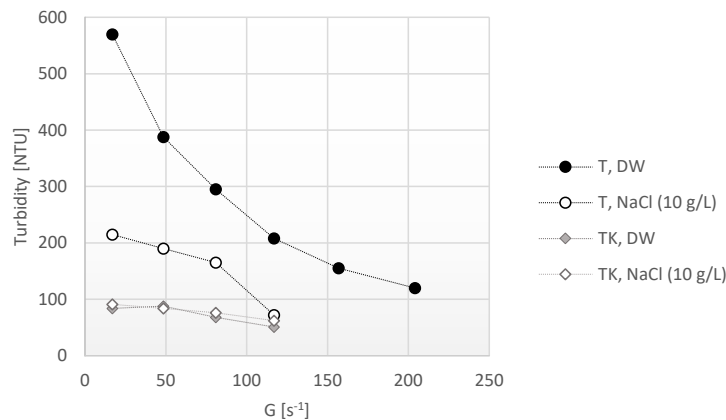
According to the aggregate chord length results, the presence of kaolinite promoted the formation of aggregates of larger size. In the case of experiments carried out in distilled water at  $G \sim 50 \text{ s}^{-1}$ , the mean chord length of the aggregates was  $134 \mu\text{m}$  meanwhile when kaolinite has added this value

was 296  $\mu\text{m}$ . Alternatively, when the experiments were in the presence of NaCl, the chord length was 164  $\mu\text{m}$  for pure tailings and 247  $\mu\text{m}$  for of tailings/kaolin mixture.

The volumetric solids concentration of the sludge decrease in the tests carried out with kaolinite from 23% (pure tailings) to 16% (tailings/kaolin mixture) independent of the medium in which the flocculation occurred and the degree of agitation. This means that there are no substantial changes in density and compressibility of the aggregates when flocculating the same material under different mixing intensities and that it is the primary material that affects the density of the aggregates.

The results indicate that aggregates formed in the presence of kaolin clay have bigger sizes and lower density compared with those formed with pure tailings. This is interpreted as the result of the interaction with the polymer that only occurs in the edges of the kaolinite particles, promoting more open structures. The coiling of the flocculant chains induced by higher salinity does not necessarily prevent or inhibit the onset of flocculation, but can limit the size of aggregate that can form and thereby restrict settling rates (Witham et al., 2012), as it can be seen from the settling rates and aggregates chord length obtained.

Turbidity measurements, shown in Figure 3, indicate that the presence of clay considerably decreases the turbidity of the supernatant solution (also its solids concentration). This is probably due to electrostatic associations promoted by the differences charged of the kaolinite edges, that favour coagulation process. Alternatively, it is seen that increasing shear rate within the range 0-250  $\text{s}^{-1}$  result on reduced measured turbidity values. The intensification of turbulence increases the probability of collisions between the particles present in the medium, and this probability is increased by the presence of particles of different densities and sizes when kaolinite is added.



**Figure 3** Supernatant turbidity versus average velocity gradient (G)

Also, according to the isoelectric point (IEP) and the potential of zero charge (PZC) for kaolin clay (5 and 12 respectively), and to the pH of the tests (9), it is assumed that the charge of kaolinite particles was different for their faces and edges, promoting aggregation by charge difference and reducing the turbidity. Finally, the presence of NaCl decreases the thickness of the double layer and promotes more efficient charge-based aggregation (coagulation of the finest particles within the suspensions).

## CONCLUSIONS

The results shows that orthokinetic flocculation optimization provides an improvement on the settling rate, but the mixing conditions that allows the major settling rates are not the same that promotes decreasing the turbidity of the supernatant. Therefore, there must be a balance between the requirements in turbidity and the settling rate achievable in a thickener.

In these experiments, the presence of kaolinite affected the settling rate diminishing it by ~15% (mean), when the test was carried out in the presence of distilled water. However, when NaCl was added, this value was ~55% minor due to the summed effects of the coiled flocculant and the lower number of active sites when replacing part of the tailing per clays (the association of the flocculant in the clays edges). This demonstrate the negative interaction of the three elements in this system when NaCl is added in the concentration of these experiments, situation that is not often expected due to the positive effect in decrease of the double layer of the NaCl that reduces repulsion effects and promotes aggregation.

## ACKNOWLEDGEMENTS

The support for the project is gratefully acknowledged to CSIRO-Chile International Centre of Excellence in Mining and the Rheology and Fluid Dynamics Laboratory of the Universidad de Chile Mining Department.

## NOMENCLATURE

C <sub>v</sub>	Volumetric concentration
G	Average velocity gradient
FBRM	Focused beam reflectance measurement
NTU	Nephelometric turbidity units
T	Tailings (pure)
TK	Tailings with 20% kaolin added
DW	Distilled water
PSD	Particle size distribution

## REFERENCES

- Addai-Mensah, J., Yeap, K., McFarlane, A. (2007) 'The influential role of pulp chemistry, flocculant structure type and shear rate on dewaterability of kaolinite and smectite clay dispersions under Couette Taylor flow conditions' *Powder Technology*, 179(1-2), 79-83.
- Gregory, J. (1988) 'Polymer adsorption and flocculation in sheared suspensions' *Colloids and Surfaces*, 31(C), 231-253.

- Jeldres, R. I., Piceros, E. C., Leiva, W. H., Toledo, P. G., Herrera, N. (2017) 'Viscoelasticity and yielding properties of flocculated kaolinite sediments in saline water' *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 529, 1009–1015.
- Kim, S. and Palomino, A. M. (2009) 'Polyacrylamide-treated kaolin: A fabric study' *Applied Clay Science*, 45(4), 270–279.
- Kranenburg, C. (1994) 'The fractal structure of cohesive sediment aggregates' *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 39 (6), 451–460.
- Lee, L. T., Rahbari, R., Lecourtier, J., Chauveteau, G. (1991) 'Adsorption of polyacrylamides on the different faces of kaolinites' *Journal of Colloid and Interface Science*, 147(2), 351–357.
- McFarlane, A., Bremmell, K., Addai-Mensah, J. (2006) 'Improved dewatering behavior of clay minerals dispersions via interfacial chemistry and particle interactions optimization' *Journal of Colloid and Interface Science*, 293(1), 116–127.
- McFarlane, A., Bremmell, K., Addai-Mensah, J. (2005) 'Microstructure, rheology and dewatering behaviour of smectite dispersions during orthokinetic flocculation' *Minerals Engineering*, 18(12), 1173–1182.
- Nabzar, L., Pefferkorn, E., Varoqui, R. (1984) 'Polyacrylamide-sodium kaolinite interactions: flocculation behaviour of polymer clay suspensions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 102(2), 380-388.
- Nasser, M. S., James, A. E. (2006) 'The effect of polyacrylamide charge density and molecular weight on the flocculation and sedimentation behavior of kaolinite suspensions' *Separation and Purification Technology*, 52(2), 241–252.
- Owen, A. T., Fawell, P. D., Swift, J. D., Farrow, J. B. (2002) 'The impact of polyacrylamide flocculant solution age on flocculation performance' *International Journal of Mineral Processing*, 67(1), 123–144.
- Spicer, P., Keller, W., Pratsinis, S. (1996) 'The effect of impeller type on floc size and structure during shear-induced flocculation' *Journal of Colloid and Interface Science*, 184, 112–122.
- Taylor, M., Morris, G., Self, P. G., Smart, R. St. C. (2002) 'Kinetics of adsorption of high molecular weight anionic polyacrylamide onto kaolinite: the flocculation process' *Journal of Colloid and Interface Science*, 250, 28–36.
- Tjipangandjara, K. F., Somasundaran, P. (1992) 'Effects of the conformation of polyacrylic acid on the dispersion-flocculation of alumina and kaolinite fines' *Advanced Powder Technology*, 3(2), 119–127.
- Van Olphen, H. (1964) 'Internal mutual flocculation in clay suspensions' *Journal of Colloid Science*, 19(4), 313–322.
- Witham, M. I., Grabsch, A. F., Owen, A. T., and Fawell, P. D. (2012) 'The effect of cations on the activity of anionic polyacrylamide flocculant solutions' *International Journal of Mineral Processing*, 114–117, 51–62.
- Zbik, M., and Smart, R. S. T. C. (1998) 'Nanomorphology of kaolinites: comparative SEM and AFM studies' *Clays and Clay Minerals*, 46(2), 153–160.
- Zhu, Z., Wang, H., Yu, J., & Dou, J. (2016) 'On the kaolinite floc size at the steady state of flocculation in a turbulent flow' *PLoS ONE*, 11(2), 1–16.

## D.2. International Mineral Processing Congress (IMPC) 2018

# EFFECT OF SALT WATER ON THE DYNAMICS OF FLOCCULATION OF COPPER SULPHIDE TAILINGS CONTAINING KAOLINITE

C. Castillo<sup>1\*</sup>, C. Ihle<sup>2</sup> and P. Fawell<sup>3</sup>

<sup>1</sup> CSIRO Mineral Resources, Chile. [claudia.castillo@csiro.au](mailto:claudia.castillo@csiro.au)

<sup>2</sup> Department of Mining Engineering, Universidad de Chile, Chile

<sup>3</sup> CSIRO Mineral Resources, Australia

## ABSTRACT

The need to reduce fresh water consumption has pushed many Chilean mining companies to utilize seawater obtained from distant locations. At the same time, increasing amounts of fine particles in copper tailings raise new operational challenges, in particular, the thickening and transport of tailings featuring significant fine fractions, which are predominantly clays.

In the present paper, we study the role of salinity – using seawater and NaCl – on the flocculation efficiency of copper sulphide tailings to which kaolinite was added. To mimic the water recovery stage in thickeners, flocculation has been induced in jar tests and the corresponding aggregate size distribution has been estimated from chord length distribution data obtained using a focused beam reflectance measurement (FBRM) probe, at various mean turbulence intensities.

Results show that for constant flocculant dosing, a measurable influence of the salt on the resulting aggregation exists. For each case, resulting optimal turbulence levels are also reported, a particularly interesting feature when comparing flocculation efficiency of the coarse and fine fraction.

## KEYWORDS

Tailings, clays, water recovery, flocculation, thickening.

## INTRODUCTION

The concentration of copper minerals through comminution and flotation is intensive in the use of fresh water. The need to reduce the consumption of fresh water and the environmental standards associated with increasingly demanding mining operations have driven improvements in the techniques of recovering water from tailings. The challenges are even greater when required to treat minerals with high clay contents. In Chile, kaolinite is one of the most important clays to consider due to its abundance in the tailings from many operations.

The most common and highest throughput unit operation in the mining industry for the recovery of water from tailings is gravity thickening, with sedimentation of fine particles assisted by flocculation.

Flocculation is the process of forming aggregates by contacting the suspended particles with a flocculant. The flocculant is typically a water-soluble synthetic long-chain polymer, where copolymers of acrylamide and sodium acrylate are the most common types used in the Chilean mining industry. The aggregation mechanism includes the following key steps: (1) flocculant distribution through the suspended particles, (2) flocculant adsorption onto particle surfaces, and (3) collisions between particles leading to polymer bridging to form aggregates, but concurrently (4) breakage of aggregates becomes a factor under prolonged shear (Gregory, 1988).

To understand the flocculation process, it is necessary first to know the behaviour/characteristics of the suspended particles to be flocculated, the structure of the flocculant in solution, and the interaction between both materials when they are being mixing (equally physical and chemical aspects).

Kaolinite flocculation has added complexity in that the particles have a platelet shape and an unusual electric double layer structure (also they have a small particle size). Their main basal faces have a negative surface charge at most pH values while their minor edge faces can acquire positive or negative charge, depending on the pH (van Olphen, 1964). The nature of the kaolinite particles means that aggregation is most likely to take place through face-edge or edge-edge associations that will typically result in larger aggregates of very porous, open structures (van Olphen, 1964). Face-edge associations are promoted by opposite charges of both surfaces, which can be affected by the surface adsorption of certain anions.

Depending on the pH (in a distilled water medium), the polyacrylamide will have a coil conformation at low pH (Taylor *et al.*, 2002), whereas at major pH it will be stretched due to the high charge density that causes intermolecular repulsion (Tjipangandjara and Somasundaran, 1992). Changes in charge density will be reflected in the polymer structure (dimensions) in solution and consequently in its interaction with the material to be flocculated. Such changes can be monitored by measuring the intrinsic viscosity of the polymer. Jeldres *et al.* (2017) obtained the intrinsic viscosity of different polymer solutions prepared at different salt concentrations, showing that increasing the salt concentration decreased the coil dimensions for the polymer.

The absorption of the polyacrylamide onto kaolinite occurs mainly onto the edge surface of kaolinite (Nabzar *et al.*, 1984, Lee *et al.*, 1991). Measurements of surfaces for different kaolinite samples show that the edges correspond to 14-36% of the total surface of the kaolinite (Lee *et al.*, 1990; Taylor *et al.*, 2002).

Orthokinetic flocculation has been studied by many authors (e.g. McFarlane *et al.*, 2005; Addai-Mensah *et al.*, 2007), showing that the flocculant-particle mixing intensity had a strong influence on

flocculation performance. The results demonstrate that it is feasible to optimize the settling rate through the maximization of the aggregating processes - interaction of the polymer with the particles and collision between particles - and the minimization of destructive processes that correspond to breakage of polymer chains and aggregates by shear.

For this study, a copper sulphide flotation tailings slurry was flocculated, using a high molecular weight polymer at a constant dosage and solids concentration (at a value typically encountered in industrial thickening of such tailings). The effect of the mixing conditions (varying the average velocity gradient) on the settling rate, the aggregate size (from real-time monitoring of chord length distributions by focused beam reflectance measurement, or FBRM), the settled sediment density and the supernatant turbidity was studied. Also, tests were carried out to determine the effect of salinity and the presence of clay on the aforementioned parameters. For tests performed varying agitation during flocculation, a reactor of known dimension was used, which allowed the average velocity gradient to be estimated, as described by Spicer *et al.* (1996).

## MATERIALS AND METHODS

### Materials

A copper sulphide tailings (SG 2.74) and kaolin (SG 2.47) were the substrates for flocculation used in this study. The tailing sample was collected from a Chilean tailings impoundment and dried for a long period at 70 °C. The kaolin clay was obtained as a dry solid from a local store. The mineralogy of both materials was determined using x-ray diffraction (XRD) and the particle-size distribution (PSD) by laser diffraction. The XRD analysis showed that kaolin clay used contained 40.7 wt.% of kaolinite, 48 wt.% of muscovite and 11.1 wt.% of quartz. The mineral composition of the tailings sample is shown in Table 1.

Table 1 – Mineral composition of the copper sulphide tailings sample analysed by XRD (wt.%)

Mineral	Wt%
Quartz	13.2
Albite	8.4
Calcite	6.2
Microcline	7.3
Chlorite	9.5
Muscovite	6.5
Albite	21
Orthoclase	8.6
Hematite	2.64
Phillipsite	16.2

The PSDs of the tailings and clay samples are shown in Figure 1. The tailings sample has 26% of particles smaller than 10 µm, while the D80 was 84 µm. Kaolin clay, according to its nature, has 43% of particles smaller than 10 µm.



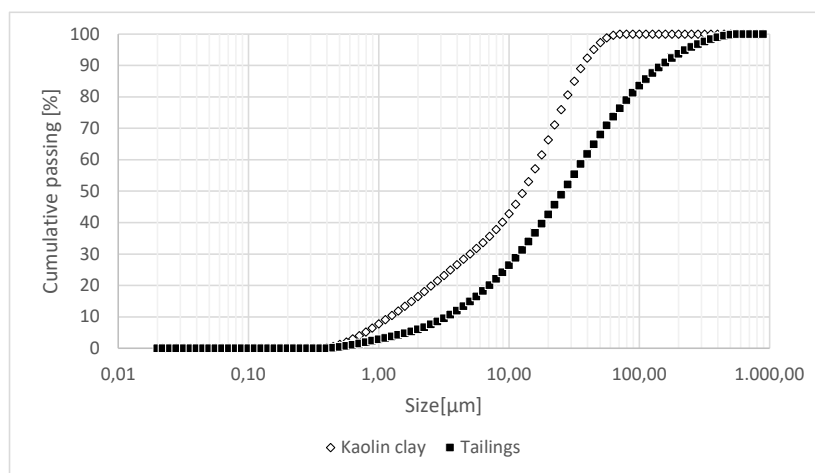


Figure 1 – Particle size distribution of the copper sulphide tailings and clay samples

### Polymer flocculant

The flocculant used was commercial anionic polyacrylamide, SNF 704, obtained courtesy of SNF Chile S.A. SNF 704 has a molecular weight  $>18 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$ . Stock  $2.5 \text{ g L}^{-1}$  (0.25 wt.%) polymer solutions were prepared with gentle mixing for 24 h and were used within two weeks to minimize aging effects. Once a day, an aliquot of the polymer solution was diluted at  $0.25 \text{ g L}^{-1}$  (0.025 wt.%) for use in flocculation tests. All the dilutions were made using distilled water.

### Mixing Test

The mixing experiments were conducted in a 1 L vessel of 100 mm diameter fitted with four baffles. The baffles were symmetrically placed around the vessel periphery, each with a width of 10 mm. A 40 mm marine stirrer was placed in axial position, 20 mm above the vessel bottom. The FBRM probe was placed 10 mm above the stirrer and 20 mm beside the stirrer axis and equidistant from two baffles.

The methodology for each mixing test was as follows: (i) a volume of 300 mL of a synthetic process liquor was added to the vessel, (ii) then 35 g of solid was added to the system as a dry powder, (iii) the suspension was then mixed at a constant rate of 500 rpm for about 19 minutes, (iv) then the mixing rate was change to required setting (60 to 500 rpm) and a known volume of 0.25% stock solution flocculant pre-diluted in 111 mL of distilled water was added to the vessel, (v) finally, the flocculant-tailings suspension was mixing for 30 s.

The synthetic process liquors were distilled water, seawater or NaCl dissolved in distilled water (0.17 M). The solids were either the copper sulphide tailings or an 80/20 wt.% tailings/kaolin mixture.

All the experiments were carried out at solids concentration of 7 wt.% and with a flocculant dosage of  $30 \text{ g t}^{-1}$  that, based on the previous testing on a tailings-only suspension (i.e. without clays), represents the optimum conditions for settling under typical laboratory test (manual agitation).

### **Chord Length Distribution Measurements**

An FBRM probe (Particle Track E25, Mettler Toledo) was used to study chord length distributions (aggregates size). In FBRM, the probe is inserted directly in the slurry, and a laser beam spinning in a circular path at high speed ( $2 \text{ cm s}^{-1}$ ) is focused to a tight beam spot at the interface of a sapphire window with the particle suspension. When the laser beam crosses a particle, it is reflected and back-propagated through the probe window and induces a rise in the measured signal intensity until it reaches the opposite side of the particle. The product of the raised intensity duration and the tangential velocity of the spinning laser is a chord length. Each count of a chord length is recorded in a corresponding channel, and a chord length distribution is thus generated. To accentuate the contribution of larger aggregates, a length square-weighting (volume weighting) was applied, as discussed by Owen *et al.* (2002).

### **Settling Test**

At the end of the set mixing time, the slurry was gently poured into a  $500 \text{ cm}^3$  measuring cylinder (diameter 50 mm) and inverted once (as reported by McFarlane *et al.*, 2005). The initial settling rate was measured by video analysis using an Octave code. The code records the “mudline” (solid-liquid interface) height every 0.3 seconds. The flocculated suspension was allowed to stand for 5 minutes, and then a supernatant sample of about 20 mL was taken off, by dipping down 50 mm below the liquor surface with a micropipette.

### **Turbidity Analysis**

The supernatant turbidity (in Nephelometric turbidity units, NTU) of each sample was measured with a Hach 18900 Turbidity Meter.

## **RESULTS AND DISCUSSION**

The results of the tests carried out at different applied average velocity gradients ( $G$ ) are shown in Figure 2. A maximum value of the settling rate is observed at a  $G$  of  $\sim 50 \text{ s}^{-1}$ , above which the settling rate decreases. The value of  $G$  that maximizes settling rate is close to that reported by Addai-Mensah *et al.* (2007). The results indicate that there are specific orthokinetic conditions that generate higher settling rates (for the same flocculant-tailings mixing time), which are independent of the presence of clay and/or salts in the medium.

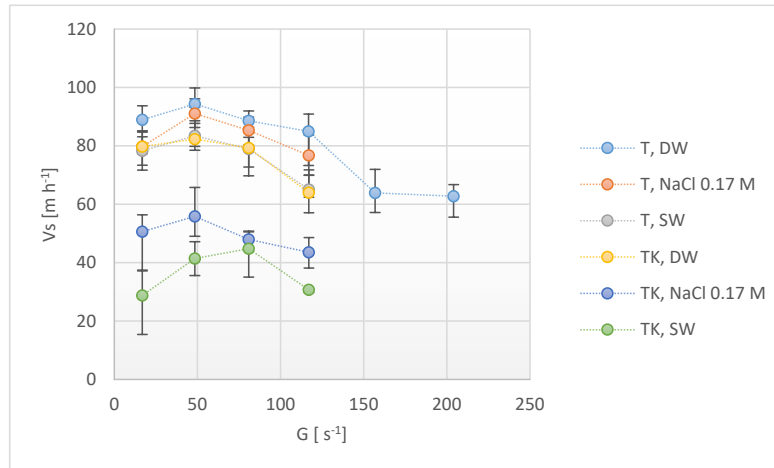


Figure 2 – Settling rate ( $V_s$ ) versus average velocity gradient ( $G$ )

(T: tailings; TK: tailing with kaolin clay; DW: distilled water; SW: sea water)

Figure 2 also exhibits that the presence of clays, and that of salt in the medium, induced the formation of aggregates with lower settling rates. It is believed this behaviour is at least in part from the minor coiling of the flocculant induced by the salt, reducing its effectiveness (Jeldres *et al.*, 2017), and by the diminution of the active sites where the polymer could adsorb in the presence of kaolinite.

Comparing the mean square-weighted chord length obtained by flocculating both tailings and tailings-clay mixtures in liquors of different salinity at a fixed value of  $G$ , the tendency for larger aggregates to settle at a greater rate can be observed (Figure 3).

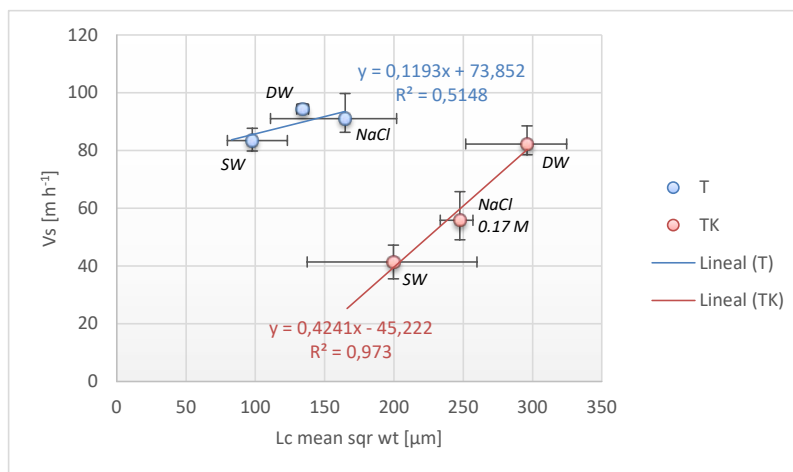


Figure 3 – Settling rate ( $V_s$ ) versus mean square-weighted chord length (test at  $G \sim 50 \text{ s}^{-1}$ )

These results suggest that the presence of clay (in any of the three media used) induces the formation of aggregates of larger size, but of lower density, which affects the settling rate. This was confirmed by estimating the aggregate density using the equations proposed by Kranenburg (1994). The results indicate that aggregates formed in the absence of kaolin clay have lower density compared with those formed with pure tailings. This is probably due to the interaction with the polymer that only occurs in the edges of the kaolinite particles, promoting more open structures. There were no substantial changes in density and compressibility of the aggregates when flocculating the same material under different mixing intensities or changes in the salinity of the medium (at the studied salinities). The coiling of the flocculant chains induced by higher salinity does not necessarily prevent or inhibit the onset of flocculation, but can limit the size of aggregate that can form and thereby restrict settling rates (Witham *et al.*, 2012).

Salt addition to the tailings-kaolin mixture could potentially induce face-face attraction between the clay particles (by coagulation) and promote a gel network conformation (as described by O'Brien, 1971). This would be caused by a reduction of electrostatic repulsions and the predominating van der Waals attractive forces. However, this could be less important here due to the low kaolinite concentration used in the experiments.

The results of the turbidity analyses (Figure 4) show that increasing the mixing intensity decreased turbidity, which indicates that the elevation in turbulence increases the probability of collisions between the particles present in the medium. This probability is also increased by the presence of particles of different densities and sizes when kaolinite is added.

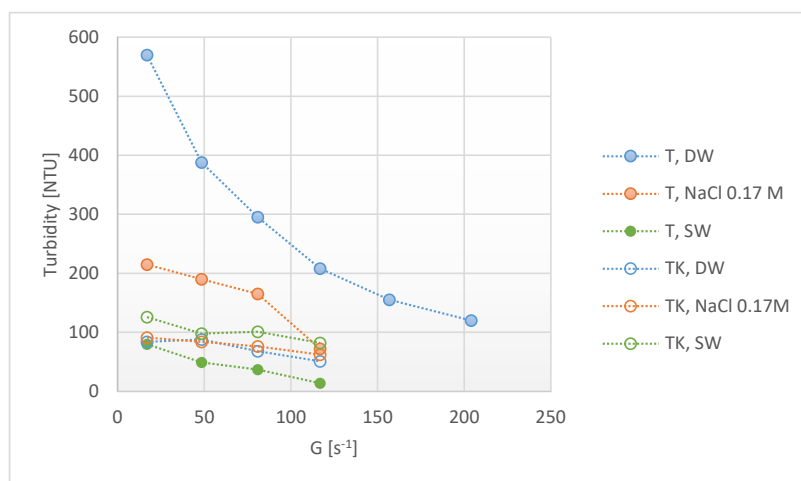


Figure 4 – Supernatant turbidity versus average velocity gradient ( $G$ )

The isoelectric point (IEP) and the potential of zero charge (PZC) for kaolin clay were 5 and 12 respectively, while the pH of the tests was 9. Given that the charge of kaolinite particles was different for their faces and edges, this promotes aggregation by charge difference, reducing the turbidity. Finally, the presence of NaCl decreases the thickness of the double layer and promotes more efficient charge-based aggregation (coagulation of the finest particles within the suspensions).

Orthokinetic flocculation optimization provides an improvement on the settling rate, but the mixing conditions that allows the major settling rates are not the same that promotes the minor turbidity supernatant. Therefore, there must be a balance between the requirements in turbidity and the settling rate achievable in a thickener.

## CONCLUSIONS

Aggregate size and the corresponding settling rate are relevant parameters in characterising the sedimentation process for tailings flocculation. The change in aggregate size was monitored in real-time using an FBRM probe, while the settling rate after a defined mixing duration was successfully derived from mudline data obtained by image analysis. The experimental results show that there is an optimum degree of agitation that maximizes the settling rate; however, this value does not correspond to the lowest turbidity which was found to require much stronger mixing. In most tailings applications, settling rate is the operational priority, but if higher clarity of the overflow is sought (e.g. if suspended particles in returned liquor impact upon upstream unit operations), then a compromise in the feedwell flocculation conditions may be required.

It was observed that there is a great difference between the flocculated aggregates of the copper sulphide tailings formed with or without kaolin clay present. The relationship between the chord length of the aggregates and the settling rate was much more distinct in the presence of kaolin clay, possibly reflecting changes in the available surface area to adsorb flocculant when kaolinite replaced some of the tailings, but also the larger dynamic range for the aggregate sizes formed. Salt had a greater impact on the settling rate when flocculated with clay than without it, due to the coiling of the flocculant chains induced, which will limit the size of aggregates that can be formed with fine particles.

## ACKNOWLEDGEMENTS

The support for the project is gratefully acknowledged to CSIRO-Chile International Centre of Excellence in Mining and the Rheology and Fluid Dynamics Laboratory of the Universidad de Chile Mining Department.

## REFERENCES

- Addai-Mensah, J., Yeap, K., McFarlane, A., 2007. The influential role of pulp chemistry, flocculant structure type and shear rate on dewaterability of kaolinite and smectite clay dispersions under Couette Taylor flow conditions. *Powder Technology*, 179(1–2), 79–83.
- Clark, A. Q., Herrington, T. M., Petzold, J. C., 1990. The flocculation of kaolin suspensions with anionic polyacrylamides of varying molar mass and anionic character. *Colloids and Surfaces*, 44(C), 247–261.
- Gregory, J., 1988. Polymer adsorption and flocculation in sheared suspensions. *Colloids and Surfaces*, 31(C), 231–253.
- Jeldres, R. I., Piceros, E. C., Leiva, W. H., Toledo, P. G., Herrera, N., 2017. Viscoelasticity and yielding properties of flocculated kaolinite sediments in saline water. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 529, 1009–1015.
- Kranenburg, C., 1994. The fractal structure of cohesive sediment aggregates. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 39 (6), 451–460.
- Lee, L. T., Rahbari, R., Lecourtier, J., Chauveteau, G. (1991). Adsorption of polyacrylamides on the different faces of kaolinites. *Journal of Colloid and Interface Science*, 147(2), 351–357.
- McFarlane, A., Bremmell, K., Addai-Mensah, J., 2005. Microstructure, rheology and dewatering behaviour of smectite dispersions during orthokinetic flocculation. *Minerals Engineering*, 18(12), 1173–1182.
- Michaels, A. S., Bolger, J. C., 1962. Settling rates and sediment volumes of flocculated kaolin suspensions. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 1(1), 24–33.
- Nabzar, L., Pefferkorn, E., Varoqui, R. (1984). Polyacrylamide-sodium kaolinite interactions: flocculation behaviour of polymer clay suspensions, 102(2).
- Nasser, M. S., James, A. E., 2006. The effect of polyacrylamide charge density and molecular weight on the flocculation and sedimentation behavior of kaolinite suspensions. *Separation and Purification Technology*, 52(2), 241–252.
- O'Brien, N. R. (1971). Fabric of kaolinite and illite floccules. *Clays and Clay Minerals*, 19(6), 353–359.
- Owen, A. T., Fawell, P. D., Swift, J. D., Farrow, J. B., 2002. The impact of polyacrylamide flocculant solution age on flocculation performance. *International Journal of Mineral Processing*, 67(1), 123–144.
- Spicer, P., Keller, W., Pratsinis, S., 1996. The effect of impeller type on floc size and structure during shear-induced flocculation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 184, 112–122.

Taylor, M. L., Morris, G. E., Self, P. G., Smart, R. St. C., 2002. Kinetics of adsorption of high molecular weight anionic polyacrylamide onto kaolinite: the flocculation process. *Journal of Colloid and Interface Science*, 250, 28–36.

Tjipangandjara, K. F., Somasundaran, P. (1992). Effects of the conformation of polyacrylic acid on the dispersion-flocculation of alumina and kaolinite fines. *Advanced Powder Technology*, 3(2), 119–127.

Van Olphen, H., 1964. Internal mutual flocculation in clay suspensions. *Journal of Colloid Science*, 19(4), 313–322.

Wang, R., 1988. Laboratory Analysis of Settling Velocities of Wastewater Particles in Seawater Using Holography. EQL REPORT NO. 27 May 1988.

Witham, M. I., Grabsch, A. F., Owen, A. T., and Fawell, P. D. (2012). The effect of cations on the activity of anionic polyacrylamide flocculant solutions. *International Journal of Mineral Processing*, 114–117, 51–62.

# Bibliografía

- Addai-Mensah, J. (2007). Enhanced flocculation and dewatering of clay mineral dispersions. *Powder Technology*, 179(1-2):73–78.
- Addai-Mensah, J., Yeap, K., y McFarlane, A. (2007). The influential role of pulp chemistry, flocculant structure type y shear rate on dewaterability of kaolinite and smectite clay dispersions under couette Taylor flow conditions. *Powder Technology*, 179(1-2):79–83.
- Barnes, H. (2000). *A handbook of elementary rheology*. University of Wales Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics, Department of Mathematics, University of Wales Aberystwyth, Penglais, Aberystwyth, Dyfed, Wales, SY23 University of Wales Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics, Department of Mathematics, University of Wales Aberystwyth, Penglais, Aberystwyth, Dyfed, Wales, SY23 3BZ.
- Barrenechea, A. (2004). Tratamiento de agua para consumo humano. mezcla rapida. *Tratamiento de agua para consumo humano*, pages 153–224.
- Chukwudi, B. (2008). Settling behavior of kaolinite clay in the absence of flocculant. *The Pacific Journal of Science and Technology*, 9(1):212–218.
- Clark, A., Herrington, T., y Petzold, J. (1990). The flocculation of kaolin suspensions with anionic polyacrylamides of varying molar mass and anionic character. *Colloids and Surfaces*, 44(C):247–261.
- Davis, R. (1985). Sedimentation of non colloidal particles at low Reynold number. *Annual Review of Fluid mechanical*, 2(17):91–118.
- Du, J., Morris, G., Pushkarova, R., y Smart, R. (2010). Effect of surface structure of kaolinite on aggregation, settling rate, and bed density. *Langmuir*, 26(16):13227–13235.
- GmbH, P. M. (2016). *Stabino® Operation Manual*. Particle Metrix.
- Gregory, J. (1988). Polymer adsorption and flocculation in sheared suspensions. *Colloids and Surfaces*, 31(C):231–253.
- Heath, A., Fawell, P., Bahri, P., y Swift, J. (2002). Estimating average particle size by focused beam reflectance measurement (FBRM). *Particle and Particle Systems Characterization*, 19(2):84–95.



- Jeldres, R., E., P., Leiva, W., Toledo, P., y Herrera, N. (2017). Viscoelasticity and yielding properties of flocculated kaolinite sediments in saline water. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 529:1009–1015.
- Ji, Y., Lu, Q., Liu, Q., y Zeng, H. (2013). Effect of solution salinity on settling of mineral tailings by polymer flocculants. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 430:29–38.
- Kim, S. y Palomino, A. (2009). Polyacrylamide-treated kaolin: A fabric study. *Applied Clay Science journal*, 45(4):270–279.
- Kranenburg, C. (1994). The fractal structure of cohesive sediment aggregates. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 39:451–460.
- Lee, L., Rahbari, R., Lecourtier, J., y Chauveteau, G. (1991). Adsorption of polyacrylamides on the different faces of kaolinites. *Journal of Colloid and Interface Science*, 147(2):351–357.
- Li, H., Grover, M., Kawajiri, Y., y Rousseau, R. (2013). Development of an empirical method relating crystal size distributions and FBRM measurements. *Chemical Engineering Science*, 89:142–151.
- Lim, J., Kretser, R., y Scales, P. (2009). Investigating the influence of total electrolyte concentration and sodium–calcium ion competition on controlled dispersion of swelling clays. *International Journal of Mineral Processing*, 93:95–102.
- McFarlane, A., Bremmell, K., y Addai-Mensah, J. (2005). Optimising the dewatering behaviour of clay tailings through interfacial chemistry, orthokinetic flocculation and controlled shear. *Powder Technology*, 160:27–34.
- McFarlane, A., Bremmell, K., y Kristen Addai-Mensah, J. (2006). Improved dewatering behavior of clay minerals dispersions via interfacial chemistry and particle interactions optimization. *Journal of Colloid and Interface Science*, 293:116–127.
- Michaels, A. y Bolger, J. (1962). Settling rates and sediment volumes of flocculated kaolin suspensions. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 1(1):24–33.
- Mietta, F., Chassagne, C., y Winterwerp, J. (2009). Shear-induced flocculation of a suspension of kaolinite as function of pH and salt concentration. *Journal of Colloid and Interface Science*, 336(1):134–141.
- Mpofu, P., Addai-Mensah, J., y Ralston, J. (2003). Influence of hydrolyzable metal ions on the interfacial chemistry, particle interactions, and dewatering behavior of kaolinite dispersions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 261(2):349–359.
- Nabzar, L., Pefferkorn, E., y Varoqui, R. (1984). Poliyacrylamide-sodium kaolinite interactions: flocculation behavior of polymer clay suspensions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 102(2):380–388.

- Nasser, M. y James, A. (2006). The effect of polyacrylamide charge density and molecular weight on the flocculation and sedimentation behaviour of kaolinite suspensions. *Separation and Purification Technology*, 52(2):241–252.
- Ndlovu, B., Forbes, E., Farrokhpay, S., Becker, M., Bradshaw, D., y Deglon, D. (2014). A preliminary rheological classification of phyllosilicate group minerals. *Minerals Engineering*, 55:190–200.
- Owen, A., Fawell, P., Swift, J., y Farrow, J. (2002). The impact of polyacrylamide flocculant solution age on flocculation performance. *International Journal of Mineral Processing*, 67(1):123–144.
- Owen, A., Nguyen, T., y Fawell, P. (2009). The effect of flocculant solution transport and addition conditions on feedwell performance in gravity thickeners. *International Journal of Mineral Processing*, 93:115–127.
- Pandit, A. y V., R. (2016). Chord length distribution to particle size distribution. *AIChE Journal*, 0(0):1–14.
- Picasso, G. y Sun, M. (2008). Aplicaciones tecnologías de las arcillas modificadas. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 74(1).
- Richardson, J. y Zaki, W. (1954). Sedimentation and fluidisation: Part i. *Chemical Engineering Research and Design*, 32:82–100.
- Ruf, A., Worlitschek, J., y Mazzotti, M. (2000). Modeling and experimental analysis of PSD measurements through FBRM. *Particle and Particle Systems Characterization*, 17(4):167–179.
- Saffman, P. y J., T. (1956). On the collision of drops in turbulent clouds. *Journal of Fluid Mechanics*, 52(16-30):1641–1653.
- Shaikh, S., Nasser, M., Hussein, I., Benamor, A., y S., O. (2017). Influence of polyelectrolytes and other polymer complexes on the flocculation and rheological behaviors of clay minerals: A comprehensive review. *Separation and Purification Technology*, 187:137–161.
- Spicer, P., Keller, W., y Pratsinis, S. (1996). The effect of impeller type on floc size and structure during shear-induced flocculation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 184:112–122.
- Taylor, M., Morris, G., Self, P., y Smart, R. (2002). Kinetics of adsorption of high molecular weight anionic polyacrylamide onto kaolinite: the flocculation process. *Journal of Colloid and Interface Science*, 250(1):28–36.
- Tombácz, E. y Szekeres, M. (2006). Surface charge heterogeneity of kaolinite in aqueous suspension in comparison with montmorillonite. *Applied Clay Science*, 34(1-4):105–124.
- Urrutia, N. (2016). Estudio reológico de relaves basado en técnicas de caracterización avanzada de minerales. Master's thesis, Universidad de Chile.

- van Olphen, H. (1964). Internal mutual flocculation in clay suspensions. *Journal of Colloid Science*, 19(4):313–322.
- Wang, C., Harbottle, D., Liu, Q., y Xu, Z. (2014). Current state of fine mineral tailings treatment: a critical review on theory and practice. *Minerals Engineering*, 58:113–131.
- Wang, R. (1988). Laboratory Analysis of Settling Velocities of Wastewater Particles in Sea-water Using Holography. Technical Report 27, Enviromental Quality Laboratory California Institute of Technology, Pasadena, California 91125.
- Wang, S., Zhang, L., Yan, B., Xu, H., Liu, Q., y Zeng, H. (2015). Molecular and surface interactions between polymer flocculant chitosan g polyacrylamide and kaolinite particles: Impact of salinity. *Journal of Physical Chemistry*, 119(13):7327–7339.
- Worlitschek, J. y Mazzotti, M. (2003). Choice of the focal point position using lasentec FBRM. *Particle and Particle Systems Characterization*, 20(1):12–17.
- Zbik, M. y Smart, R. (1998). Nanomorphology of kaolinites: comparative SEM and AFM studies. *Clays and Clay Minerals*, 46(2):153–160.
- Zbik, M., Smart, R., y Morris, G. (2008). Kaolinite flocculation structure. *Journal of Colloid and Interface Science*, 328(1):73–80.
- Zhang, M., Xu, N., y Peng, Y. (2015). The entrainment of kaolinite particles in copper and gold flotation using fresh water and sea water. *Powder Technology*, 286:431–437.
- Zhou, Z., Scales, P., y Boger, D. (2001). Chemical and physical control of the rheology of concentrated metal oxide suspensions. *Chemical Engineering Science*, 56(9):2901–2920.
- Zhu, Z. (2014). Criteria for Distinguishing Floc Sedimentation and Gel-Like Network Sedimentation of Cohesive Fine-Grained Sediment in a Turbulent Flow. *Arabian Journal of Geosciences and Environment Protection*, 2:24–31.
- Zhu, Z., Wang, H., Yu, J., y Dou, J. (2016). On the kaolinite floc size at the steady state of flocculation in a turbulent flow. *PLoS One*, 11(2):1–16.