## Efecto de los Parámetros en la Estabilidad de Suspensiones de Carbón en Medio Acuoso

#### **Bonifacio Alejo**

<sup>a</sup> Instituto de Investigaciones Metalúrgicas y Materiales, Universidad Mayor de San Andrés, Av. Las Américas, No 100, Villa Fátima, La Paz - Bolivia

#### **Arturo Barrientos**

Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Concepción, Edmundo Larenas No 285, Concepción - Chile

#### Resumen

Las propiedades reológicas de suspensiones concentradas de carbón bituminoso han sido determinadas en un medio acuoso mediante un viscosímetro de Mooney-Ewart.

Las suspensiones estudiadas (M = 0,30 - 0,55) de tamaño de partículas con distribución natural de Rosin Rammler (22-100 micrones) poseen valores del esfuerzo de cedencia de un comportamiento pseudoplástico. La formación de flóculos o agregados en el punto isoeléctrico del carbón (pH = 7,0) genera valores máximos de viscosidad para las concentraciones estudiadas. En cambio, a pH = 10 la suspensión de M = 0,35 tiene comportamiento de un fluido Newtoniano. Las regiones de buena estabilidad reológica de las suspensiones de carbón están fuera del punto isoeléctrico.

Se ha determinado el punto isoeléctrico del carbón (pH = 7,0) mediante mediciones de viscosidad en función del pH para las concentraciones estudiadas.

Palabras clave: Carbón; pH, punto isoeléctrico; reología; estabilidad.

# Effect of the parameters in the stability of the coal suspensions in aqueous environment

#### Abstracts

The rheological properties of the concentrated solutions of bituminous coal were determined in an aqueous environment with a Mooney-Ewart viscometer.

The studied suspensions have values of yield stress like a pseudo-plastic. The particles size is 22-100 micrometers, according to the Rossin Rammler natural distribution. The formation of floccules or aggregates in the isoelectric point of coal (pH = 7,0) creates the highest viscosity values for the studied concentrations. The suspension (M = 0,35) act like a Newtonian fluid when the pH value is 10. The regions, which have good rheological stability of the coal suspensions, are out of the isoelectric point.

The coal isoelectric point was determined trough viscosity measurements based on pH for the studied concentrations.

Keywords: coal, pH, isoelectric point, rheology, stability.

### Efeito dos parâmetros na estabilidade das suspensões de carvão no meio aquoso

#### Resumo

As propriedades reológicas das suspensões concentradas de carvão betuminoso foram determinadas no meio aquoso com um viscosímetro de Mooney – Ewart.

As suspensões estudadas (M = 0,30 - 0,55) de tamanho de partículas com distribuição natural de Rosin Rammler (22 - 100 micros) têm valores de esforço de "cedencia" dum comportamento pseudoplastico. A formação de "floculos" ou agregados no ponto isoelétrico do carvão (pH = 7,0), gera valores máximos de viscosidade para as concentrações estudadas. A suspensão de M = 0,35 com pH = 10 tem comportamento dum fluido newtoniano. As regiões de boa estabilidade reológica das suspensões de carvão ficam fora do ponto isoelétrico.

Foi determinado o ponto isoelétrico do carvão (pH = 7,0), através das medições de viscosidade em função do pH para as concentrações estudadas.

Palavras Chave: carvão, pH, ponto isoelétrico, reologia, estabilidade.

#### 1. Introducción

Un conjunto finito de partículas de tamaño pequeño suspendidas en un medio disperso está presente en muchas industrias formando parte de una pulpa. En Procesamiento de Minerales, las suspensiones de partículas sólidas se presentan en variadas concentraciones. Es propio el manejo de suspensiones concentradas en la molienda y en el transporte de pulpas en una planta, en el transporte de colas o relaves y pulpas de carbón en tuberías a grandes distancias; sin embargo, un manejo adecuado y eficiente de una suspensión requiere de un conocimiento del rol de las fuerzas interpartículas sobre el comportamiento reológico de la suspensión para predecir y controlar las propiedades de la suspensión. Considerando estos conceptos, es posible lograr la estabilidad reológica de una suspensión con mayor fluidez (menor viscosidad), de altas concentraciones.

En suspensiones fluidas coexisten en diversos grados tres clases de fuerzas de interacción (Zhou et al. 2001; He et al. 2004), las fuerzas hidrodinámicas, las fuerzas coloidales y las fuerzas Brownianas. Las fuerzas hidrodinámicas provienen del movimiento relativo de las partículas y el fluido circundante. En las Brownianas la fuerza termal aleatoria está siempre presente. Las fuerzas coloidales son fuerzas potenciales y elásticas por naturaleza. Estas incluyen fuerzas atractivas y fuerzas repulsivas. Entre las fuerzas atractivas están las de Van der Waals, electrostáticas atractivas (cargas superficiales opuestas), hidrofóbicas y de reducción drástica (depleción). Las fuerzas repulsivas incluyen repulsión electrostática (cargas superficiales iguales), estéricas, de hidratación y estructurales. La interacción neta entre las partículas está determinada por la suma de los componentes individuales, las cuales están influenciadas por la naturaleza de las partículas sólidas, las propiedades del medio de suspensión y de los aditivos químicos.

Las fuerzas hidrodinámicas existen en todas las suspensiones. En primer lugar, las mismas se deben al disturbio hidrodinámico del campo de flujo inducido por partículas sólidas en un medio líquido, y conducen a un aumento de la energía de disipación y a un incremento en la viscosidad. Si un sistema fluido consta sólo de partículas sólidas, las fuerzas hidrodinnámicas dominarán completamente. Las fuerzas hidrodinámicas están influenciadas por la concentración de partículas sólidas, tamaño y forma, y por la viscosidad de la fase continua. Las suspensiones de tamaños finos pueden exhibir diversos fenómenos reológicos, incluyendo cizalle adelgazante, cizalle espesante, formación de cedencia y tixotropía, entre otros (Willdemutth et al. 1985; Dabak et al. 1987).

Artículo presentado en el IX Congreso Nacional de Metalurgia y Ciencia de Materiales. Potosí – Bolivia, noviembre de 2009.

En la molienda, la presencia de partículas finas influye notoriamente sobre la velocidad específica de fractura y en el consumo de energía. En el transporte de pulpas en tuberías las concentraciones de sólidos son bastante elevadas como el caso del carbón (Huynh et al. 2000; Lu at al. 2005). El segundo tipo de fuerzas hidrodinámicas se deben a un campo de cizalle externo, el cual influye notoriamente sobre la viscosidad. A bajas tasas de cizalle predomina el movimiento browniano, la viscosidad adquiere valores altos y a altas tasas se produce un ordenamiento reticular de partículas la que corresponde a una disminución de la viscosidad.

El movimiento Browniano proviene de la fuerza termal aleatoria que asegura que las partículas experimenten un movimiento constante de traslación y rotación. El movimiento Browniano es fuertemente dependiente del tamaño y viene a ser notable con tamaño de partículas más pequeñas, menores a 1 micrón (Makosco, 1994; Zhou et al. 2001).

Las fuerzas coloidales provienen de la interacción de la partícula sólida y el medio de suspensión. La carga eléctrica superficial adquirida de la partícula sólida en medio acuoso genera la capa difusa de iones cargadas de signo contrario a ésta, constituyéndose de esta forma la llamada doble capa eléctrica. El movimiento relativo de estas dos capas genera un potencial eléctrico llamado potencial electrocinético de diversas magnitudes. En el punto de potencial nulo, punto isoeléctrico (iep), las cargas superficiales positivas son iguales a las negativas. En este punto, existe la máxima formación de flóculos o agregados, debido a las fuerzas atractivas de Van der Waals, la suspensión desarrolla la máxima viscosidad.

La modificación de las propiedades superficiales de las partículas para la estabilidad de las suspensiones puede ser conseguida a través de varios mecanismos. En los trabajos de Gustafsson et al. (2003) y Liang et al. (2005), han desarrollado el rol del parámetro punto isoeléctrico en el comportamiento reológico de suspensiones con los óxidos de titanio, zirconio y alúmina. Con suspensiones de carbón fueron observados similares comportamientos fuera y en el punto isoeléctrico. Un material de carbón sin oxidación le corresponde un punto isoeléctrico de pH 6,8-7,0 (Pawlik et al. 2004; Pawlik, 2005), en cambio, con mayor grado de oxidación, el punto recorre hacia pHs más ácidos (Tao et al. 2002; Gu et al. 2008). El otro mecanismo es mediante la adición de reactivos llamados dispersantes. Dicha alteración superficial de las partículas conlleva a la estabilidad de suspensión, donde el comportamiento de la suspensión es la de un fluido newtoniano. Según Kawatra y et al. (1988), Kapur et al. (1996); Marco et al. 2004, la adición adecuada de un dispersante en la pulpa de alimentación de una mena metálica de peso específico 3,6 a un molino, resulta más drástica la reducción o aún una eliminación completa de esfuerzo de cedencia, lo cual permite operar con altos contenido de sólidos. Comportamientos similares son observados con pirita (Ding et al. 2007, Kaji et al. 1987 y Pawlik, 2005), han observado el efecto de dispersantes poliméricos aniónicos de bajo peso molecular en las suspensiones de carbón que disminuyen las cargas superficiales hacia valores negativos aumentando así la repulsión entre las partículas atribuida a las fuerzas electrostáticas y estéricas. Este mismo caso ocurre con otros óxidos minerales (He et al. 2006). Kumar et al. (2006), han hecho un estudio del comportamiento de mezclas de carbón y agua con diferentes tamaños de partículas en presencia de silicato de sodio como dispersante.

El propósito de este trabajo es estudiar sistemáticamente el efecto de los parámetros discutidos sobre la estabilidad de las suspensiones de un carbón natural australiano.

#### 2. Ecuaciones de Movimiento

Las ecuaciones de movimiento, en ausencia de reacciones químicas, efectos térmicos y electromagnéticos, están dadas por los balances locales de conservación de masa y de momentum. Considerando el flujo permanente de un fluido incompresible, las ecuaciones que describen el fenómeno, despreciando los efectos inerciales, están dadas por (Concha y Barrientos, 1996):

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0; \quad \rho = \rho_o \neq 0 \tag{1}$$

$$\nabla \cdot \mathbf{T} + \mathbf{b} = 0 \tag{2}$$

Donde, **v** y **b** son los vectores velocidad y la fuerza del cuerpo por unidad de volumen; **T** es el tensor esfuerzo y  $\rho_o$  densidad constante.

La ecuación constitutiva para el tensor esfuerzo **T**, se puede descomponer aditivamente en dos partes, una de equilibrio (isotrópica) y la otra que depende del movimiento, correspondiente al tensor esfuerzo extra **T**<sup>E</sup>.

$$\mathbf{T} = -\mathbf{p}\mathbf{I} + \mathbf{T}^{\mathbf{E}} \tag{3}$$

La ecuación constitutiva del tensor esfuerzo extra  $\mathbf{E}^{\mathsf{T}}$  para un fluido viscoso, cumple el principio de indiferencia material y se puede escribir de la forma (Leigh D., 1968; Concha F., Barrientos A., 1996):

$$\mathbf{T}^{\mathsf{E}} = \mathbf{f}(\mathbf{D}) \tag{4}$$

La ecuación constitutiva para un fluido viscoso lineal incompresible, con tensor esfuerzo extra:

$$\mathbf{T}^{\mathbf{E}} = 2\eta \mathbf{D}, \quad \mathbf{D} = \frac{1}{2} \left( \nabla \mathbf{v} + \nabla \mathbf{v}^{\mathsf{T}} \right)$$

está dada por el fluido de Navier-Stokes o fluido Newtoniano:

$$\mathbf{T} = -\mathbf{p}\mathbf{I} + \eta(\nabla \mathbf{v} + \nabla \mathbf{v}^{\mathsf{T}})$$
(5)

La forma más general para una función tensorial que depende de un tensor isotrópico, se puede escribir como un polinomio entre el tensor esfuerzo **T**<sup>E</sup> y el tensor velocidad de estiramiento **D**, de la siguiente manera (Leigh, 1968; Concha, Barrientos, 1996):

$$f(\mathbf{D}) = f_0 \mathbf{D}_0 + f_1 \mathbf{D} + f_2 \mathbf{D}^2 + f_3 \mathbf{D}^3 + f_4 \mathbf{D}^4 + \dots$$
(6)

De acuerdo al Teorema de Cayley-Hamilton y con  $f_o = -p$ ;  $D_o = I$ , la ecuación constitutiva para un fluido viscoso f(**D**) se puede escribir en función de sus invariantes principales, esto es:

 $f(\mathbf{D}) = \alpha_{0}(I_{D}, ||_{D}, ||_{D})\mathbf{I} + \alpha_{1}(I_{D}, ||_{D}, ||_{D})\mathbf{D} + \alpha_{2}(I_{D}, ||_{D}, ||_{D})\mathbf{D}^{2}$ (7)

Como el fluido viscoso es incompresible (trD =  $\nabla$ .**v**=0), la ecuación constitutiva del tensor esfuerzo resulta:

$$\mathbf{\Gamma} = -\mathbf{p}\mathbf{I} + \alpha_1(|\mathbf{I}_{\mathsf{D}},||\mathbf{I}_{\mathsf{D}})\mathbf{D} + \alpha_2(|\mathbf{I}_{\mathsf{D}},||\mathbf{I}_{\mathsf{D}})\mathbf{D}^2$$
(8)

Donde  $\alpha_1 y \alpha_2$  son coeficientes de viscosidad.

Los materiales que cumplen esta ecuación se denominan fluidos de Reiner-Rivlin.

Desafortunadamente, la mayoría de los fluidos manifiestan esfuerzos normales cuando son sometidos a un cizalle simple; es decir, muestran un valor positivo de la primera diferencia de esfuerzos normales N<sub>1</sub> > 0; y un valor negativo de la segunda diferencia de esfuerzos normales N<sub>2</sub> < 0. Esta evidencia experimental es contraria con los resultados obtenidos con el fluido de Reiner-Rivlin. Por esta razón este modelo no se utiliza y se acostumbra a despreciar el término de coeficiente  $\alpha_2$  de la ecuación (8), la que queda:

$$\mathbf{T} = -\mathbf{p}\mathbf{I} + \alpha_1(|\mathbf{I}_{\mathsf{D}}, ||\mathbf{I}_{\mathsf{D}})\mathbf{D}$$
(9)

La mayor parte de las mediciones de viscosidad se realizan en flujos de cizalle simple ( $\mathbf{v}_1 = \mathbf{v}_1(\mathbf{x}_2), \mathbf{v}_2 = 0; \mathbf{v}_3 = 0$ ), para los cuales III<sub>D</sub> = det**D** =0, y el coeficiente de viscosidad de cizalle  $\alpha_1$  se escribe en la forma  $\alpha_1 = 2\eta$ , y se tiene:

$$\mathbf{T} = -p\mathbf{I} + 2\eta(\mathbf{II}_{\mathbf{D}})\mathbf{D} \tag{10}$$

La ecuación (10), recibe el nombre de **Fluido Newto**niano Generalizado y pertenece a la clase general de fluidos no-Newtonianos.

Llamando  $\dot{\gamma} = \frac{\partial v_1}{\partial x_2}$  para el flujo de cizalle simple, el se-

gundo invariante de **D** es II<sub>D</sub> =  $\gamma$ . La componente escalar del esfuerzo de cizalle de la forma escalar de la ecuación (10) se puede escribir:

$$\mathbf{T}_{12} = \mathbf{T}_{21} \equiv \eta(\mathbf{\gamma}^2) \mathbf{\dot{\gamma}} = \eta(\mathbf{\gamma}^2) \frac{\partial \mathbf{v}_1}{\partial \mathbf{x}_2}$$
(11)

Típicas respuestas no-Newtonianas de un fluido se observan en suspensiones concentradas de sólidos en fluidos, en materiales de alto peso molecular, tales como los polímeros y soluciones de pequeñas porciones de polímeros en un líquido. Estas respuestas incluyen, entre otras cosas, un comportamiento viscoso y elástico o ambos, efectos de memoria, dilatancia o adelgazamiento por cizalle, esto es, un aumento o disminución del volumen cuando el fluido se cizalla, un aumento o relajación de los esfuerzos y reducción de arrastre (Concha F., Barrientos A., 1996).

La expresión más general de una relación escalar de la ecuación constitutiva para un fluido no-Newtoniano, se puede desarrollar aprovechando la propiedad de

que la traza de un tensor simétrico es invariante. Tomando el tensor esfuerzo extra de la ecuación (10) de un fluido Newtoniano generalizado,  $T^{E} = 2\eta(II_{D})D$  y calculando  $T^{E}$ . $T^{E}$  y luego calculando la traza tanto a  $T^{E}$ como a D, se obtiene:

$$\mathbf{T}^{\mathbf{E}}.\mathbf{T}^{\mathbf{E}} = 4\eta^{2}(\mathbf{II}_{\mathbf{D}})(\mathbf{D}.\mathbf{D})$$
(12)

$$tr(\mathbf{T}^{\mathbf{E}}.\mathbf{T}^{\mathbf{E}}) = 4\eta^{2}(II_{D})tr(\mathbf{D}.\mathbf{D})$$
(13)

$$t = \eta(II_{\rm D})\gamma \tag{14}$$

$$\tau = \eta(\gamma) \gamma$$
(15)

con

$$\tau \equiv \sqrt{\frac{1}{2} tr(\mathbf{T}^{\mathsf{E}}.\mathbf{T}^{\mathsf{E}})} \cdot \overset{\bullet}{\gamma} \equiv \sqrt{2 tr(\mathbf{D}.\mathbf{D})}$$

y como la

$$II_{\rm D} = \frac{1}{2} tr({\rm D.D}) \equiv \frac{1}{4} \gamma^2$$

Existen muchos modelos de fluidos no Newtonianos, algunos de ellos para flujos de cizalle simple se citan en la tabla 1.

TABLA	1.	Modelos	de	esfuerzo	de	cizalle	para	fluidos	no
Newtonianos.									

	Modelo	Parámetros
Ley de Potencia	$\tau = K \gamma^n$	K, n
Plástico de Bingham	$\tau = \tau_{y} + \eta_{p} \dot{\gamma}$	τ <sub>γ</sub> , η <sub>p</sub>
Herschel-Bulkley	$\tau = \tau_{\gamma} + K_{H} \gamma^{n}$	τ <sub>γ</sub> , K <sub>H</sub> , n
Casson	$\tau^{1/2} = \tau_{\gamma}^{1/2} + (\eta_{PL} \overset{\bullet}{\gamma})^{1/2}$	τ <sub>γ</sub> , η <sub>pL</sub>

En el presente trabajo, además de la tasa de cizalle,  $\gamma$  es de interés que el modelo involucre el parámetro de esfuerzo de cedencia,  $\tau_v$ .

#### 3.- Materiales y Métodos

La muestra de carbón bituminoso de procedencia Australiana Rom Tivoli fue proporcionada por el Profesor Dr. Guillermo Alfaro del Instituto de Geología Económica Aplicada (GEA) de la Universidad de Concepción.

El material de tamaño menor a 2 pulgadas fue sometido a una serie de procesos de reducción de tamaño, estos son, trituración en una trituradora giratoria cónica de laboratorio para obtener un tamaño menor a ¼ de pulgada. En seguida este material fue molido en seco en un molino de bolas 7x9 pulgadas con medios de molienda de tamaño uniforme de una pulgada hasta obtener una distribución granulométrica de 100% -100 mallas Tyler (150 micrones).

El módulo de tamaño (k) fue determinado del análisis granulométrico para un acumulativo pasante de 63,2 1% en peso del material. El primer módulo de tamaño fue determinado del análisis granulométrico del conjunto de material de 100% -100 mallas y se consideró la cantidad necesaria para un determinado número de pruebas. El resto del conjunto del material fue sometido a la molienda hasta conseguir el segundo módulo de tamaño, tomando la cantidad necesaria similar al primer módulo, con el resto se continuó en forma análoga para obtener los otros módulos de tamaño.

Los módulos de distribución de tamaño fueron determinados por ajuste no lineal de datos de análisis granulométrico mediante la ecuación empírica de Rosin-Rammler.

El peso específico del carbón fue determinado por triplicado por el método del picnómetro y dio un valor medio de 1,345. El análisis de carbón está dado en la tabla 2.

Propiedad	Base húmeda	Base seca
Humedad a 105 °C, %	1,76	-
Humedad total, %	1,76	-
Cenizas, %	12,62	12,84
Material volátil, %	40,08	40,80
Carbono fijo, %	45,54	46,36

#### 3.1. Medición de Tamaños

El análisis granulométrico de cada muestra fue realizado por difracción de rayos láser en húmedo, en el analizador SYM-PATEC HELOS. En el, las muestras fueron suspendidas en agua destilada en la celda Sucell dispersada con ultrasonido durante 10 segundos.

Se preparó cinco módulos de tamaño de la distribución granulométrica de Rosin-Rammler, éstos fueron de 100, 65, 50, 35 y 22 micrones. En cambio, el módulo de distribución para los mencionados tamaños fue de 1,30. En la figura 1, se muestra las distribuciones granulométricas de los cinco tamaños. La relación empírica utilizada para la distribución granulométrica es la de Rosin Rammler, dada por:

$$F(x) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{x}{k}\right)^m\right]$$

Donde k, es el módulo de tamaño y m, es el módulo de distribución de tamaño.



Figura 1. Distribución granulométrica del carbón con m=1,3, para k=100, k=65, k=50, k=35 y k=22 micrones.

Revista Metalúrgica Nº 30, 2011, Carrera de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, UTO

Las suspensiones fueron preparadas en fracción de volumen de sólidos, estos son, 0,30, 0,35, 0,40, 0,45, 0,50 y 0,55. El

diseño de las pruebas experimentales realizadas se observa en la tabla 3.

TABLA 3. Diseño de pruebas experimentales.

Material	Módulo de distribución de tamaño (m)	Módulo de tamaño (k), micrones	Fracción volumétrica (φ)	рН
Carbón	1,30	22, 35, 50, 65 y 100	0,30; 0,35; 0,40; 0,45;	3,0; 4,0; 5,0; 6,0;
			0,50 y 0,55	7,0; 8,0; 9,0, 10,0

#### 3.2. Medición Reológica

El equipo de medición de la viscosidad consta de tres componentes principales, el viscosímetro Haake RV20N, con sistema de medición ME, el rheocontroller RC-20 para el control del esfuerzo y la tasa de cizalle; y el termostato para el control de la temperatura.

La geometría del viscosímetro Haake CV20N, está constituida de dos cilindros concéntricos, el cilindro exterior (la cubeta) tiene un diámetro de 45 mm y gira a una velocidad angular  $\omega$ . El cilindro interior está fijo y constituye el sensor de Mooney-Ewart (ME 45), de diámetro de 41,74 mm, con altura de 36 mm. La abertura de ambos cilindros es de 1,63 mm.

Previa a la medición de la viscosidad, cada muestra de carbón de un peso determinado correspondiente a cada concentración fue acondicionada con un volumen determinado de solución de pH conocido en un vaso de precipitado de 100 ml. La técnica de mojado de sólidos fue realizada manualmente hasta lograr el humedecimiento total. Después de tres horas, la muestra es transferida a la cubeta de medición de 10 ml, completando así la solución hasta la fracción de volumen deseada lista para la medición.

Los reguladores de pH utilizados fueron ácido sulfúrico de densidad de 1,84g/cc y de pureza de 93-97%; e hidróxido de sodio de grado para análisis (p.a).

Las mediciones de viscosidad fueron realizadas a la temperatura de 20 °C, mantenida constante mediante agua circulante del termostato. La medición fue controlada desde una PC para una concentración dada, en un rango de tasa de cizalle adecuado. Finalizada la medición, el pH de la suspensión es medido mediante un pH-metro digital HANNA INSTRUMENT. La medición del pH de la suspensión se realiza antes y después de la medición de viscosidad. Este último valor es considerado como el pH de la suspensión.

#### 4. Resultados y Discusión

En la figura 2, se observan las curvas típicas de flujo y de viscosidad para una suspensión de carbón de  $\phi = 0.35$  en volumen de sólidos. La curva de flujo corresponde a un comportamiento pseudoplástico de un fluido no-Newtoniano en el rango de tasa de cizalle  $\dot{\gamma} = 0 \text{ s}^{-1} \text{ a} \dot{\gamma} = 30 \text{ s}^{-1}$ , región donde predominan las fuerzas Brownianas y las fuerzas atractivas de Van der Waals. Estas condiciones dan lugar a la formación de cluster o agregados y como consecuencia al aumento de

la viscosidad. En cambio, de  $\stackrel{\bullet}{\gamma}$  = 30 a  $\stackrel{\bullet}{\gamma}$  = 280 s<sup>-1</sup>, el comportamiento tiende al límite inferior de un fluido Newtoniano. En esta región, el ordenamiento de partículas se hace evidente por efecto del cizalle inducido y la viscosidad tiende a disminuir. El modelo de mejor ajuste de la curva de flujo está dada por el de Herschel-Bulkley, dado por:

$$\tau = \tau_v + K \gamma^n \tag{17}$$

Donde  $\tau_v$  es el esfuerzo de cedencia obtenido del ajuste de datos experimentales, K el coeficiente de consistencia, n es el exponente de flujo. En todos los casos el exponente es n  $\leq$  1.

Es importante resaltar la aparición del esfuerzo de cedencia para la suspensión de  $\phi = 0,35$  en medio acuoso. El valor obtenido de la medición es  $\tau_y = 0,034$  Pa. Aunque puede considerarse una magnitud bastante pequeña, existe la formación de flóculos o agregados en esta región, y el valor de esfuerzo de cedencia extrapolado es  $\tau_y = 0,7$  Pa; sin embargo, en los trabajos de Nguyen et al. (1998) y Zhou et al. (2001), estos valores son mucho mayores, evitando con equipos de alta sensibilidad el fenómeno de deslizamiento de la suspensión y el sensor del equipo de medición de viscosidad. En el reciente trabajo de Alejo y Barrientos (2009), sobre la modelación de esfuerzo de cedencia, los valores son extrapolados mediante el modelo de Bingham.



Figura 2. Curvas de flujo y de viscosidad de una suspensión de carbón. Condiciones:  $\phi$  = 0.35. Módulos de tamaño y distribución de k = 65 micrones y m = 1,3; pH = 7,0.

Para otras concentraciones  $\phi$  = 0,40, 0,45, 0,50 y 0,55; los valores de los esfuerzos de cedencia para la misma distribución de tamaño (k = 65 micrones) y pH 7.0, aumentan de  $\tau_y$  = 0,075 Pa a  $\tau_{y}$  = 1,639 Pa. En la figura 3, se observa el efecto de la concentración de sólidos sobre el esfuerzo de cedencia para tasas de cizalle  $\stackrel{\bullet}{v} \rightarrow 0$ .

Los resultados de esfuerzos de cedencia de carbón en un medio acuoso, muestran que los valores obtenidos son mucho menores que en medios orgánicos, donde el esfuerzo de cedencia posee valores más altos (Tangsathitkulchai et al. 1988; Bustamante, 2002). Los resultados obtenidos en el trabajo están de acuerdo con los valores obtenidos por Yu et al. (2007).



Figura 3. Efecto de la concentración de sólidos sobre el esfuerzo de cedencia. Para un módulo de tamaño de k = 65 micrones y un módulo de distribución m = 1,3; pH = 7,0.

#### 4.1. Efecto de la Concentración de Sólidos

Los resultados reportados en la figura 4, muestran curvas de flujo típicas en función de la concentración de sólidos. Las curvas de flujo para las concentraciones indicadas además de exhibir comportamientos pseudoplásticos poseen esfuerzos de cedencia para todas las concentraciones. La curva correspondiente a la concentración  $\phi = 0,40$  posee un esfuerzo de cedencia de  $\tau_{y} = 0,075$  Pa, en cambio, para la más concentrada  $\phi = 0,55$ ; el esfuerzo es de  $\tau_{y} = 1,639$  Pa.



Figura 4. Curva de flujo de la suspensión de carbón para un tamaño de 65 micrones y distribución m = 1,3, pH = 7,0. Con esfuerzos de cedencia de  $\tau_y$  = 0,034 Pa,  $\tau_y$  = 0,075 Pa,  $\tau_y$  = 0,111 Pa,  $\tau_y$  = 0,776 y  $\tau_y$  = 1,639 Pa.

El esfuerzo de cizalle va aumentando gradualmente con el aumento de concentración de sólidos. Esto se debe a que el espacio que ocupa la partícula cada vez se hace más pequeño, debido al aumento del número de partículas. Las fuerzas Brownianas, las fuerzas de interacción partícula-partícula y las fuerzas hidrodinámicas (disturbio hidrodinámico) juegan un rol muy importante sobre las propiedades reológicas de las suspensiones de carbón. Y es de esperar que a bajas tasas de cizalle, la viscosidad vaya aumentando con la concentración.

En la figura 5, están representadas las curvas de viscosidad obtenidas a las mismas condiciones de las curvas de flujo de la figura 4. En esta figura se observa con mucha claridad el aumento de las propiedades reológicas con el aumento del contenido de sólidos para la tasa de cizalle estudiado. Desde el punto de vista de fluidez, la misma disminuye con el incremento del contenido de sólidos, es decir, la suspensión de mayor concentración fluye menos que para otras de menor concentración para un tiempo de cizalle de 30 segundos.



Figura 5. Curva de viscosidad de la suspensión de carbón para un módulo de tamaño de 65 micrones y módulo de distribución m = 1,3, pH = 7,0.

#### 4.2. Efecto del Tamaño de las Partículas

En las figuras 6 y 7 están ilustradas las curvas de flujo y de viscosidad de las suspensiones de carbón correspondientes a los tamaños k = 22, 35, 50, 65 y 100 micrones a la concentración de  $\phi$  = 0,45 en volumen de sólidos y a un pH del medio de pH = 7,0. En todos los casos se observan comportamientos pseudoplásticos en regiones para tasas de cizalle menores a  $\frac{1}{\gamma}$  = 50 s<sup>-1</sup>. Para magnitudes de tasa de cizalle mayores, los comportamientos tienden al límite inferior de fluido Newtoniano.

La suspensión correspondiente al módulo de tamaño de k = 100 micrones desarrolla menor viscosidad de cizalle con respecto al tamaño de k = 65 micrones en todo el rango de tasa de cizalle y frente a otros de menor tamaño es mucho menor. Aquí es relevante el rol de las fuerzas Brownianas y coloidales, debidas a las fuerzas de Van der Waals, con tamaño de partículas de k = 22 micrones en la región de bajo cizalle sobre la viscosidad de la suspensión (ver figura 7). El efecto de las fuerzas hidrodinámicas debidas al cizalle tam-

bién cobra relevancia a mayores tasas, produciendo una disminución en las propiedades reológicas.



Figura 6. Curvas de flujo de suspensiones de carbón para una concentración  $\phi$  = 0,45 de sólidos, m = 1.3 y pH = 7.0. Esfuerzos de cedencia  $\tau_y$  = 0,122,  $\tau_y$  = 0,191,  $\tau_y$ = 0,246,  $\tau_y$  = 0.309 y  $\tau_y$  = 0.484 Pa.



Figura 7. Curvas de viscosidad de carbón para una concentración  $\phi$  = 0,45 de sólidos, con m = 1,3 y pH = 7,0.



Figura 8. Efecto del tamaño de partícula sobre el esfuerzo de cedencia de la suspensión de carbón. Concentración de sólidos  $\Phi$  = 0,45, con módulo de distribución de m = 1,3 y pH = 7,0. Esfuerzo de cedencia  $\tau_{y}$  = 0,122,  $\tau_{y}$  = 0,191,  $\tau_{y}$  = 0,246,  $\tau_{y}$  = 0,309 y  $\tau_{y}$  = 0,484 Pa.

El esfuerzo de cedencia aumenta con la reducción del tamaño de partículas, esto es debido a la mayor superficie específica, donde la interacción sólido-fluido es considerable. En el punto isoeléctrico (pH = 7,0), para una concentración de sólidos de  $\phi$  = 0,45, la formación de agregados es máxima para cada uno de los tamaños y aumenta con la disminución de tamaño partículas. La magnitud mayor de esfuerzo de cedencia ( $\tau_y$  = 0,484 Pa), corresponde al módulo de tamaño de k = 22 micrones. Mientras, la suspensión de k = 100 micrones posee un menor valor ( $\tau_y$  = 0,122 Pa). Los valores de esfuerzo de cedencia para módulos de tamaño de k = 22, 35, 50, 65 y 100 micrones de cada suspensión para una tasa de cizalle nula ( $\frac{1}{y} \rightarrow 0$ .) se muestran en la figura 8.

#### 4.3. Efecto del pH

De acuerdo a los resultados reportados en la figura 9, las propiedades reológicas de la suspensión de carbón de una concentración de  $\varphi$  = 0,50, muestran una fuerte dependencia del pH hasta una tasa de cizalle  $\overset{\bullet}{\gamma}$  =30 s<sup>-1</sup>. Para valores mayores de ésta tasa la viscosidad tiende a disminuir debido al ordenamiento de las partículas.

Para tasas de cizalle bajas, en la curva de viscosidad de pH = 10,0, las fuerzas Brownianas y de Van der Waals se ven fuertemente disminuidas, debido al aumento de las fuerzas de repulsión de las partículas fuera del punto isoeléctrico, conduciendo así a una disminución de la viscosidad. En cambio, la curva de pH = 7,0, las partículas continúan gobernadas por las fuerzas Brownianas y las atractivas de Van der Waals formando flóculos o agregados y, por lo tanto, la viscosidad adquiere un valor máximo.

La estabilidad de la suspensión es notable para pH = 10,0 en todo el rango de la tasa de cizalle. La fluidez de esta suspensión llega hasta una tasa de cizalle  $\stackrel{\bullet}{\gamma}$  = 240 s<sup>-1</sup> y tiende ligeramente a un comportamiento de fluido Newtoniano. En cambio, la curva correspondiente a pH = 7,0 la fluidez es mucho menor para un tiempo de medida de cizalle de 30 segundos.





Similares resultados son obtenidos para otras suspensiones menos concentradas, tal es el caso para una concentración de  $\phi$  = 0,35 en volumen de sólidos. Aquí se observan dos comportamientos, el primero corresponde nítidamente a un comportamiento de un fluido no Newtoniano (pseudoplástico) (pH = 7,0), con límite inferior de fluido Newtoniano y el otro a pH = 10,0, con comportamiento de un fluido Newtoniano para tasa de cizalle de  $\dot{\gamma}$  = 0 a 190 s<sup>-1</sup>. Este caso es mostrado en la figura 10.



Figura 10. Curva de fluidez de la suspensión de carbón para una concentración  $\phi$  = 0,35 de sólidos, con módulos de tamaño y distribución de k = 50 micrones y m = 1,3, para pHs = 7,0 y 10,0.

En cambio en la figura 11, se muestra el efecto de la concentración de sólidos y el pH sobre la viscosidad de la suspensión. Bajo las condiciones constantes de tasa de cizalle de  $\dot{\gamma}$  = 50 s<sup>-1</sup> y para un módulo de tamaño de k = 50 micrones, la viscosidad puede ser expresada de la forma:

$$\eta = f(\phi, pH) \tag{18}$$



Figura. 11. Viscosidad vs. pH, suspensión de carbón con contenido de sólidos de  $\phi = 0.35$ , 0.40, 0.45 y 0.50. Módulos de tamaño y distribución de k = 50 micrones y m = 1.3, tasa de cizalle  $\stackrel{\bullet}{y}$  = 50 s<sup>-1</sup>.

El efecto del contenido de sólidos sobre la viscosidad es notable de concentración a concentración en el punto isoeléctrico (pH = 7,0). La viscosidad en este punto, para una concentración de sólidos de  $\phi$  = 0,35 es de aproximadamente de 70 mPa.s y para  $\phi$  = 0,40 es de 200 mPa.s. En cambio, para concentraciones mayores como  $\phi = 0,50$ , la viscosidad tiene un valor de 730 mPa.s. Por otra parte, la curva correspondiente a la concentración de  $\phi = 0,35$  tiende a ser más plana que otros de mayor contenido de sólidos. Esta suspensión muestra tendencia de un fluido Newtoniano y el pH tiene poca influencia sobre la viscosidad. Mientras, las suspensiones de mayor concentración de sólidos ( $\phi = 0,45$  y  $\phi =$ 0,50), muestran comportamientos de un fluido no Newtoniano y el pH tiene su influencia. Los resultados obtenidos están de acuerdo con los obtenidos por Pawlik et al. (2004), para suspensiones de carbón bituminoso sin oxidación.

Los datos así obtenidos fueron ajustados mediante una relación empírica de la forma:

$$\eta = a_o + a_1 p H (14 - p H)$$

Donde  $a_o y a_1$  son dos parámetros obtenidos por ajuste de datos experimentales.

#### 5. Conclusiones

Los efectos de las principales variables sobre el comportamiento reológico de una suspensión de carbón bituminoso, tales como el contenido de sólidos, distribución de tamaño y el pH son:

- En todos los casos, las suspensiones estudiadas exhiben esfuerzos de cedencia, seguido de un comportamiento pseudoplástico. Los valores de esfuerzos de cedencia aumentan con el incremento de la concentración de sólidos. En forma similar ocurre con el tamaño de partículas, con los más finos se generan valores de esfuerzos de cedencia altos.
- Las propiedades reológicas de las suspensiones de carbón (viscosidad, esfuerzo de cedencia), disminuyen notablemente fuera del punto isoeléctrico, regiones que pueden ser elegidas para conseguir una buena estabilidad de suspensiones de carbón.
- El punto isoeléctrico (iep), fue determinado en forma indirecta mediante mediciones de viscosidad en función al pH para las concentraciones estudiadas.

#### Agradecimientos

Se agradece al Programa de Doctorado en Ingeniería Metalúrgica del Departamento de Ingeniería Metalúrgica de la Universidad de Concepción-Chile por la beca concedida para realizar estudios de Postgrado. A la Carrera de Ingeniería Metalúrgica y Materiales de la Universidad Mayor de San Andrés por haberme concedido licencia para realizar el trabajo de investigación. Finalmente, al señor Patricio Leonelli, del Laboratorio de Reología por las mediciones de análisis granulométrico de las muestras de carbón.

#### Bibliografía

ALEJO, B.; BARRIENTOS, A. "Model for Yield Stress of Quartz Pulps and Copper Tailings". *Int. J. Miner. Process*. No 93, Pg. 213–219. 2009. BUSTAMANTE, R., O. "Modelación Matemática del Tensor Esfuerzo y de la Viscosidad de una Suspensión Mineral". Tesis Doctorado, Concepción-Chile: Universidad de Concepción, 2002, 90-91.

CONCHA, F.; BARRIENTOS A. *Mecánica Racional Moderna, Vol. II Termodinámica del Medio Continuo, Serie en Mecánica Racional Moderna*. Chile: Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Concepción, 1996,132-191.

DABAK, T., and YUCEL, O. "Modeling of the Concentration and Particle Size Distribution Effects on the Rheology of Highly Concentrated Suspensions". *Powder Technology*. No 52, 193-206, 1987.

DING, Z.; YIN, Z.; LIU, L. and CHEN, Q. "Effect of grinding parameters on the rheology of pyrite–heptane slurry in a laboratory stirred media mill". *Minerals Engineering*. No 20, 701–709, 2007.

GU, T.; WU, G.; LI Q., SUN, Z.; ZENG, F.; WANG, G.; MENG, X. "Blended coals for improved coal water slurries", *J. China Univ. Mining & Technol.* No 18, 0050–0054, 2008.

GUSTAFSSON, J.; NORDENSWAN, E.; ROSENHOLM, J. B. "Effect of pH on the sedimentation, z-potential, and rheology of anatase suspensions". *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* No 212, 235-247, 2003.

HUYNH, L.; JENKINS, P.; RALSTON, J. "Modification of the rheological properties of concentrated slurries by control of mineral–solution interfacial chemistry". *Int. J. Miner. Process.* No 59, 305–325, 2000.

HE, M., WANG, Y., FORSSBERG, E. "Parameter studies on the rheology of limestone slurries". *Int. J. Miner. Process.* No 78, 63–77, 2006.

HE, M.; WANG, Y.; FORSSBERG, E. "Parameter effects on wet ultrafine grinding of limestone through slurry rheology in a stirred media mill". *Powder Technology*. No 161, 10–21, 2006.

HE, M.; WANG, Y.; FORSSBERG, E. "Slurry rheology in wet ultrafine grinding of industrial minerals: a review". *Powder Technology*. No 147, 94–112, 2004.

KAJI, R.; MURANAKA, Y.; MIYADERA, H. and HISHINUMA, Y. "Effect of electrolyte on the rheological properties of coalwater-mixtures". *AIChE Journal*. No 33, 11-18, 1987.

KAWATRA S.K. AND EISELE T.C., 1988. Rheological Effects in Grinding Circuits, Int. J. Miner. Process. **22**, 25 1-259.

KUMAR, S.; CHANDNA, K.; SANKAR, D. and KUNDU, G., "Studies on flow characteristics of coal–oil–water slurry system". *Int. J. Miner. Process.* No 79, 217–224, 2006.

KAPUR, P. C.; HEALY, T. W.; SCALES, P. J.; BOGER, D. V.; WIL-SON, D. "Role of dispersants in kinetics and energetics of stirred ball mill grinding". *Int. J. Miner. Process.* No 47, 141152, 1996.

KLIMPEL, R. R. "Slurry rheology influence on the performance of mineral/coal grinding circuits. Parts I and II". *Min. Eng.* 34(12): 1.665-1.688; No 35, 21-26, 1982.

MACOSKO, C. W. *Rheology: Principles, Measurements and Aplications*. New York: VCH Publishers, Inc. 1994.

MARCO, P.; LABANDA, J.; LLORENS, J. "The effects of some polyelectrolyte chemical compositions on the rheological behaviour of kaolin suspensions". *Powder Technology*. No 148, 43–47, 2004.

NGUYEN, O.; BOGER, D. "Application of rheology to solving tailings disposal problems". *Int. J. Miner.Process*. No 54, 217–233, 1998.

LEIGH, D. C. An Introduction to the Continuum physics and Mathematical Theory of the Nonlinear Mechanical Behavior of Materials. New York: Mcgraw-Hill Book Company, 1968.

LIANG, G., G.; ROGER, B. S.; TANNER, R. I. "The Determination of the Isoelectric Point from Measurements of Dispersion Viscosity as a Function of pH". *Journal of Dispersion Science and Technology*. No 26, 469–472, 2005.

LU, P.; ZHANG, M. "Rheology of coal-water paste". *Powder Technology*. No 150, 189–195, 2005.

PAWLIK, M.; LASKOWSKI, J. S. and MELO, F. "Effect of Coal Surface Wettability on Aggregation of Fine Coal Particles". *Coal Preparation*. No 24, 233–248, 2004.

PAWLIK M. "Polymeric dispersants for coal–water slurries, Colloids and Surfaces". *Physicochem. Eng. Aspects*. No 266, 83–89, 2005.

TAO, D.; LI, B.; JOHNSON, S.; PAREKH, B. K. "A flotation study of refuse pond coal slurry". *Fuel Processing Technology*. No 76, 201–210, 2002.

TANGSATHITKULCHAI, C.; AUSTIN, L. G. "Rheology of Concentrated Slurries of Particles of Natural Size Distribution Produced by Grinding". *Powder Technology*. No 56, 293-299, 1988.

TANGSATHITKULCHAI, C. "Acceleration of particle breakage rates in wet batch ball milling". *Powder Technology.* No 124, 67–75, 2002.

WILLDEMUTTH, C. R. and WILLIAMS, M. C. "A New Interpretation of Viscosity and Yield Stress in Dense Slurries: Coal and Irregular Particles". *Rheologica Acta*. No 24, 75-91, 1985.

YU, J. and YUN, H. "Preparation of coal slurry with organic solvents". "*Chemosphere*". No 68, 389–393, 2007.

ZHOU, Z.; SCALES, P. J.; BOGER, D. V. "Chemical and physical control of the rheology of concentrated metal oxide suspensions". *Chemical Engineering Science*. No 56, 2.901-2.920, 2001.