

2023, Volumen 8, Número 2: 145-152

Dossier

“5tas. Jornadas Nacionales de Investigación Cerámica”

Editores invitados: Diego Richard, María Guillermina Couso, María Florencia Serra & Nicolás M. Rendtorff

Aplicación de rocas ígneas de composición media riolítica procesadas por atrición seca en la producción de materiales cerámicos de alta densidad por colado (vía húmeda).
Parte II. Optimización de tiempos de molienda

Agustín Correa¹, Elisabeth Rovere², Luciano Fuertes³, Laura Sánchez¹ & Oscar Bruno¹

¹Centro de Investigación de Procesamiento de Minerales, Instituto de Tecnología Minera, Servicio Geológico Minero Argentino, Argentina. agustinfcorrea@gmail.com

²Dirección de Geología Ambiental y Aplicada, Instituto de Geología y Recursos Minerales, Servicio Geológico Minero Argentino, Argentina

³Centro de Investigación y Desarrollo de Materiales, Instituto de Tecnología Minera, Servicio Geológico Minero Argentino, Argentina



Aplicación de rocas ígneas de composición media riolítica procesadas por atrición seca en la producción de materiales cerámicos de alta densidad por colado (vía húmeda). Parte II. Optimización de tiempos de molienda

Agustín Correa¹, Elisabeth Rovere², Luciano Fuertes³, Laura Sánchez¹ & Oscar Bruno¹

¹Centro de Investigación de Procesamiento de Minerales, Instituto de Tecnología Minera, Servicio Geológico Minero Argentino, Argentina. agustinfcorrea@gmail.com

²Dirección de Geología Ambiental y Aplicada, Instituto de Geología y Recursos Minerales, Servicio Geológico Minero Argentino, Argentina

³Centro de Investigación y Desarrollo de Materiales, Instituto de Tecnología Minera, Servicio Geológico Minero Argentino, Argentina

RESUMEN. En el presente trabajo se estudió la molienda *batch* de alta energía en seco de áridos del Río Santa Cruz, Argentina. La molienda de alta energía sobre esta roca tiene por objetivo lograr una adecuada conformación cerámica con una arcilla comercial, se evita así el uso de otros componentes como cuarzo y feldespato. Se procede a un estudio de la cinética de la molienda, basándose en el modelo destructivo total de Kelsall en sus aspectos asintóticos; en particular en el comportamiento a tiempos largos, superiores a 30 minutos en donde el mecanismo de atrición predomina. Se determina que los parámetros de escalamiento adecuados deberían basarse sobre las experiencias de las condiciones obtenidas en las moliendas entre 50 y 60 minutos, ya que se obtienen granulometrías de 27 y 35 % pasante en masa del diámetro de 2 μm .

Palabras clave: *Rocas ígneas, Cinética de Molienda de alta energía, Atrición*

ABSTRACT. Use of rhyolitic igneous rocks processed by dry attrition in the production of high-density ceramic materials by casting (slurry medium). Part II. Grinding time optimisation. We studied the high-energy batch dry grinding on arids from the Santa Cruz River, Argentina. The goal of applying high-energy grinding onto this rock is to achieve a suitable ceramic conformation with a regular clay, avoiding the use of other commercial ingredients such as quartz and feldspars. We performed a study of grinding kinetics based on Kelsall's complete destructive model, focusing on its asymptotic aspects, particularly its long-time behaviour; i.e., longer than 30 minutes with prevalence of the attrition mechanism. We established that adequate scale-up parameters are located between 50 and 60 minutes of grinding, when granulometric distributions of 27 and 35 % in weight lesser than 2 μm diameter are achieved.

Keywords: *Plutonic gravel, High energy grinding kinetics, Attrition*

RESUMO. Aplicação de rochas ígneas de composição riolítica média processadas por atrito seco na produção de materiais cerâmicos de alta densidade por colagem (método úmido). Parte II. Otimização dos tempos de moagem. No presente trabalho foi estudada a moagem *batch* de alta energia a seco de materiais rochosos do Rio Santa Cruz, Argentina. A moagem de alta energia desta rocha visa obter uma conformação cerâmica adequada com uma argila comercial, evitando assim a utilização de outros componentes como quartzo

e feldspato. É realizado um estudo da cinética de moagem, baseado no modelo destrutivo total de Kelsall em seus aspectos assintóticos, particularmente no comportamento em tempos longos, superiores a 30 minutos, onde predomina o mecanismo de atrito. Determina-se que os parâmetros de escalonamento adequados devem ser baseados nas experiências das condições obtidas na moagem entre 50 e 60 minutos, pois são obtidas granulometrias de 27 e 35% em massa de diâmetro de 2 μm .

Palavras-chave: Rochas ígneas, cinética de moagem de alta energia, Atrito

Introducción

En los últimos 30 años ha tomado impulso la molienda drástica de materiales, incluso de rocas. Se logra así que rocas de escasa maleabilidad al reducirse drásticamente su tamaño permitan una conformación adecuada con arcillas, reemplazando a minerales comerciales de costosa extracción. Con rocas como los basaltos se logra la fabricación de fibras de vidrio las que introducidas en los cementos evitan la corrosión debida a las neblinas salinas (Gopu & Joseph, 2022). Otros fenómenos importantes se producen cuando al utilizar moliendas drásticas se logran cambios estructurales que incluyen la deformación, la obtención de soldaduras, la eliminación de estructuras cristalinas. Este mecanismo de lograr estructuras amorfas se aplica en serpentinas y caolines para favorecer la extracción por lixiviación del aluminio; y en zeolitas para aumentar la tenacidad en los cementos (Burriss & Juenger, 2016).

En escala industrial estos procesos se llevan a cabo en molinos verticales u horizontales denominados *attritors* (erosionadores); con cargas de bolas cuyo material se elige de acuerdo al sólido que se quiere moler, densidad de distribución granulométrica de entrada y de salida que se quiere obtener. También se han incorporado los equipos llamados planetarios en donde a similitud del sistema solar los recipientes donde se realiza la molienda giran sobre un disco centrado en un eje. Los recipientes de molienda giran sobre sí, en el mismo sentido u opuesto al del disco, así se obtiene una composición de velocidades de rotación que produce efectos como la aceleración de Coriolis e intensivas frecuencias de choque entre partículas, entre partículas y bolas y entre partículas y pared del recipiente. El proceso puede realizarse en seco o en un medio líquido en donde se abre la posibilidad de la dosificación de dispersantes como hexameta-fosfato de sodio, variedades de silicato de sodio, poliacrilatos, etcétera.

Respecto del fenómeno físico puede considerarse que la disminución de tamaño se lleva a cabo principalmente por dos mecanismos: trituración y abrasión. La trituración o fractura es el mecanismo que prevalece en las etapas de molienda de la llamada Gran Minería. Se caracteriza por ser caótico, rápido; la partícula que se rompe produce dos o más partículas de tamaño menor que la original. La descripción de estos procesos se realiza por ecuaciones integro-diferenciales asociados a balances de población, por medio de funciones de selección y rotura (King, 1972). Este mecanismo se hace presente aún en las moliendas de alta energía en los primeros momentos y es el que prevalece.

El otro mecanismo es el de erosión o atrición; es más lento; ocurre por acreción; la partícula va disminuyendo de tamaño en forma continua, atravesando las fronteras de las coordenadas de tamaño. También produce pequeñas partículas que generalmente concurren a los tamaños inferiores. Éstas pueden ser responsables de iniciar procesos de *ripening* como consecuencia del brusco aumento tanto del número de partículas, como el del aumento de la superficie geométrica de las mismas. Pueden producirse reacciones no deseadas e incontrolables dada la energía superficial que se pone en juego y la eventual ocurrencia de soldaduras en las granulometrías debajo de 1 μm , excesiva nucleación, o nucleación súbita; típicas de mecanismo del *ripening*. Hay otros dos mecanismos intermedios como *chipening*, eliminación de las aristas, y el de *indentation* (acción de una fuerza concentrada sobre una superficie). La erosión o atrición, prevalece sobre los mecanismos restantes en los tiempos largos.

El objetivo de este trabajo es, por medio de la molienda seca de alta energía, lograr que estos áridos provenientes del río Santa Cruz puedan utilizarse en la producción de cerámicos de alta densidad incluso en esmaltes. Esta materia prima por su composición puede sustituir a materias primas tradicionales, como cuarzos y feldespatos.

El bajo costo de extracción de estos áridos contrasta con el gran consumo de energía en la molienda y el costo de los equipos del proceso. Por lo tanto, es necesario el conocimiento de esa operación que incluye el estudio de la cinética en ensayos preferentemente del tipo *batch* (Broseghini *et al.*, 2016), con la consecuente optimización de los tiempos de molienda y lograr así un correcto escalamiento en escala industrial (Mhadhbi, 2021).

Materiales y métodos

Generalmente estos estudios de molienda se basan en la aplicación de ecuaciones integrales de fractura y erosión (King, 1972). Al aplicar estas ecuaciones a un sistema de molienda nos encontramos en dificultades, sobre todo en el cálculo de las matrices de selección y rotura. Sin embargo, el carácter heurístico que de ellas emana da una descripción adecuada del proceso (Bertin *et al.*, 2016).

En este caso, en cambio, la cinética de la molienda se estudiará sobre la base del modelo destructivo total de tres parámetros (Kelsall, 1961); y se aplica a la función de distribución granulométrica en masa expresada como $R(x, t)$; según la ecuación 1.

$$R(x, t) = \{1 - Q(x)\} \exp[-K_r(x)t] + Q(x) \exp[-K_a(x)t] \quad (1)$$

Donde:

$R(x, t)$: Función acumulativa en masa pasante o función de supervivencia asociada al tamaño x (μm) en el tiempo t (minutos).

$Q(x)$: Fracción en masa sometida a la erosión de $R(x, t)$. Sin unidades.

$K_a(x)$: Constante específica de tasa de destrucción de la fracción sometida a la erosión en $R(x, t)$ (1/minuto)

$K_r(x)$: Constante específica de tasa de destrucción de la fracción sometida a la fractura en $R(x, t)$ (1/minuto)

Para que estas situaciones sean más fáciles de describir se efectúan los ensayos a partir de una fracción de tamaño grueso, limitada su granulometría en un intervalo conocido en sus extremos superior e inferior (Herbst & Fuerstenau, 1980). Esto permite afirmar que todas las partículas del sistema que aparezcan en un tamaño inferior al del intervalo definido provendrán de esta fracción primordial. En este caso cuando se quiere describir la cinética de destrucción de la función de supervivencia es $R(x, t) = 1$ para todo diámetro x menor al límite inferior de la granulometría inicial.

Cuando los resultados obtenidos se ubican en el plano $\ln[R(x, t)]$ versus t además de modelarse por minimización de errores; también cabe utilizar la modelación asintótica (Bender & Orszag, 1999). Esto consiste en determinar el tramo lineal descendente en el instante inicial; se toma como el efecto de todos los mecanismos de conminución en el posible caso que los hubiere y el mecanismo predominante es el de la fractura. Tal como se muestra en la Figura 1 dará una pendiente que denominaremos $-K_o$ (1/minuto). Por otro lado, en los tiempos largos se postula que todos los mecanismos dejan de actuar y queda sólo el mecanismo de atrición que se modela, como lo indica la ecuación 2.

$$R(x, t) = Q(x) \exp[-K_a(x)t] \quad (2)$$

Nótese que en el campo semilogarítmico es una recta de pendiente negativa K_a .

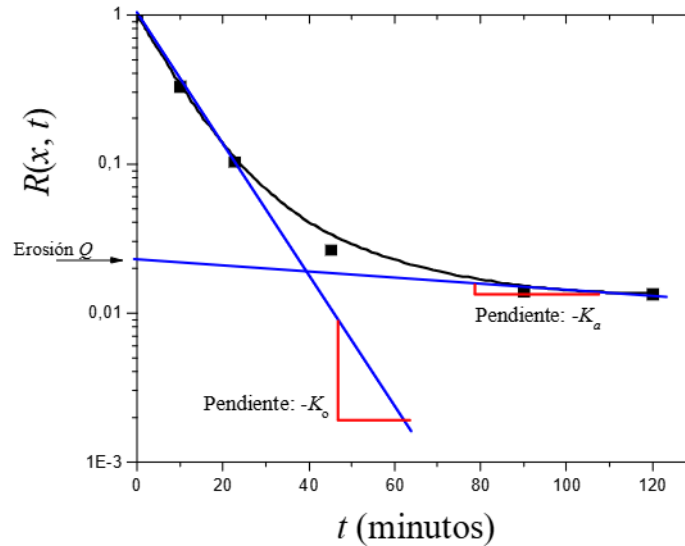


Figura 1. Comportamiento asintótico. Modelo de Kelsall.

Para caracterizar las granulometrías a través del tiempo se efectuaron modelaciones de las mismas. La distribución adoptada fue la llamada distribución tangente hiperbólica interna de dos parámetros (Bickel *et al* 1998), ecuación 3.

$$F(x) = \tanh \left[\left(\frac{x}{p} \right)^n \right] \tag{3}$$

$F(x)$: Función acumulativa retenida (CDF. *Cummulative Density Function*)

n : Exponente

p : Diámetro de referencia (μm)

La función distribución CDF está vinculada a la distribución de sobrevivencia $R(x)$ de modo que

$$F(x) = 1 - R(x) \tag{4}$$

Así, se pudo obtener en forma analítica los diámetros medio y mediano, la desviación estándar (Sigma) o sea la dispersión de la distribución, el coeficiente de variación (CV) y *Skewness* mediana para evaluar la simetría; ecuaciones 5 y 6.

$$CV = \frac{\text{Sigma}}{\text{diámetro medio}} \tag{5}$$

$$\text{Skewness mediana} = \frac{3 \times (\text{diámetro medio} - \text{diámetro mediano})}{\text{Sigma}} \tag{6}$$

Otro método todavía más simplificado es el de evaluar las variaciones de los diámetros medianos y medios de las distribuciones granulométricas en función del tiempo (Mio *et al.*, 2004).

Los áridos a procesar son una serie de rocas ígneas de composición media riolítica proveniente de la naciente del Río Santa Cruz provincia de Santa Cruz Argentina. La descripción de este canto rodado se realiza en la Parte I de esta serie de trabajos.

En estos ensayos se partió de una muestra de estrecha distribución de tamaño entre 300 y 600 μm que se obtuvo con equipos de molienda de mandíbulas y de rodillo a partir de rocas de tamaño puño. Se realizaron ensayos *batch* en escala laboratorio con la utilización de un molino planetario Retsch modelo PM400. El equipo presenta un disco rotatorio de 46,8 cm de diámetro y sobre él se apoyan cuatro recipientes ubicados en ángulo recto entre sí, de 7 cm de altura, de 0,5 Litros de volumen y de un radio interno de 4,9 cm; cuyos centros se encuentran a una distancia radial del centro de giro del disco a 15,8 cm. Los recipientes giran una vuelta sobre sí mismos en sentido opuesto al del disco cuando éste completa una revolución. Los ensayos se realizaron a 200 rpm del disco; implica la suma vectorial de dos rotaciones; la del disco a 200 rpm, con radio de 0,158 m y los cilindros, con un radio de rotación de 0,049 m. Se utilizaron con el material de estudio sólo dos de los cuatro

recipientes con un recubrimiento interior y bolas de óxido de circonia de una densidad de 6000 kg/m^3 con una masa total de 482 g. El conjunto de bolas está compuesto por 5 bolas de 2,45 mm, 19 bolas de 5,3 mm y 52 de 0,71 mm de diámetro. Se realizaron ensayos a 10, 20, 30, 50 y 60 minutos. A las muestras obtenidas les fueron analizadas sus granulometrías con un equipo *Sedigraph* III-5120; y cuando fue necesario como en el producto resultante a los 10 minutos se utilizaron técnicas de análisis granulométricas en base a tamices ASTM con un corte en un tamiz de $63 \mu\text{m}$ (230 ASTM). Se modelaron las granulometrías de acuerdo a la función de distribución elegida; se obtuvieron los parámetros que definen la distribución: los datos estadísticos como media, mediana, *CV*, *Sigma* y *Skewness* y mediana.

Con estos datos de las granulometrías se modeló la cinética de la molienda sobre la ecuación de Kelsall; se obtuvieron para cada tamaño propuesto los parámetros cinéticos $Q(x)$, $K_a(x)$, $K_o(x)$, y $K_r(x)$.

Resultados

Los parámetros que caracterizan las granulometrías obtenidas se observan en la Tabla 1. En la Figura 2 puede observarse en forma gráfica la distribución de la granulometría a distintos tiempos de molienda; se toma como referencia la $R(x)$; función de supervivencia o retenido acumulado. En la Figura 3 se muestra la variación de $R(x, t)$ en función del tiempo; modelo de Kelsall; puede observarse la cinética de distintas $R(x, t)$. Se remarca el tiempo de 30 minutos como una divisoria en que cambia el mecanismo predominante de conminución. Por debajo de los 30 minutos predomina la fractura, y en los tiempos de molienda superior a 30 minutos predomina la erosión.

Tabla 1. Granulometría global según el tiempo de molienda.

Tiempo de molienda (minutos)	0	10	20	30	50	60
Media (μm)	450	22,4	16,7	9,6	8,7	7,2
Mediana (μm)	450	44	6,7	5,7	5,3	3,9
CV	0,19	1,51	1,59	1,17	1,15	1,27
<i>Skv mediana</i>	0	-1,92	1,13	1,03	1,02	1,07
Sigma (μm)	86,6	33,8	26,7	11,3	10,1	9,1

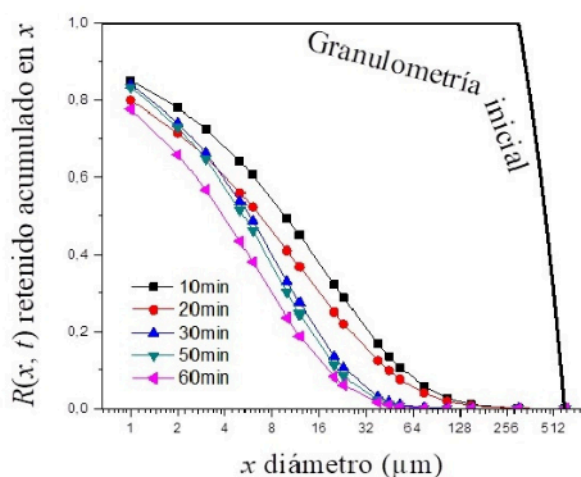


Figura 2. $R(x, t)$ versus x a distintos tiempos.

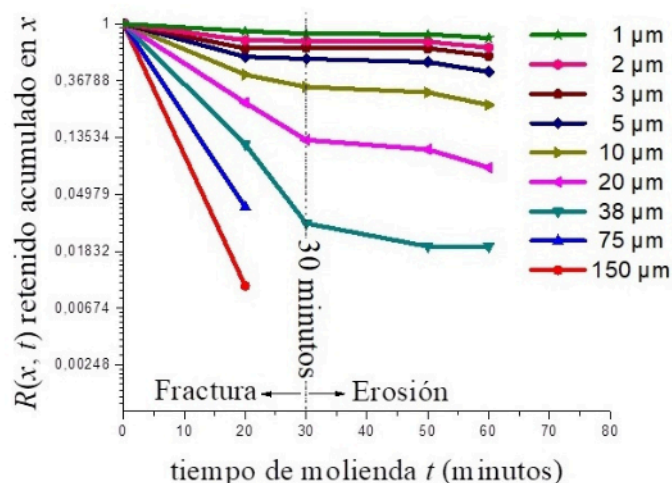


Figura 3. $R(x, t)$ versus tiempo de molienda (minutos).

En la Tabla 2 se transcriben los parámetros cinéticos del modelo de Kelsall para distintas $R(x, t)$ y, en la Figura 4 las constantes cinéticas de los diámetros de las diferentes $R(x, t)$. Se infiere un aumento de las

constantes cinéticas con el tamaño del diámetro. En la Figura 5, se observa el parámetro $Q(x)$ versus el diámetro de las diferentes $R(x, t)$; nos da una idea de cómo va cambiando la proporción de la fracción sometida a la erosión en el total de la fracción $R(x, t)$. Se observa la aparición de un *breakpoint*; que nos indica que por debajo de $8 \mu\text{m}$ la fracción sometida a la erosión aumenta con la disminución del diámetro de referencia. En la Figura 6 se ve a modo de una cinética la variación de los diámetro medio y mediano y el de la desviación estándar con el tiempo de molienda (Mio *et al.*, 2004). Nótese la similitud de forma con las cinéticas $R(x, t)$ versus tiempo.

Tabla 2. Parámetros cinéticos de cinética Kelsall.

Diámetro μm	K_o 1/min	K_s 1/min	K_r 1/min	Q -
300	0,691	n.a	0,691	0
150	0,407	n.a	0,407	0
106	0,155	n.a	0,155	0
75	0,094	0,069	0,094	0,0002
53	0,076	0,034	0,076	0,0007
45	0,071	0,026	0,071	0,0021
38	0,066	0,030	0,066	0,0028
23	0,053	0,030	0,053	0,0100
20	0,050	0,031	0,050	0,0126
12	0,038	0,026	0,039	0,0384
10	0,034	0,024	0,035	0,0548
6	0,026	0,019	0,027	0,1214
5	0,023	0,017	0,024	0,1530
3	0,017	0,013	0,019	0,2600
2	0,014	0,010	0,015	0,3529
1	0,009	0,007	0,011	0,5108

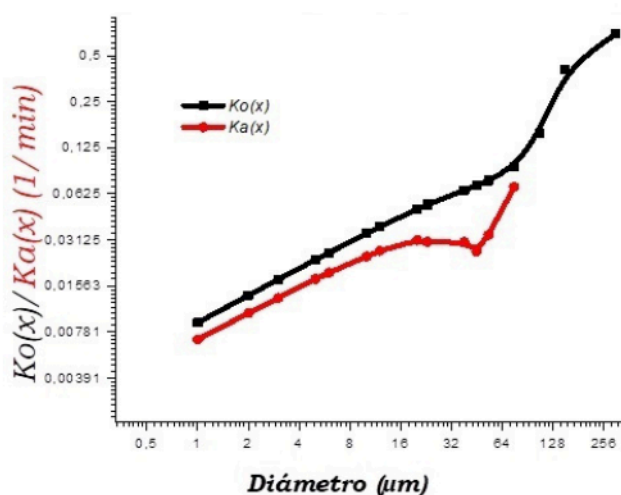


Figura 4. Constantes cinéticas inicial y de erosión versus diámetro. Observar que el mecanismo de erosión no se detecta para diámetros mayores a $75 \mu\text{m}$.

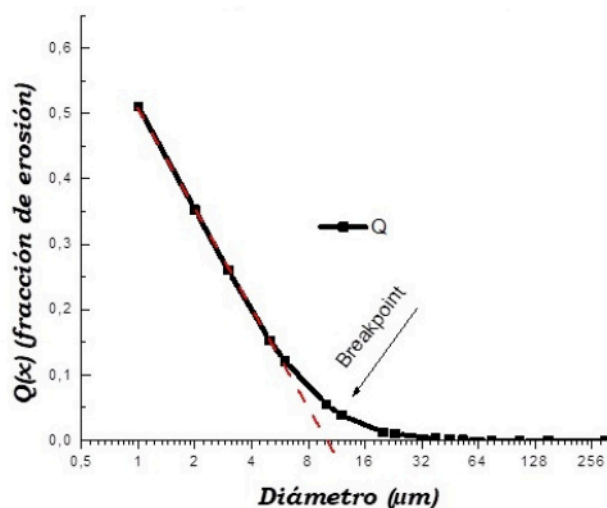


Figura 5. Fracción de erosión Q versus el diámetro x (μm). El diámetro de breakpoint se determina en la intersección de las tangentes de los comportamientos de los tamaños grandes y pequeños.

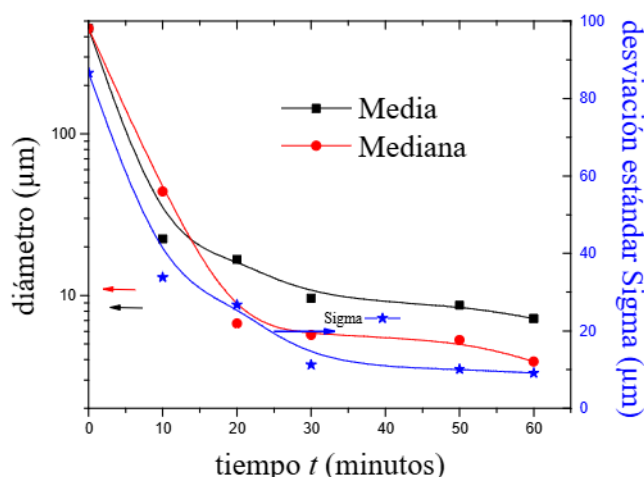


Figura 6. Diámetro mediano y medio, y sigma versus tiempo de molienda. Los puntos fueron extraídos de la modelación de las distribuciones granulométricas en cada tiempo experimental. Las curvas describen la tendencia.

Discusión

Los ensayos realizados muestran que se puede alcanzar granulometrías de estos áridos para producir una mezcla adecuada con una arcilla tipo *Tinkar*. De acuerdo a lo esperado, se observa que en los momentos iniciales en la zona de los tamaños mayores se produce una disminución brusca de la distribución acumulada retenida $R(x, t)$. Los procesos de erosión no se detectan cinéticamente para diámetros mayores a $75 \mu\text{m}$. Luego a partir de los 30 minutos las fracciones de mayor tamaño que $38 \mu\text{m}$ son indetectables. Las constantes cinéticas tanto de erosión como las iniciales (K_0) están en relación directa con el tamaño de partícula. La fracción de erosión empieza a crecer por debajo de los $10 \mu\text{m}$ como se ve en la Figura 5, en donde se determina un *breakpoint* como punto de encuentro entre las rectas que definen los comportamientos de los tamaños gruesos y los tamaños finos en las funciones $R(x, t)$.

El comportamiento de la *Skewness* (Tabla 1) es típico de estas moliendas cuando se parte desde una granulometría cerrada que se considera de absoluta simetría, *Skewness* nula. Disminuye en los primeros momentos y luego se hace francamente positiva cuando se consigue eliminar los tamaños mayores; ver Tabla 1. Si bien se observan variaciones en la desviación estándar el coeficiente de variación (CV) es cuasi constante. En la Figura 6 la variación de los diámetros medios y medianos de las distribuciones versus el tiempo refuerza la hipótesis de la existencia de dos mecanismos de molienda; el momento inicial; una variación brusca de los parámetros y luego a largos tiempo de una variación suave atribuida a la erosión.

Conclusión

El modelo cinético de Kelsall se muestra como una herramienta robusta y pragmática para describir estos procesos de molienda, especialmente los de alta energía donde generalmente están presentes dos o más mecanismos de molienda. También es útil para efectuar diagnósticos; especialmente cuando se tienen en cuenta los comportamientos asintóticos. Un modelo más simplificado es el que sólo tiene en cuenta la variación de los diámetros característicos, medios y medianos (Mio *et al.*, 2004). Los productos más convenientes a utilizar en las conformaciones cerámicas parecen situarse a tiempos de molienda ubicados entre 50 y 60 minutos. De hecho, la conformación cerámica se realizó con la roca molida después de 60 minutos de molienda, ya que presentaba una granulometría con masa pasante los $2 \mu\text{m}$ entre 27 y 35 %. Esto nos indica que en los futuros

trabajos será conveniente centrarse en la calidad de los productos provenientes de los tiempos largos de molienda, incluso superiores a los ensayados y ahí evaluar las respuestas en las conformaciones cerámicas. Por otra parte, será adecuado estudiar la granulometría por debajo de $1\mu\text{m}$ con equipos tipo Laser Nanoplus HD para detectar posibles complicaciones, tal vez en el comportamiento reológico originado en ese rango de tamaños debido al incremento de la superficie específica y posiblemente en el cambio cualitativo producido en su energía superficial.

Un tema que está siempre presente es cómo este sistema puede escalarse específicamente en equipos planetarios (Mio *et al.*, 2004). A nuestro criterio, para un adecuado escalamiento es conveniente que las experiencias se realicen controlando e informando las variables utilizadas: masa tratada, relación sólido líquido si se decidiera por una vía húmeda, distribución granulométrica de entrada, velocidad de rotación, dimensiones de los recipientes, material de sus paredes, el material de los elementos de molienda con su distribución de tamaños y su cantidad, estudio cinético. Y, por último, realizar los ensayos con equipos de marcas de reconocido prestigio.

Agradecimientos

Se agradece al M Sc. Adrián Ruiz del Centro de Construcciones del INTI por haber suministrado la muestra e información para el presente trabajo. Al Ph. D. Alfredo Correa Tedesco por su colaboración en la presentación y opinión en el documento. A la Licenciada Delfina Silva por la realización de búsquedas bibliográficas.

Bibliografía

- Bender, C. & Orszag, S. (1999) *Advanced mathematical methods for scientists and engineers I: Asymptotic methods and perturbation theory* (Vol. 1). Springer Science & Business Media.
- Bertin, D., Cotabarren, I., Piña J. & Bucalá, V. (2016) "Population balance discretization for growth, attrition, aggregation, breakage and nucleation" *Computer & Chemical Engineering*, 84, pp. 132-150.
- Bickel, T., Lakatos, B., Mihálikó, C. & Ulbert, Z. (1998) "The hyperbolic tangent distribution family". *Powder Technology*, 97(2), pp. 100-108.
- Broseghini, M., Gelisio, L., D'Incau, M., Ricardo, M., Pugno, N. & Sicardi, P. (2016) "Modeling of the planetary mill-milling processes: the case study of ceramic powders" 36, pp. 2205-2212.
- Burris, L. & Juenger, M. (2016) "Milling as a pretreatment method for increasing the reactivity of natural zeolites for use as a supplementary cementitious materials", *Cement and Concrete Composites*, 65, pp. 263-170.
- Gopu, G. & Joseph, S. (2022) "Corrosion behavior of fiber-reinforced concrete -A Review", *Fibers* 10, 38.
- Herbst, J. & Fuerstenau, D. (1980) "Scale-up procedure for continuous grinding mill design using population balance model", *International Journal of Mineral Processing*, 7(1), pp. 1-31.
- Kelsall, D. (1961) "Application of probability assessment of flotation systems", *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy*, 70(4), pp. 191-204.
- King, R. (1972) "An Analytical Solution to the batch comminution equation", *Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy*, 73(4), pp. 127-131.
- Mhadhbi, M. (2021) "Modelling of the high energy ball milling process", *Advances in Materials Physics and Chemistry*, 1, pp. 31-44.
- Mio, H., Kano, J. & Saito, F. (2004) "Scale-up method of planetary ball mill". *Chemical Engineering Sciences*, 59, pp. 5909-5916.