

TRANSFORMACIÓN MECÁNICO QUÍMICA DE UNA ZEOLITA POR MOLIENDA DE ALTA ENERGÍA

*MSc. Ing. Agustín Francisco Correa
Lic. Laura Miriam Sánchez
Ing. María Verónica Soriano
Ing. Micaela Moriconi*

Buenos Aires, marzo 2023



SERVICIO GEOLÓGICO MINERO ARGENTINO

Presidente: Dr. Eduardo O. Zappettini
Secretaria Ejecutiva: Lic. Silvia Chávez

INSTITUTO DE GEOLOGÍA Y RECURSOS MINERALES

Director: Dr. Martín Gozávez

INSTITUTO DE TECNOLOGÍA MINERA

Directora: Maggie Videla

SERVICIO GEOLÓGICO MINERO ARGENTINO
Av. General Paz 5445 (Colectora Provincia) 1650 – San Martín – Buenos Aires – República
Argentina Edificios 124 y 25 (+54-11) 5670 0100
www.segemar.gov.ar

RESUMEN

El presente trabajo de investigación basado en trabajos a nivel académico e industrial para procesos, consiste en estudiar los cambios estructurales que sufre una zeolita proveniente de la Provincia de San Juan Argentina, al ser sometida bajo un esquema de molienda a diferentes tiempos, y en los que se obtuvieron productos con diferentes granulometrías.

Se trabajó con un mineral de zeolita dada su amplia utilización en diversos campos, como la industria del petróleo, la adsorción de gases, la separación, la purificación de aguas residuales y la remediación de suelos.

A fin de colaborar en la investigación y mejoras de productos y procesos, y al ser la molienda de alta energía un método que ofrece diferentes posibilidades de cambiar cualitativamente las propiedades de los sólidos en diversas aplicaciones tecnológicas, resulta favorable el estudio de este proceso de reducción de tamaño de partícula.

En la primera etapa del estudio (Parte I), se realizó una caracterización granulométrica de la muestra de cabeza y luego se trituro la misma con trituradora de Mandíbula y Molino de Disco, cuyos productos fueron también caracterizados.

En la segunda etapa (Parte II) los productos pulverizados emergentes del esquema cinético de molienda están siendo caracterizados mediante Difracción de Rayos X, Espectroscopía Infrarroja FTIR, Superficie específica (BET), Capacidad de Intercambio catiónico (CEC) de manera de evaluar los cambios cualitativos estructurales de los mismos y sus aplicaciones tecnológicas.

Independientemente de los resultados obtenidos, se espera incorporar los conocimientos del proceso de molienda aplicada al procesamiento de minerales y dar impulso al inicio de nuevas líneas de trabajo concernientes a esta temática.

1. Introducción

1.1. Distribución de tamaño de partículas

La distribución de tamaño de partículas es indudablemente una de las características más importantes de un mineral ya que se usa como medida de control para los procesos de trituración y molienda.

La forma de las partículas puede variar de acuerdo al origen y/o tratamiento, por eso realizamos un análisis de la distribución granulométrica de las muestras más gruesas teniendo en cuenta sus dimensiones.

Como ya mencionamos, este trabajo es la primera parte de una serie de estudios que estamos realizando en la Dirección de Ensayos y Procesos sobre cómo influyen los procesos de molienda en las estructuras de ciertos minerales, y como pueden afectar estas modificaciones estructurales en su posterior aplicación industrial.

2. Objetivos

- 2.1. Evaluar la evolución del tamaño de partícula de la muestra en estudio a través de los diversos pasos de molienda, con el fin de conseguir una adecuada composición en la alimentación para el proceso de molienda de alta energía.
- 2.2. Poner a punto las estrategias de modelación frente a distintos tipos de distribuciones en forma y en escala que se fueron sucediendo (es distinto modelar para tamaños grandes q para chicos).

3. Materiales utilizados

3.1. Mineral:

Zeolita correspondiente a la serie Clinoptilolita-Heulandita con una composición química principalmente de SiO_2 (g/100g) 66.1, Al_2O_3 (g/100g) 13.68, Na_2O (g/100g) 2.79 y una pérdida por calcinación (g/100g) de 9.75.

3.2. Equipos:

Chancadora – Trituradora de Mandíbula **RETSCH BB 1/A**,

Molino a disco **RETSCH DM 200**

Calibre

Balanzas de laboratorio

Juego de tamices ASTM.

4. Desarrollo y resultados obtenidos en las diferentes etapas

4.1. Caracterización granulométrica de la muestra recibida

4.1.1. Metodología utilizada. Se recibió un lote de aproximadamente 3,1kg en trozos de tamaños irregulares. Para evitar tareas de tamizado se optó por un muestreo de partículas.

Se tomaron 20 partículas al azar (Cooke) y a cada una se les midió con un calibre las tres dimensiones principales. A cada partícula se le atribuyó un volumen definido por el producto de las tres dimensiones principales; largo, ancho y espesor [cm] calculando su producto [cm³]. Se ordenaron los datos del producto de menor a mayor volumen otorgándose a cada volumen la acumulación de número correspondiente de acuerdo a los conceptos de ranking ⁽¹⁾

$$N(V) = \frac{j - 0,3}{n + 0,4}$$

j: Número de orden de puntos

n: Número total de muestras

N(V): Acumulativo

4.1.2. Resultados de la granulometría inicial y del modelo aplicado

Tabla I. Medidas experimentales de la granulometría inicial

Volumen cm³	N(V)	Volumen cm³	N(V)
7,99	0,0343	48,27	0,5245
11,99	0,0833	54,68	0,5735
12,72	0,1324	58,63	0,6225
18,91	0,1814	65,29	0,6716
22,86	0,2304	73,64	0,7206
24,19	0,2794	87,85	0,7696
26,19	0,3284	91,23	0,8186
26,85	0,3775	93,69	0,8676
41,03	0,4265	110,76	0,9167
47,02	0,4755	200,77	0,9657

La modelación se hizo sobre la base de la distribución Gamma (Ver ANEXO).

En las figuras 1 y 2 se pueden observar las funciones acumulativas (CDF) y la curva de frecuencia (pdf).

Figura 1. Acumulativa y frecuencia en número

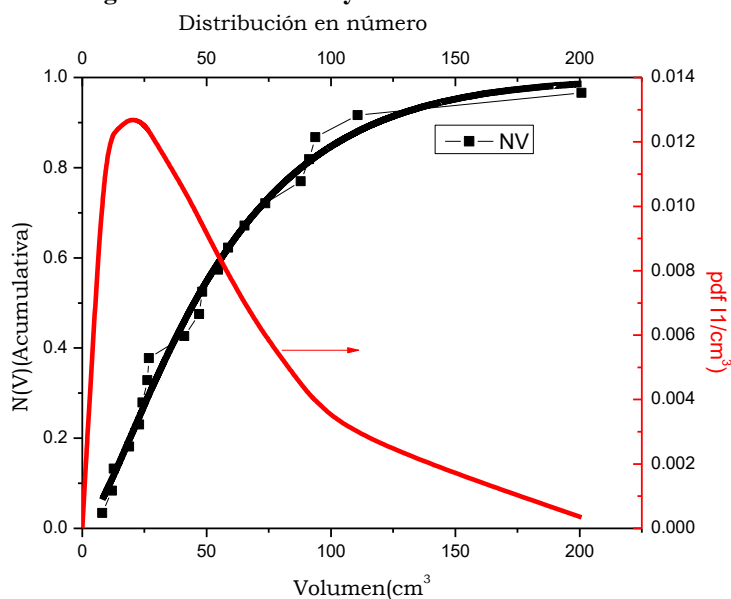
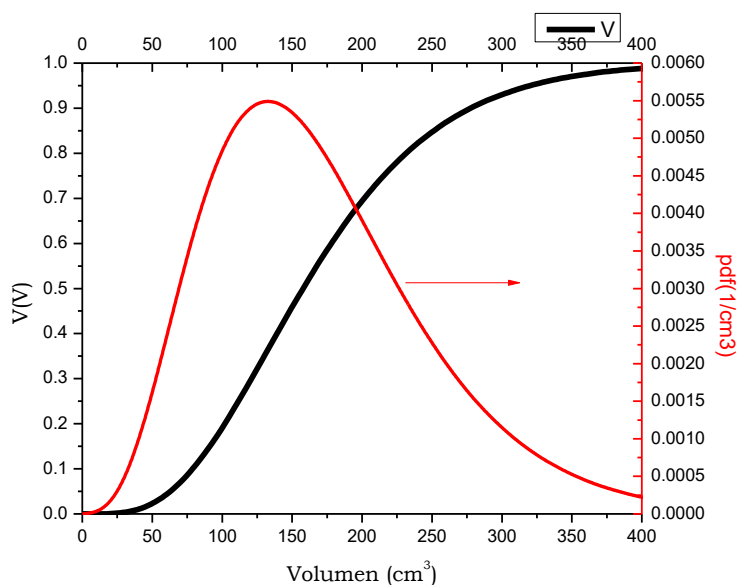


Figura 2. Distribución acumulativa y frecuencia en Volumen



Características de las distribuciones:

Tabla II. Valores de la distribución en número y en Volumen

	Número	Volumen
Media (cm ³)	56,9	157,8
Mediana(cm ³)	44,5	170,2
Modo(cm ³)	19,2	132,4
Sigma(cm ³)	46,4	80,2
CV (sigma/media)	0,81	0,471
Skewness Pearson	0,775	0,464
Θ (cm ³)	37,16±3,12	37,16±3,12
a	1,51±0,10	4,51

$$CV = \frac{\sigma}{\mu}$$

$$Skewness\ Pearson = \frac{3 * (\mu - mediana)}{\sigma}$$

4.2. Trituración con trituradora de mandíbulas

4.2.1. Metodología utilizada. La muestra recibida se procesó en una trituradora de mandíbulas. Luego al producto obtenido se le realizó un análisis granulométrico vía seca con tamices de la serie ASTM. (Tabla III).

4.2.2. Granulometría de mandíbula

Se procede a realizar un tamizado, con una serie de 11 tamices ASTM, se pesan [g] la masa a cada pasante y retenido para estimar el acumulado.

4.2.3. Resultados de la granulometría del producto triturado en mandíbulas y el modelo aplicado

TABLA III. Análisis granulométrico producto triturado en mandíbulas.

Acumulado F(X)			Parciales		
μm	ASTM	F(X)	μm	ASTM	ΔF
			+4750	+4	0.2412
4750	4	0.7588	4750//3350	4//6	0.1633
3350	6	0.5955	3350//2000	6//10	0.1343
2000	10	0.4612	2000//1400	10//14	0.0836
1400	14	0.3776	1400//1000	14//18	0.0535
1000	18	0.3241	1000//710	18//25	0.0449
710	25	0.2792	710//500	25//35	0.0341
500	35	0.2451	500//355	35//45	0.0255
355	45	0.2197	355//180	45//60	0.0292
250	60	0.1905	250//180	30//80	0.0135
180	80	0.1770	180//125	80//120	0.0424
125	120	0.1346	menos 125	menos 120	0.2412
					1

Dado el tipo de forma de los datos experimentales se previó una acumulación de frecuencias en los extremos de la curva. Este tipo de distribuciones se modela en forma más adecuada con distribuciones Beta o Kumaraswamy. Ambas entran en la categoría de funciones limitadas, *bounded*: un diámetro máximo y un diámetro mínimo.

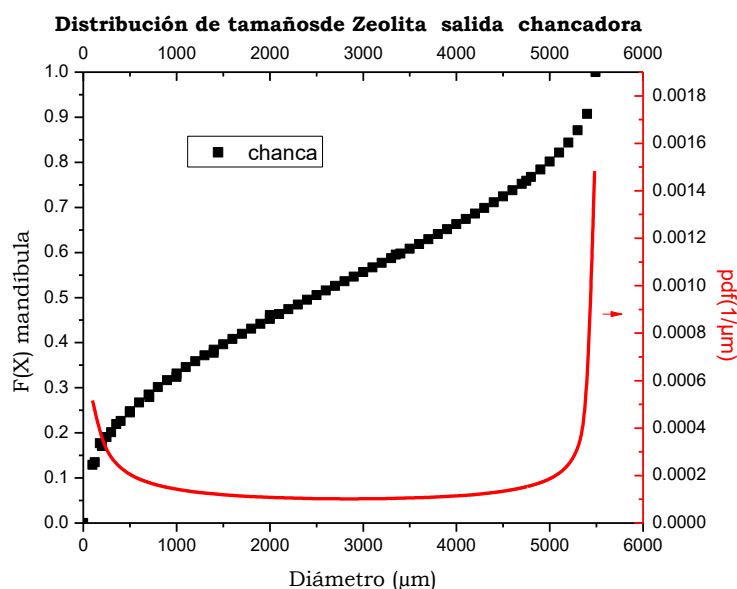
Los resultados de la modelación se ven en la Tabla IV.

TABLA IV. Parámetros de la distribución granulométrica después del chancado - triturado

Parámetros		dispersión
a	0,3969	0.0115
b	0,4421	0.03
Xm(μm)	5491	159
Media(μm)	2304	
AntiModo	2852	
Mediana	2449	
Sigma	2351	
CV	1,02	
Slewness Pearson	-0,185	

Entre los méritos que tiene la distribución beta es la de caracterizar adecuadamente las distribuciones en U (*U-shaped distributions*)

Figura 3: Distribución de tamaños de Zeolita en la salida de la chancadora - trituradora



4.3. Molienda de Disco

4.3.1. Metodología utilizada. La muestra procedente de la trituradora de mandíbula se procesó en el molino a disco y luego se le realizó un tamizado, con una serie de 11 tamices ASTM, se pesan [g] la masa a cada pasante y retenido para estimar el acumulado (Tabla V).

4.3.2. Resultados de la granulometría del producto molido en disco y el modelo aplicado

TABLA V. Análisis granulométrico molienda disco

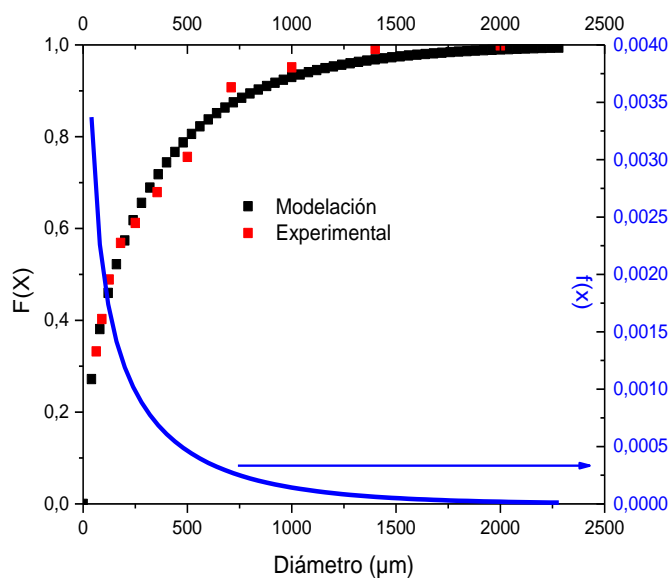
Diámetro (μm)	tamices	F(x)
2000	10	0.9989
1400	14	0.9913
1000	18	0.9512
710	25	0.9076
500	35	0.7559
355	45	0.6792
250	60	0.6122
180	80	0.5685
125	120	0.4890
90	170	0.4027
63	230	0.3323

Se modeló con la función gamma (misma función y análisis que en 2)

TABLA VI. Parámetros de la distribución granulométrica después del molino.

Parámetros		Dispersión
a	0,521	0,042
Θ (μm)	592,1	74,8
Media(μm)	309	
Modo (μm)	No tiene	
Mediana (μm)	146	
Sigma (μm)	428	
CV	1,38	
Skewness Pearson	1,14	

Figura 4. Distribución acumulativa y frecuencia de la molienda disco



5. Conclusiones

Se caracterizaron granulométricamente tanto el mineral de cabeza como los productos emergentes del proceso de trituración y el de molienda en Disco.

Los modelos estadísticos aplicados fueron los adecuados.

Se pudo determinar con precisión la granulometría de alimentación al proceso inicial de trituración y molienda, y por consiguiente al que dará lugar al estudio de molienda cinética de alta energía.

6. Anexo

6.1. Funciones de representación

6.1.1. Función de distribución gamma

Su expresión acumulada es:

$$N(v) = \frac{1}{\Gamma(a)} * \int_0^v \frac{dy}{\Theta} * \left(\frac{y}{\Theta}\right)^{a-1} * \exp\left[-\frac{y}{\Theta}\right]$$

$N(v)$: Acumulativa pasante en número

$\Gamma(a)$: Función Gamma de a

a: factor de forma

Θ : Volumen factor de escala factor de escala

y: Volumen de partícula

Simbólicamente se expresa; incluso en los cálculos con Origin como:

$$N(v) = \frac{1}{\Gamma(a)} * \int_0^v \frac{dy}{\Theta} * \left(\frac{y}{\Theta}\right)^{a-1} * \exp\left[-\frac{y}{\Theta}\right] = \text{incgamma}\left[\frac{x}{a}, b\right]$$

La

Función

Gamma

$\Gamma(a)$

$$\Gamma(a) = \int_0^{\infty} dy \exp(-y) * y^{a-1}$$

Tiene la propiedad:

$$\Gamma(a + 1) = a * \Gamma(a)$$

Esta distribución tiene la particularidad de ser generadora de momentos ⁽⁴⁾. Permite calcular los momentos brutos de distinto orden

$$\begin{aligned} M_{10} &= a * \Theta \\ M_{20} &= a * (a + 1) * \Theta^2 \\ M_{k0} &= \Theta^k a * (a + 1) \dots \dots * (a + k - 1) \end{aligned}$$

También como este caso si queremos pasar de distribución de Números a volumen directamente se realiza disminuyendo el valor de parámetro en tres unidades. El inconveniente estadístico que tiene es que siempre da valores de *skewness* marcadamente positivos.

6.1.2. Función de distribución Beta

La distribución Beta en beta (x/x_m , a , b) cuya expresión pdf es:

$$f(X, a, b, X_m) = \frac{\left(\frac{X}{X_m}\right)^{a-1}}{B(a, b)} * \frac{(1 - X/X_m)^{b-1}}{X_m}$$

Donde:

X: tamaño de partícula (μm)

X_m: Tamaño mayor de partícula (μm)

a,b exponentes

$$B(a, b) = \int_0^1 X^{a-1} (1 - X)^{b-1} dX$$

Existe una relación de recurrencia:

$$\frac{B(a + 1, b)}{B(a, b)} = \frac{a}{a + b}$$

Que permite calcular los momentos de orden k.

7. Referencias

- (1) Statistical Design and Analysis of Engineering Experiments. Charles Lipson and Narendra J. Sheth. United States of America 1973. McGraw-Hill. Pag 17
- (2) Variables aleatorias continuas. Probabilidades y Estadística. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. Ana M. Bianco y Elena J. Martínez. Chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcglclefindmkaj/http://www.dm.uba.ar/materias/probabilidades_estadistica_C/2011/1/PyEC06.pdf.
- (3) Distribución de Kumaraswamy: definición simple <https://statologos.com/distribucion-de-kumaraswamy/>.
- (4) Universidad de Concepción. Facultad de Ingeniería. Departamento Ingeniería Metalúrgica.