

## **DESFERRIFICACIÓN DE ARCILLAS DE USO EN LA INDUSTRIA DE REFRACTARIOS**

**P. Orosco<sup>(a,b)</sup>, D. Lavarra<sup>(c)</sup>, E. Perino<sup>(b)</sup>, M. del C. Ruiz<sup>(a,b)</sup> y J. González<sup>(a,b)</sup>**

<sup>(a)</sup>Instituto de Investigaciones en Tecnología Química (INTEQUI-CONICET)

<sup>(b)</sup>Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia, Universidad Nacional de San Luis

<sup>(c)</sup>Carbo San Luis S. A.

INTEQUI, CC: 290 -5700- San Luis. E-mail: [jgonza@unsl.edu.ar](mailto:jgonza@unsl.edu.ar)

### **RESUMEN**

Las arcillas caoliníticas, usualmente están acompañadas de otros minerales contaminantes tales como cuarzo, anatasa y sobre todo con hierro en forma de óxidos hidratados o como elemento intracristalino por reemplazo. La presencia de hierro afecta sobre todo a las arcillas de aplicación en la industria de refractarios, por lo que su remoción resulta necesaria y beneficiosa.

En este trabajo se investiga el uso de la cloración en la desferrificación de diferentes arcillas utilizadas por la industria Carbo San Luis S.A. Los reactivos y productos fueron analizados mediante fluorescencia de rayos X, difracción de rayos X, superficie específica BET y colorimetría CieLab.

Los experimentos de cloración se llevaron a cabo en un reactor de cuarzo calefaccionado con un horno eléctrico. La muestra de arcilla fue calentada en corriente de  $\text{Cl}_2/\text{N}_2$  al 50% a  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta la temperatura deseada y se la mantuvo a esa temperatura durante 2 horas.

Los resultados experimentales mostraron que este procedimiento, permite eliminar el hierro cuantitativamente, a temperaturas próximas a  $800^\circ\text{C}$ . La remoción del hierro es debida a la volatilización del  $\text{FeCl}_3$  gaseoso, producto de la cloración. De esta manera se logró para la arcilla APM112, reducir la concentración de hierro de 3,5% a 0,15%, lo que implica una extracción superior al 95%. Además, como resultado de la desferrificación se obtuvo un producto de gran blancura dado que la presencia de este contaminante otorga a los productos calcinados el característico color rojizo. En el mismo experimento se logró también remover titanio sin afectar las concentraciones de sílice y aluminio. La presencia del cloro no afectó a las transformaciones de fases que, a altas temperaturas, se producen en estas arcillas.

**Palabras claves:** Arcillas, Desferrificación, Refractarios, Purificación, Cloración.

## INTRODUCCIÓN

Los minerales llamados plásticos (arcillas, caolín, etc.), surgen en su mayoría como productos de la alteración de rocas ígneas, y se encuentran en la naturaleza acompañados de otros minerales, de modo que para su aprovechamiento industrial se requiere de métodos de concentración y purificación (Norton, 1983). Estos procesos son básicamente físicos, tales como lavado, tamizado, levigación, separación magnética, etc. (Raghavan, 1997; Chandrasekhar, 2002; Maurya, 1990). Los métodos físicos resultan efectivos para ciertos contaminantes, pero insuficientes para otros, fundamentalmente el hierro, el cual se encuentra como óxido y le otorga a estos materiales una indeseable coloración rojiza o gris. La eliminación del hierro en estos minerales es una tarea dificultosa y costosa; por tal motivo, se investigan permanentemente nuevos procedimientos que permitan eliminar éste y otros contaminantes de modo de lograr un mejor aprovechamiento de estos recursos mineros (González, 2006; Ambikadevi, 2000; Veglio, 1994; Lee, 2002).

En Argentina existen diferentes yacimientos de arcillas, siendo pocos los de gran pureza y de escasa contaminación con hierro. Por otro lado, la permanente demanda de mejores productos por parte de la industria moderna requiere del estudio de métodos de desferrificación efectivos aplicable a estos minerales.

La presencia de contaminantes limita la aplicación industrial de las arcillas, particularmente en la industria de refractarios, por ello se investiga una metodología de purificación que permita una eliminación cuantitativa de hierro con escasa alteración de la composición de sílice y alúmina.

La metodología involucra la reacción de cloración del mineral con gas cloro, como reactivo clorante, a altas temperaturas. Este tipo de reacción pertenece al grupo de reacciones heterogéneas gas-sólido, y es aplicada actualmente a la metalurgia extractiva del titanio a partir de sus minerales; además ha demostrado ser factible para extraer otros elementos metálicos presentes en minerales o en residuos industriales (Jena, 1991).

El proceso de cloración de los minerales de arcilla, aprovecha la volatilidad a altas temperaturas de los cloruros de hierro y otros contaminantes como titanio, lográndose de esta manera su purificación al liberarlos de sus contaminantes, los cuales son arrastrados por la fase gaseosa. Como resultado de ello se obtiene, entre otros beneficios, un aumento de la blancura y del carácter refractario.

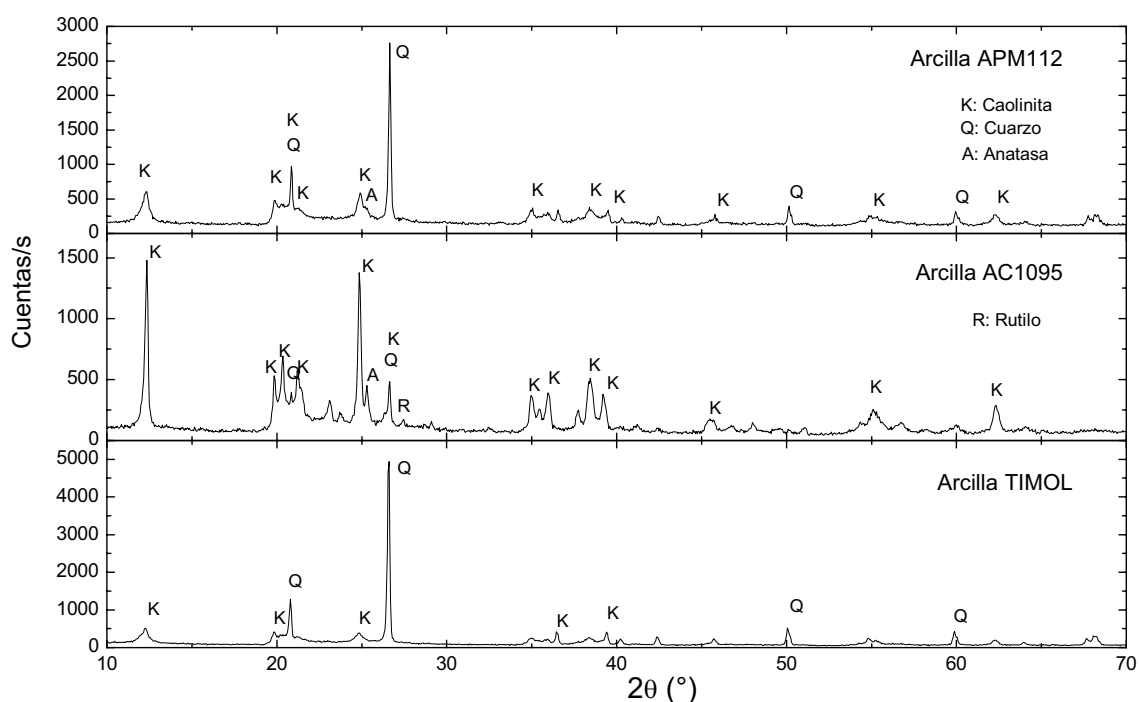
## DESARROLLO DEL TRABAJO

El estudio de la purificación de arcillas mediante cloración se realizó sobre tres muestras provistas por la Industria Carbo San Luis S.A., quien utiliza estos materiales en la fabricación de refractarios. Las muestras seleccionadas fueron: *Arcilla APM112*; *Arcilla AC1095* y *Arcilla TIMOL*. La determinación de la composición global de las arcillas se realizó mediante fluorescencia de rayos X (FRX), utilizando un equipo Philips Modelo PW 1400. Los resultados se muestran en la Tabla 1, y en ella puede observarse que la composición de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  varía con el tipo de arcilla con valores entre 0,8 y 3,5%.

**Tabla 1: Composición química de los minerales de arcilla utilizados en %p/p**

Compuesto	APM112	AC1095	TIMOL
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28	37	24
SiO <sub>2</sub>	53	42	62
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,5	0,8	1,2
Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	1,2	0,8	0,7
CaO + MgO	2,5	2,4	2,5

La caracterización de los minerales de arcilla mediante difracción de rayos X (DRX) fue llevada a cabo en un difractómetro Rigaku D-Max III C, operado a 35 kV y 30 mA, usando la radiación K $\alpha$  del Cu y filtro de Ni,  $\lambda = 0,15418$  nm. Los resultados del análisis se muestran en la Figura 1, e indican que se trata de arcillas del tipo caoliníticas, detectándose como principales minerales cristalinos a caolinita cuarzo, anatasa y rutilo. Puede observarse también que la arcilla AC1095 presenta el menor contenido de cuarzo, en tanto que la arcilla Timol es la más concentrada en dicho contaminante. Estos resultados son concordantes con la composición química mostrada en la Tabla 1.



**Figura 1. DRX de las diferentes muestras de arcillas utilizadas**

El análisis de superficie específica de las muestras se realizó en un equipo Micromeritics Modelo Gemini V. Los resultados mostraron que se trata de minerales de granulometría pequeña ya que se obtuvieron valores de superficie de 10,6; 10,5 y 20,3 m<sup>2</sup>/g para las arcillas APM112, AC1095 y Timol, respectivamente.

El análisis de color de las muestras puras y luego de los diversos tratamientos se realizó en coordenadas CIELAB, haciendo uso de un scanner Epson.

## Procedimiento

Los estudios experimentales de purificación de las arcillas se realizaron en un reactor tubular fabricado en cuarzo calentado la muestra mediante un horno eléctrico, el cual se encuentra provisto de un programador de temperatura. Los experimentos isotérmicos se realizaron por espacio de 2 horas, sumado a la etapa de calentamiento que se realizó a una velocidad de 10°C/min. Los gases utilizados fueron N<sub>2</sub> de alta pureza y Cl<sub>2</sub> diluido al 50% con N<sub>2</sub>. El caudal total para todos los experimentos fue de 50 cm<sup>3</sup>/min. La muestra de arcilla en polvo fue soportada en un crisol, utilizándose un cantidad de aproximadamente 5 g para cada ensayo.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los tratamientos térmicos para las tres muestras en corriente de nitrógeno puro se realizaron a las temperaturas de 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000, y 1100 °C para las diferentes muestras. Cada una de las muestras tratada térmicamente fue luego analizada mediante DRX, determinándose de esta manera el efecto del gas inerte sobre las transformaciones de fases a diferentes temperaturas. Los resultados del análisis por DRX de muestras de arcilla AC1095 calcinadas a 400, 600, 800 y 1000°C se presentan en la Figura 2.

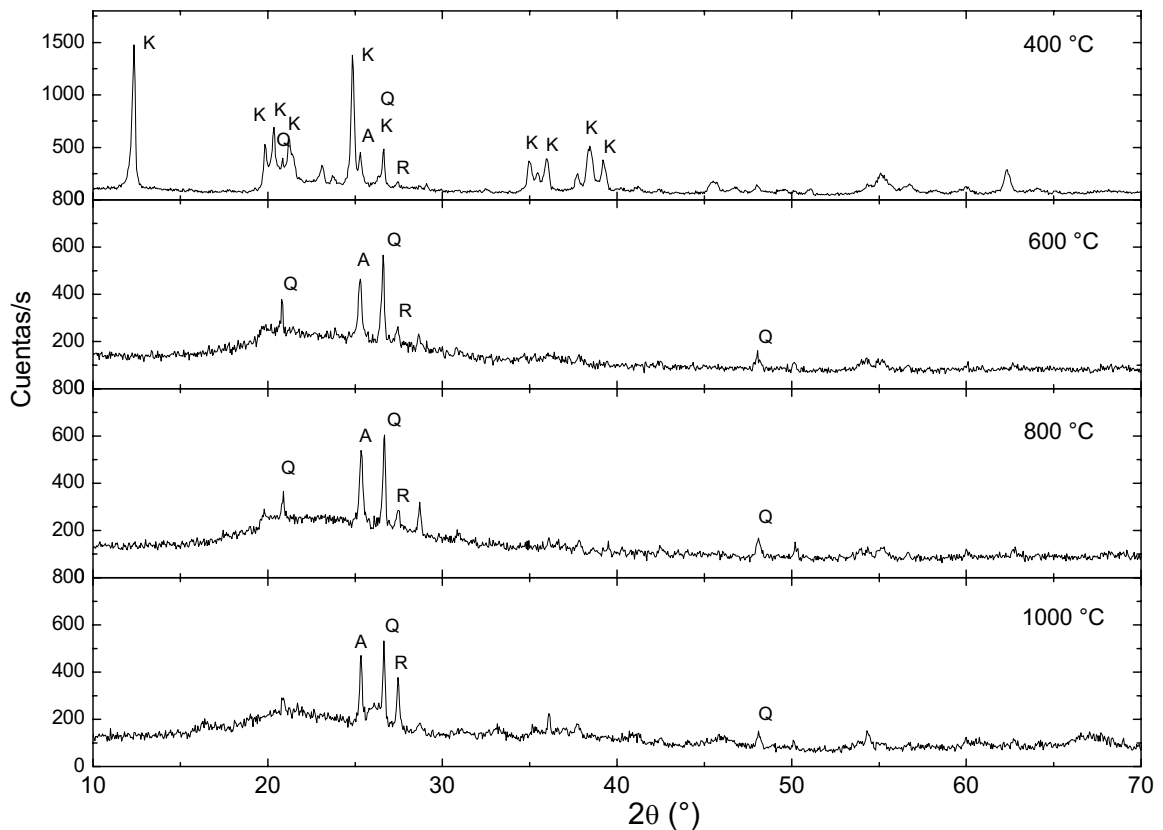


Figura 2. DRX de la muestra de arcilla AC1095 calcinada en corriente de N<sub>2</sub>

Esta arcilla es la más pura en la fase caolinítica y por ello se seleccionaron sus difractogramas. Los resultados fueron similares para el resto de las muestras y mostraron como conclusión general la transformación de la fase de caolinita a metacaolinita a temperaturas próximas a 500°C. No se observó transformación de fase del cuarzo presente en las muestras en el rango de temperatura estudiado, y si se observó la transformación de anatasa a rutilo a temperaturas próximas a 1000°C.

El estudio del efecto de la atmósfera de cloro durante la calcinación de las muestras de arcillas se realizó a las mismas temperaturas en que fueron llevados a cabo los ensayos en atmósfera de nitrógeno. La Figura 3 muestra los difractogramas de las muestras de arcilla AC1095 calcinadas en atmósfera de cloro.

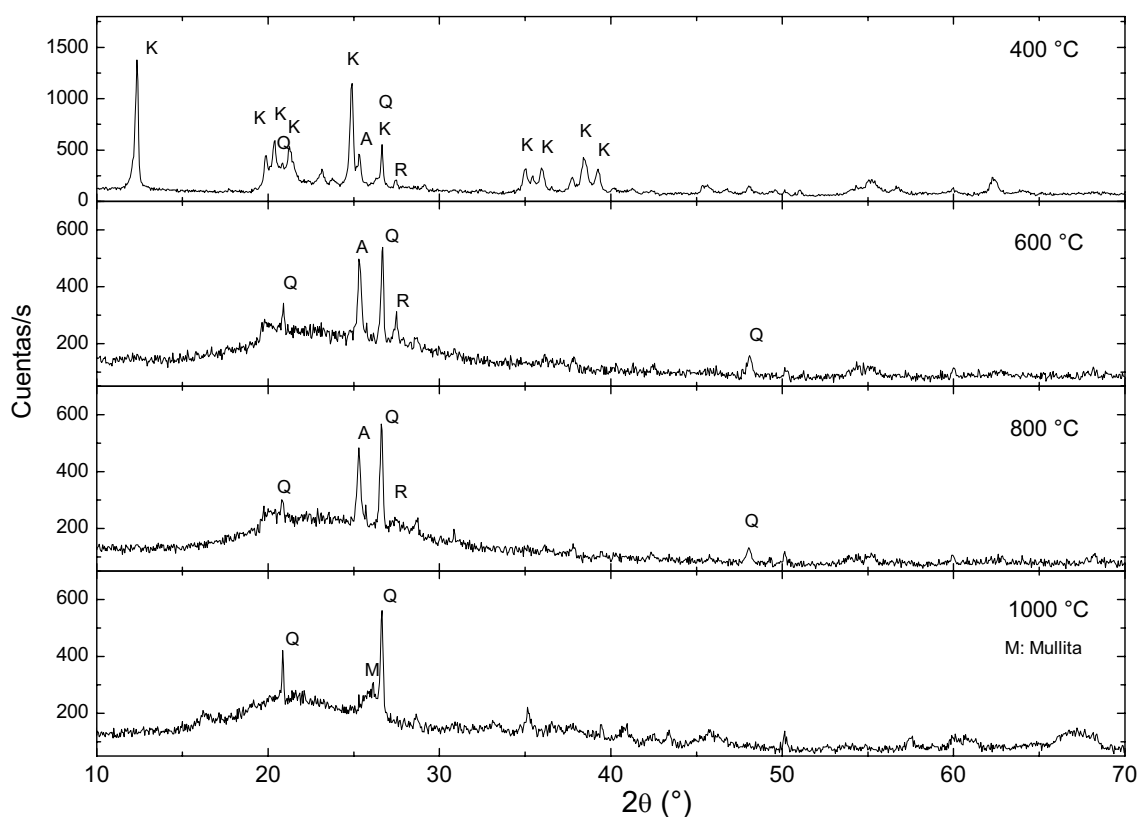
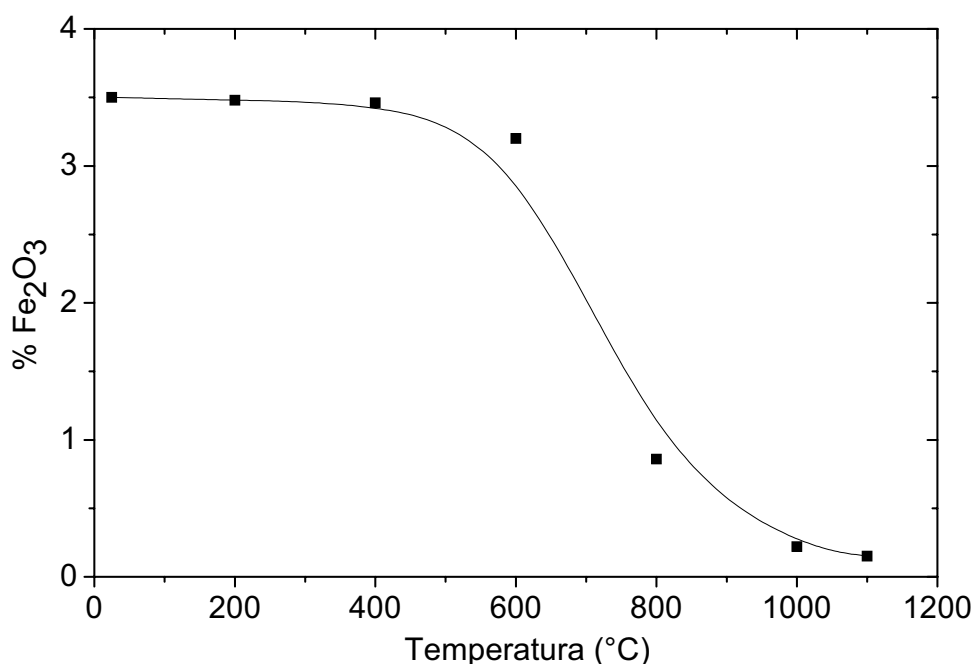


Figura 3. DRX de la muestra de arcilla AC1095 calcinada en corriente de  $\text{Cl}_2/\text{N}_2$

La Figura 3 indica que la presencia de gas cloro tiene escasa incidencia en las transformaciones de fases de caolinita, y como hecho notable se destaca la presencia de mullita en la muestra tratada a alta temperatura. Se puede observar además que la presencia de cloro tiene una fuerte incidencia sobre el dióxido de titanio, favoreciendo la transformación de fases de anatasa a rutilo a temperaturas próximas a 600°C y provocando la desaparición del  $\text{TiO}_2$  a alta temperatura, como resultado de la volatilización del tetracloruro de titanio.

El hierro, que constituye el principal contaminante en las arcillas usadas en la industria de refractarios, no pudo ser observado por DRX. Ello es debido a que normalmente este elemento se encuentra como óxido hidratado finamente disperso en-

tre la partículas de arcilla, y también en menor medida como elemento intracrystalino por reemplazo. La variación, con el tratamiento térmico, del contenido de hierro en las muestras de arcilla fue cuantificada mediante FRX. Los resultados de este análisis para la muestra APM112 se presentan en la Figura 4. Se seleccionó la arcilla APM112 por ser esta la de mayor contenido en hierro. Los resultados para el resto de las muestras fueron similares.



**Figura 4. FRX de la muestra de arcilla APM112 calcinada en corriente de Cl<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>**

En la Figura 4 puede observarse que se logra una eliminación cuantitativa del contenido de hierro en las muestras de arcilla a temperaturas próximas a 800°C. Estos resultados son coincidentes con las estimaciones termodinámicas realizadas para la reacción de cloración del Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (HSC, 2003). Por otro lado, a 800°C las muestras calcinadas de las diferentes arcillas mostraron pocos cambios en la superficie específica, lo que implica que el gas cloro puede acceder fácilmente hacia el hierro interparticular.

La coloración rojiza obtenida luego de la calcinación de las arcillas es un indicativo del contenido de hierro coloidal disperso entre las partículas, por lo tanto resulta necesario realizar un análisis colorimétrico de las distintas muestras de arcilla. Para ello se llevó a cabo el análisis del espacio de color L\*a\*b\* (también denominado CIE-LAB), donde el parámetro L\* indica la dimensión de claridad y las coordenadas a\* y b\* definen el plano de cromaticidad cuyo centro es neutral o gris. Cuanto mayor sea el valor de L\*, más claro será el color. La coordenada +a\* es la dirección al rojo y -a\* es la dirección al verde; +b\* es la dirección al amarillo y -b\* es la dirección del azul. Esto se conoce como un sistema cromático oponente, cuyos valores varían entre 0 y 100. Los resultados del análisis colorimétrico se muestran en las Figuras 5, 6 y 7 para la muestra de arcilla con mayor contenido de hierro.

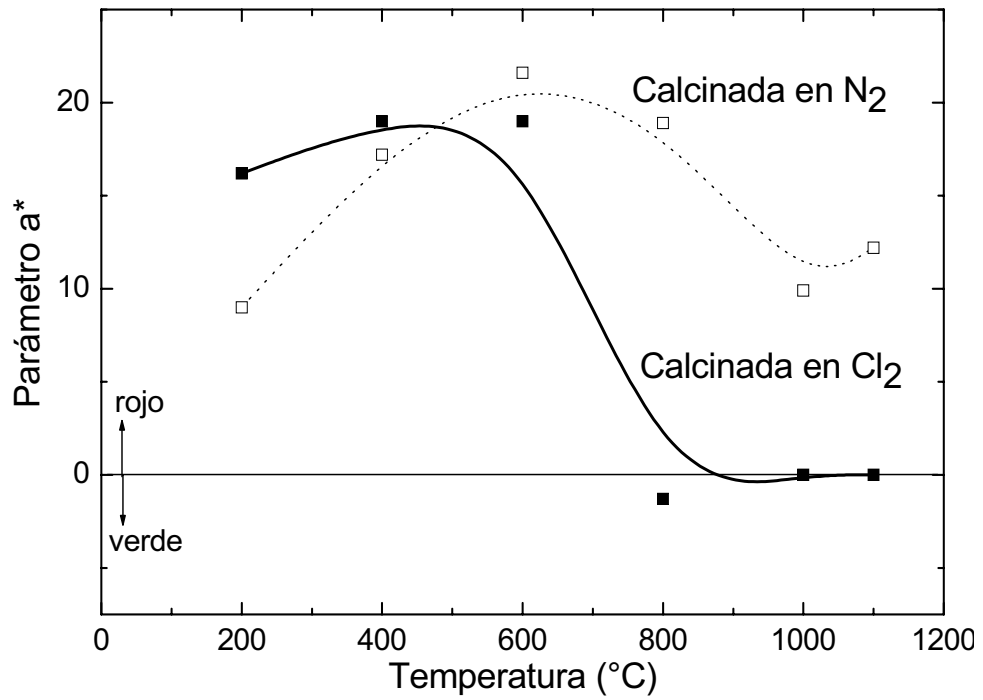


Figura 5. Parámetro de color a\* para las muestras calcinadas en N<sub>2</sub> y Cl<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>

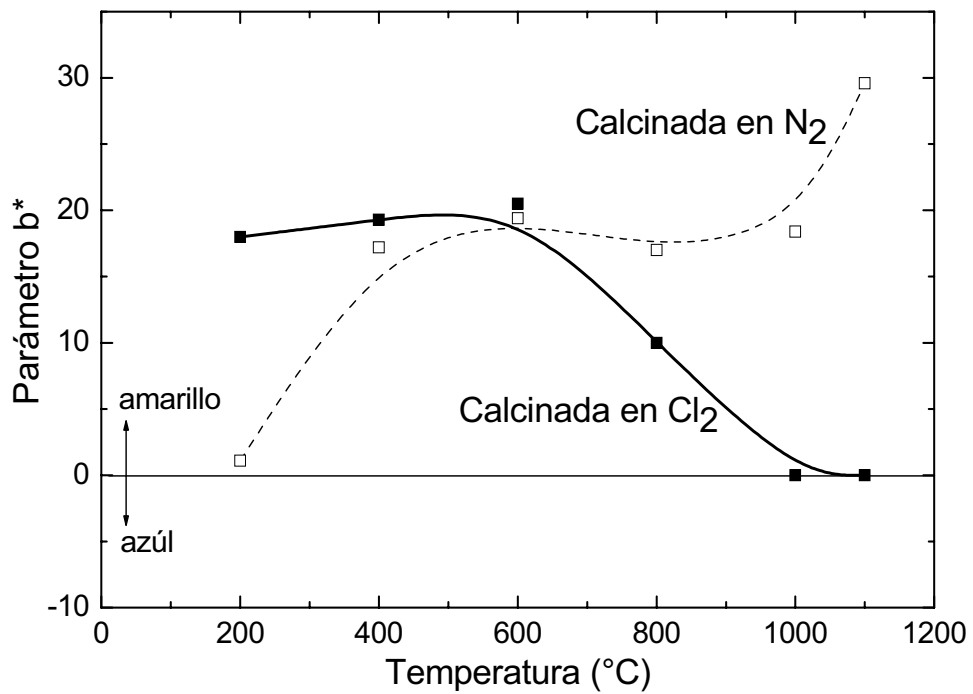
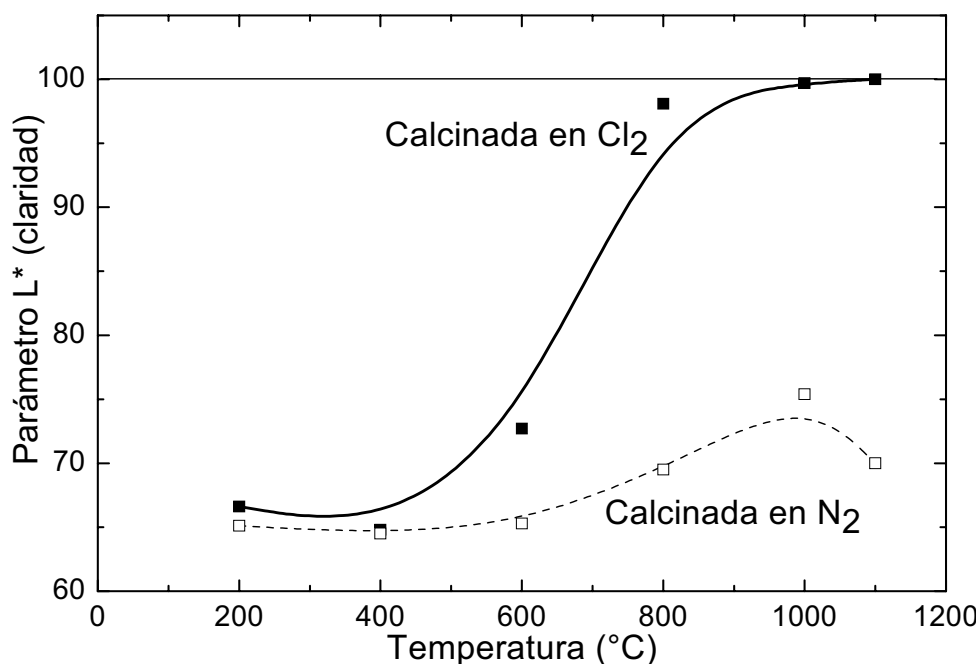


Figura 6. Parámetro de color b\* para las muestras calcinadas en N<sub>2</sub> y Cl<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>



**Figura 7. Parámetro de claridad L\* para las muestras calcinadas en N<sub>2</sub> y Cl<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>**

En las Figuras 5, 6 y 7 puede observarse que los parámetros de color a\* y b\* aumentan hacia el rojo y el amarillo para las muestras calcinadas en N<sub>2</sub>, en tanto que se aproximan a cero para las muestras calcinadas en corriente de cloro a aquellas temperaturas en que se logra la desferrificación cuantitativa. La variación del parámetro L\* indica un notable aumento de la claridad asociada a la desferrificación en corriente de cloro, lográndose productos finales de gran blancura como producto de la eliminación de las impurezas.

## CONCLUSIONES

El proceso de cloración ha demostrado ser una técnica eficiente en el proceso de purificación de arcillas para su aplicación como materiales refractarios.

El uso de una mezcla de Cl<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> al 50% mostró ser apropiada para lograr la desferrificación cuantitativa de las arcillas a 800 °C en un lapso de dos horas.

La presencia de gas cloro, en el rango de temperaturas estudiado, no altera las transformaciones de fases de las arcillas de manera significativa.

La cloración de las arcillas produce además de la desferrificación, la eliminación del titanio tanto en su forma de anatasa como de rutilo.

El proceso de cloración conduce a la decoloración y blanqueado de la arcilla, obteniéndose productos de gran blancura.

La ventaja de la cloración frente a otras técnicas de desferrificación es la posibilidad de eliminar tanto el hierro presente entre las partículas como el hierro intracrystalino normalmente presente en la caolinita.



## **AGRADECIMIENTOS**

Los autores agradecen a la Universidad Nacional de San Luis, al Fondo para la Investigación Científica y Tecnológica (FONCyT) y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por el soporte financiero brindado.

## **REFERENCIAS**

- AMBIKADEVI, V.R., LALITHAMBIKA, M., Effect of organic acids on ferric iron removal from iron-stained kaolinite. *Appl. Clay Sci.* 16, 133-145, 2000.
- CHANDRASEKHAR, S., RAMASWAMY, S., Influence of mineral impurities on the properties of kaolin and its thermally treated products. *Appl. Clay Sci.* 21, 133-142, 2002.
- GONZALEZ, J.A., RUIZ, M. DEL C., Bleaching of kaolins and clays by chlorination of iron and titanium. *Appl. Clay Sci.* 33, 219-229, 2006.
- HSC Chemistry for Windows Software V. 5.1, Outokumpu Research, Pori, Finland, 2003.
- JENA, P.K., BROCCHI, E. A., Metal extraction through chlorine metallurgy, *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.*, 16, 211-232, 1991.
- LEE, E. Y., CHO, K., RYU, H., Microbial refinement of kaolin by iron-reducing bacteria. *Appl. Clay Sci.* 22, 47-53, 2002.
- MAURYA, C.B., DIXIT, S.G., Effect of pH on the high-gradient magnetic separation of kaolin clays. *Int. J. of Miner. Process.* 28, 3-4, 199-207, 1990.
- NORTON, F.H., *Cerámica Fina*, Ed. Omega, 1983..
- RAGHAVAN, P., CHANDRASEKHAR, S, DAMODARAN, A.D., Value addition of paper coating grade kaolins by the removal of ultra fine coloring impurities. *Int. J. of Miner. Process.* 50, 307-316, 1997.
- VEGLIO', F., TORO, L., Process development of kaolin pressure bleaching using carbohydrates in acid media. *Int. J. of Miner. Process.* 41, 3-4, 239-255, 1994.