

ESTUDIO CINÉTICO-QUÍMICO DE DEFERRIFICACIÓN DE ARCILLAS REFRACTARIAS MEDIANTE CLORACIÓN

P. Orosco^a, E. Perino^b, M. del C. Ruiz^{a,b} y J. González^{a,c}

^aInstituto de Investigaciones en Tecnología Química (INTEQUI-CONICET)

^bFacultad de Química, Bioquímica y Farmacia, Universidad Nacional de San Luis

^cInstituto de Ciencias Básicas (ICB), Universidad Nacional de Cuyo

CC: 290 -5700- San Luis. E-mail: porosco@unsl.edu.ar

RESUMEN

Un estudio de la remoción de hierro de arcillas caoliníticas ha sido realizado usando el proceso pirometalúrgico de la cloración. Se utilizaron tres muestras de arcillas proporcionadas por la empresa Carbo San Luis S.A.

Se llevaron a cabo ensayos isotérmicos y no isotérmicos de cloración utilizando un dispositivo termogravimétrico apto para trabajar atmósferas corrosivas. Los reactivos y los productos fueron analizados mediante fluorescencia de rayos X (FRX), difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM), microanálisis con sonda de electrones (EPMA), y Colorimetría CieLab.

Los ensayos experimentales para investigar la extracción de hierro se realizaron en atmósferas de nitrógeno y de una mezcla de cloro y nitrógeno, en un rango de temperatura comprendido entre 400 y 900°C.

Los resultados de la caracterización de las tres muestras de arcilla empleadas indican que éstas contienen como componentes principales caolinita, anatasa, rutilo y cuarzo.

Los estudios de cloración no isotérmicos permiten establecer que la reacción entre el cloro y el hierro presente en la arcilla comienza alrededor de 700°C y que la velocidad de extracción del metal aumenta con la temperatura hasta los 900°C. A una temperatura próxima a 800°C comienza la decoloración significativa de las arcillas, y se observa además un aumento de la claridad. Por encima de 800°C la reacción se hace lenta debido a que las muestras de arcilla comienzan a sinterizar, hecho que dificulta el acceso del cloro e impide así la reacción entre éste y el hierro remanente.

Los resultados de los ensayos de cloración isotérmicos indican que la cloración es rápida hasta aproximadamente 60 min, después la velocidad de reacción comienza a disminuir. Por otro lado, los ensayos de caracterización de los residuos mostraron que la presencia del cloro no afecta la estructura de la caolinita en el rango de temperatura estudiado, y que su presencia favorece la formación de mullita a una temperatura inferior a la requerida en atmósfera de nitrógeno.

Un análisis cinético simple indica que, entre 750 y 900 °C, la velocidad de la reacción está controlada por la velocidad de difusión.

Palabras Clave: cloración, arcillas refractarias, purificación, deferrificación

INTRODUCCIÓN

El término "arcilla" se emplea para designar a la roca sedimentaria dispersa y compuesta de partículas de minerales hojosos, esencialmente silicatos de aluminio hidratados, y que en su mayor parte, se hallan como fracción pelítica (de 1 a 0.01µm) e impurezas de otros minerales acompañantes (Avgustinik, 1983). Los minerales de arcilla se

encuentran en la naturaleza acompañados de otros minerales, de modo que para su aprovechamiento industrial se requiere de métodos de concentración y purificación. Estos procesos son básicamente físicos, tales como lavado, tamizado, levigación, separación magnética, etc.. Los métodos físicos resultan efectivos para ciertos contaminantes, pero insuficientes para otros, tal el caso del hierro, principal contaminante que determina la calidad de estos minerales. La mayor parte del hierro contaminante de las arcillas se encuentra finamente disperso entre las partículas de este mineral, generalmente como minerales ferruginosos tales como limonita, hidrohematites, goetita, óxido hidratado amorfo, hematita, magnetita, pirita, etc. La eliminación del hierro de estos minerales es una tarea dificultosa y costosa. Numerosos métodos de eliminación de hierro han sido investigados tales como: separación magnética de alto gradiente (HGMS) (Maurya and Dixit, 1990; Raghavan et al., 1997; Chandrasekhar and Ramaswamy, 2002); lixiviación con agentes lixiviantes solos o junto a agentes reductores (Veglio' and Toro, 1994; Ambikadevi and Lalithambika, 2000; Fabry and Kleindl, 2001).

La aplicación de los procesos de cloración a arcillas y caolines ha sido investigada por algunos autores con el objeto de utilizar estos minerales como fuente de aluminio (Blumenthal And Wegner 1989; Roder et. al., 1987). Sin embargo, la eficiencia del proceso de cloración, como método alternativo para la purificación de minerales de arcilla y caolines ya ha sido demostrada por González y Ruiz, 2006, quienes encontraron que mediante un control adecuado de las condiciones experimentales, esta metodología resulta útil para la remoción cuantitativa del hierro, titanio y otros minerales contaminantes de diferentes tipos de arcillas sin afectar su composición general.

En este trabajo se ha realizado un estudio de la purificación de arcillas refractarias mediante la cloración. El seguimiento de la reacción se realizó mediante termogravimetría y los reactivos y residuos fueron analizados mediante diferentes métodos.

EXPERIMENTAL

Materiales

Los minerales utilizados para realizar el estudio de la purificación mediante cloración fueron tres muestras diferentes de arcillas refractarias, las cuales fueron identificadas como: APM112; AC1095 y Timol. Los gases usados en los diferentes ensayos fueron cloro 99,5% (Indupa, Argentina) y 99,99% nitrógeno (AGA, Argentina).

Equipamiento

Los ensayos experimentales de cloración se realizaron en un sistema termogravimétrico desarrollado en nuestro laboratorio, el cual permite realizar termogravimetrías en atmósferas corrosivas y no corrosivas, con una composición en $Cl_2(g)$ de hasta el 90% (v/v) (Túnez et. al., 2007).

La determinación de la composición química de las muestras de arcilla, y de la variación del contenido de hierro luego de los diferentes tratamientos a los que fueron sometidas, se realizó mediante fluorescencia de rayos X (FRX), utilizando un equipo Philips Modelo PW 1400. El análisis por difracción de rayos X (DRX) se realizó en un equipo Rigaku D-Max-IIIc, Cu-K α , operado a 35 kV, 30 mA. Las caracterizaciones mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y microanálisis con sonda de electrones (EPMA) se realizaron en un microscopio LEO 1450VP equipado con un espectrómetro EDS, Genesis 2000 y un WDS, INCA wave 700.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de los análisis de las tres muestras de arcilla, se muestran en la Tabla 1 y en ella se observa que la arcilla AC1095 posee un alto contenido de Al_2O_3 y la menor cantidad de Fe_2O_3 , en tanto que la arcilla APM112 es la de menor pureza, con un bajo contenido de Al_2O_3 y un 3,5% de Fe_2O_3 .

Tabla 1: Composición química de los minerales de arcilla utilizados, (%p/p).

| Compuesto | APM112 | AC1095 | TIMOL |
|----------------|--------|--------|-------|
| Al_2O_3 | 28 | 37 | 24 |
| SiO_2 | 53 | 42 | 62 |
| Fe_2O_3 | 3,5 | 0,8 | 1,2 |
| $Na_2O + K_2O$ | 1,2 | 0,8 | 0,7 |
| $CaO + MgO$ | 2,5 | 2,4 | 2,5 |

Los resultados de la caracterización de los minerales de arcilla mediante DRX que se muestran en la Figura 1 indican que estas arcillas son del tipo caoliníticas, detectándose la presencia de caolinita, cuarzo, anatasa y rutilo como principales minerales cristalinos. En la Figura 1, comparando la intensidad de los picos correspondientes a cada mineral, se aprecia que la arcilla AC1095 es la que presenta la menor cantidad de cuarzo, en tanto que la arcilla Timol es la más concentrada en dicho contaminante.

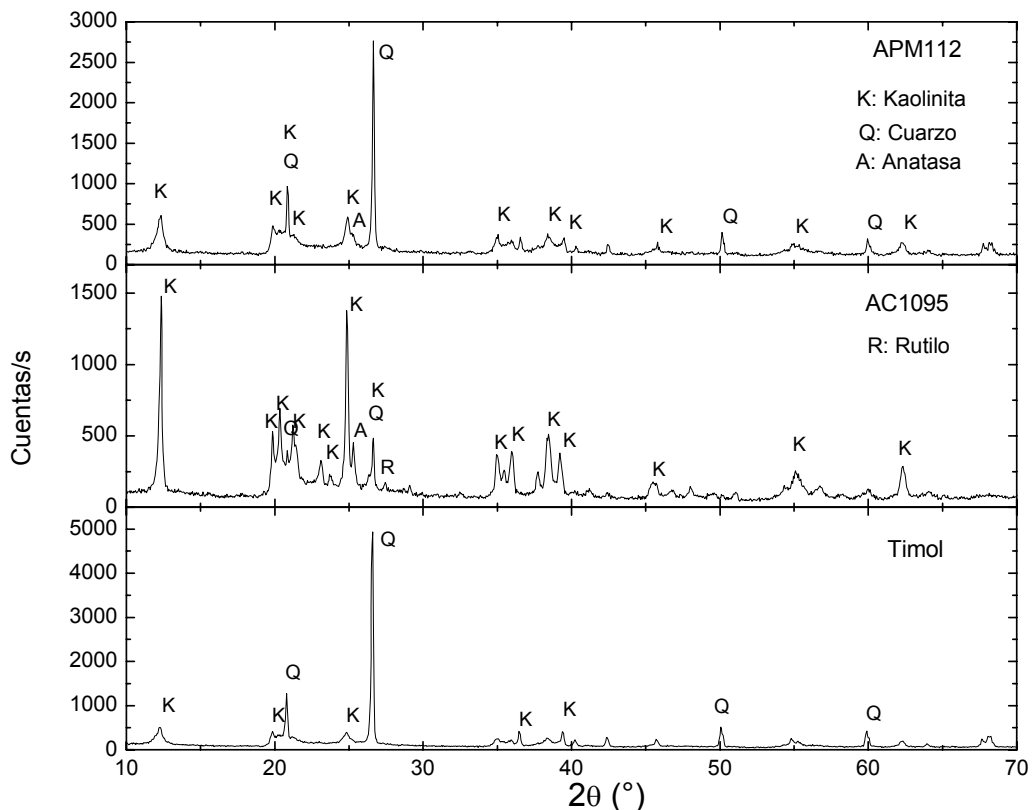


Figura 1. DRX de las tres muestras de arcillas estudiadas

El tratamiento térmico en corrientes de N_2 y de Cl_2/N_2 (1:1) con un programa de calentamiento de $5^\circ/min$ se realizó sobre las tres muestras de arcilla. La Figura 2 muestra

los resultados de la termogravimetría para la muestra APM112, que es la de mayor contenido de hierro.

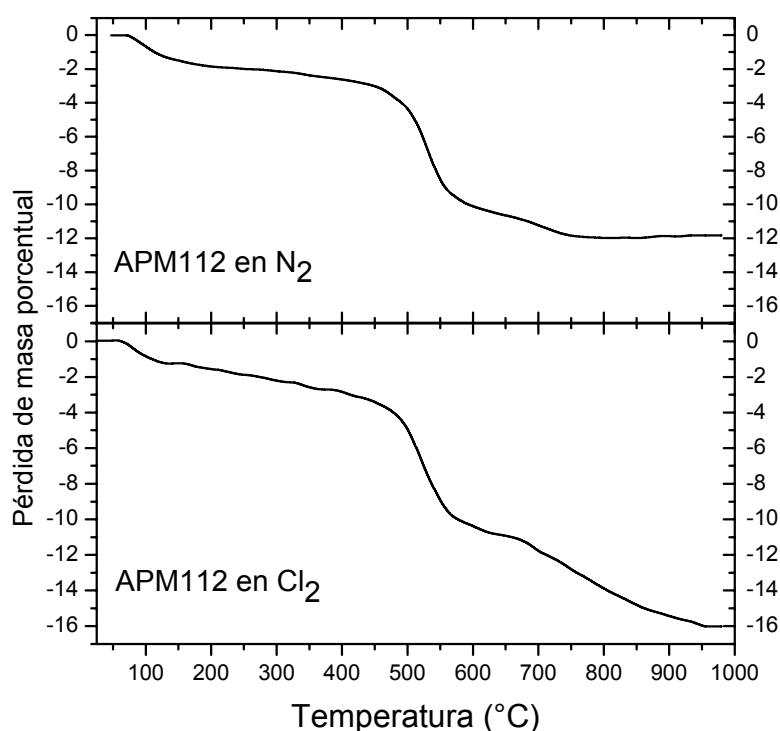


Figura 2. Termogravimetría no isotérmica en atmósferas de N₂ y Cl₂/N₂

Las curvas termogravimétricas para la calcinación no isotérmica en corriente de N₂ puro mostraron resultados similares para las tres muestras de arcilla. Se observaron tres zonas de pérdida de masa, la primera, de aproximadamente 2%, ocurre entre la temperatura ambiente y 200° y está asociada al agua de hidratación del mineral, la mas notable tiene lugar entre 450°C y 650°C y es la correspondiente a la transformación de caolinita en metacaolinita. Posteriormente, una leve pérdida de masa a temperaturas superiores a 650 °C, solo se observó en la arcilla APM112, la cual estaría asociada a la transformación de arcillas secundarias u óxidos hidratados.

Las curvas termogravimétricas de calcinación no isotérmica en corriente de Cl₂/N₂, comparadas con las obtenidas en corriente de N₂, no muestran cambios significativos en cuanto a los valores de pérdida de masa y las temperaturas a las cuales se producen las transformaciones. Se observó como diferencia destacable, entre ambos tipos de tratamiento, una pérdida de masa a altas temperaturas por acción del Cl₂, debida a las reacciones de cloración de las diferentes especies cristalinas o amorfas en las que pueden estar presentes el hierro y titanio los cuales volatilizan como cloruros. La remoción del titanio por cloración pudo comprobarse mediante el análisis por DRX de los residuos, que indican la desaparición de las fases anatasa y rutilo. El análisis por DRX de los residuos mostró también que, presencia de gas cloro, favorece la formación de mullita a una temperatura inferior a la requerida en atmósfera de nitrógeno.

Para el estudio termogravimétrico en condiciones isotérmicas, se llevó la muestra hasta la temperatura deseada en corriente N₂ puro. Luego la muestra permaneció a esa temperatura hasta obtener un valor de masa constante y posteriormente se procedió a realizar el ensayo de cloración en corriente de Cl₂/N₂ (1:1), registrándose el valor de pérdida de masa porcentual en función del tiempo de reacción. Los resultados de la cloración isotérmica para la muestra APM112 se muestran en la Figura 3.

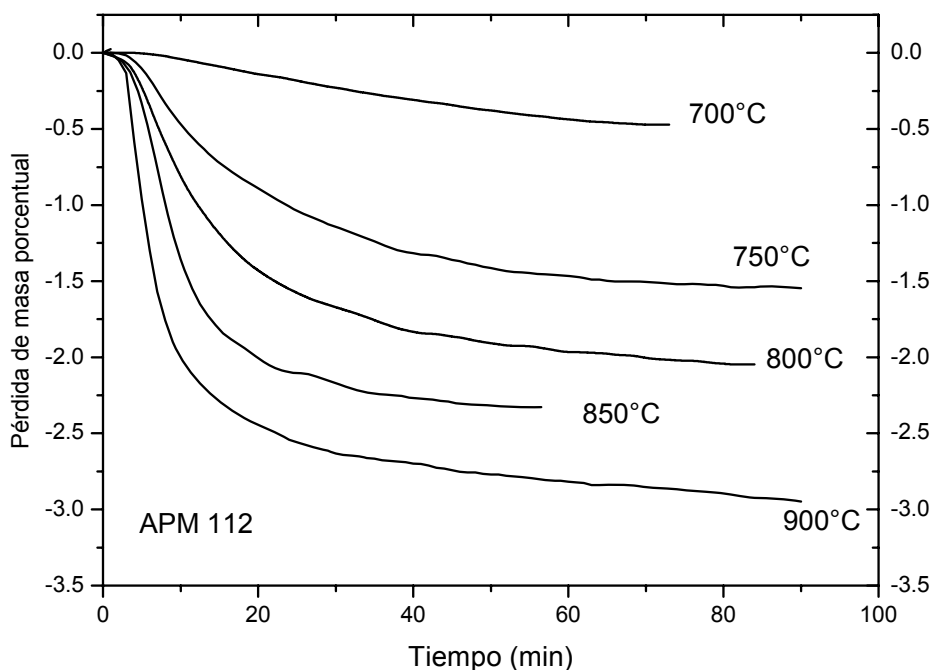


Figura 3. Termogravimetría isotérmica en corriente de Cl₂/N₂

Con el fin de establecer si las pérdidas de masas observadas corresponden a la remoción del hierro presente en la arcilla, se realizó mediante FRX el análisis cuantitativo de Fe en los residuos finales. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Análisis de Fe en los residuos de los ensayos isotérmicos

| Temperatura (°C) | % de Fe ₂ O ₃ en el residuo | % de extracción de Fe |
|------------------|---|-----------------------|
| 700 | 2,6 | 25 |
| 750 | 1,9 | 46 |
| 800 | 1,1 | 69 |
| 850 | 0,9 | 74 |
| 900 | 0,5 | 86 |

Los datos de la Tabla 2 indican que el contenido de hierro en el residuo, determinado mediante FRX, es muy aproximado al que se puede estimar midiendo la pérdida de masa que produce la cloración. En base a estos resultados, y con el fin de establecer los parámetros cinéticos correspondientes a la extracción de Fe, se confeccionó la gráfica de conversión de Fe₂O₃ vs tiempo (Figura 4).

Las Figuras 3 y 4 indican que se produce una rápida extracción en los primeros minutos de reacción, y que esta disminuye notablemente a tiempo mayores. Por tal motivo, para establecer el grado de dependencia de la velocidad de reacción con la temperatura, se consideró únicamente la etapa inicial de reacción indicada en la Figura 4 con línea llena.

La Figura 5 muestra la gráfica de ln k vs 1/T obtenida a partir de los datos de la Figura 4. Con estos resultados pudo determinarse que la energía de activación aparente es baja 6,91 kcal/mol, para el rango comprendido entre 750 y 900 °C, hecho que indica un control difusional de la reacción. A menor temperatura, se observa un aumento de la

pendiente en la Figura 5, lo que está indicando un mayor control químico, como normalmente ocurre en estos procesos (González et. al., 2004).

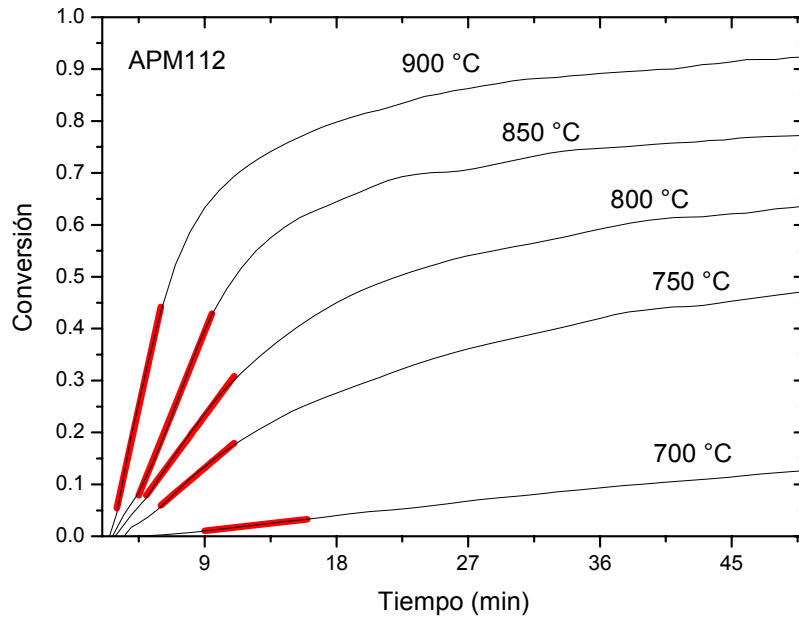


Figura 4. Extracción de Fe_2O_3 mediante cloración en Cl_2/N_2

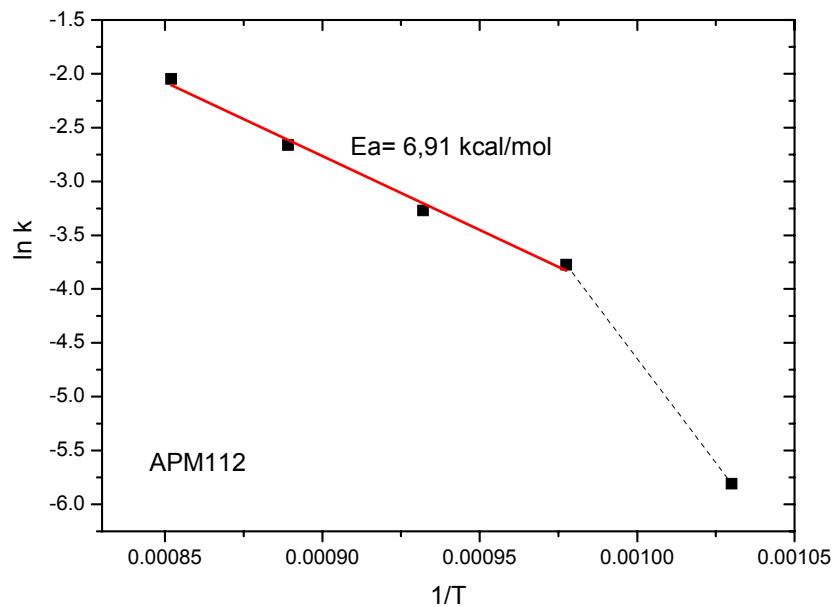


Figura 5. Determinación de la energía de activación aparente para la reacción de cloración de Fe_2O_3

La coloración rojiza que pueden presentar las arcillas luego de la calcinación, según el tipo de tratamiento a que han sido sometidas, es un indicativo del contenido de hierro coloidal disperso entre las partículas. Por lo tal motivo, se realizó un análisis colorimétrico del espacio de color $L^*a^*b^*$ (también denominado CIELAB). Los resultados de este análisis

indican que a alta temperatura, los parámetros de color a^* (rojo) y b^* (amarillo), disminuyen por de 9,9 a 0,1 y de 18,4 a 0,2, respectivamente, debido a la deferrificación de la arcilla por acción del cloro. Los valores del parámetro L^* indican un notable aumento de la claridad asociada a la deferrificación en corriente de cloro, cambiando de 75,4 a 99,7. Estos resultados muestran que el cloro produce la decoloración y aumento de la claridad de este tipo de arcillas, obteniéndose un producto de notable blancura.

Las imágenes de SEM obtenidas en el modo de electrones retrodifundidos, permiten observar la presencia de pequeñas partículas brillantes, en las muestras de arcillas sin tratar. El análisis por EPMA de estas partículas, indicó la presencia de hierro y titanio. Las micrografías de los residuos de las muestras tratadas en corriente de gas cloro a altas temperaturas mostraron una escasa presencia de estos componentes.

CONCLUSIONES

La 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_2/N_2 al 50% permite lograr la eliminación cuantitativa del hierro trabajando a 800°C durante 2h o a 900°C durante 30 min. Este proceso conduce a la decoloración y blanqueado de las arcillas, obteniéndose productos de gran blancura.

El tratamiento térmico de las arcillas en atmósfera de Cl_2 , en el intervalo de temperatura comprendido entre 400 y 900°C, no altera las transformaciones de fases de las arcillas, respecto a las observadas en atmósfera de N_2 .

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

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad Nacional de San Luis (UNSL), al Fondo para la Investigación Científica y Tecnológica (FONCyT) y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por el apoyo financiero brindado. Los estudios mediante SEM y EPMA fueron realizados en el Laboratorio de Microscopía Electrónica y Microanálisis (LABMEM) de la UNSL.

REFERENCIAS

- AMBRIKADEVI, V.R., LALITHAMBIKA, M., *Effect of organic acids on ferric iron removal from iron-stained kaolinite*. Appl. Clay Sci. 16, 133–145, 2000.
- AVGUSTINIK, A.I., *Cerámica*. Ed. Reverté, S.A., Barcelona, 1983.
- BLUMENTHAL, G. and WEGNER G., *Preferential formation of aluminium chloride by chlorination of a highly reactive powder obtained from metakaolin or kaolin by hydrochloric acid treatment*. Reactivity of Solids, Vol 7, Issue 2, 105-113, 1989.
- 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.
- FABRI, C., KLEINDL, F.K., *Processes for producing a bleaching clay product*. US Pat. 6288003, 2001.
- GONZALEZ, J.A., RIVAROLA, J.B., Ruiz, M. del C., *Kinetics of chlorination of tantalum pentoxide in mixture with sucrose carbon by chlorine gas*, Metallurgical and Materials Transactions B, 35B, 439-448, 2004.
- GONZALEZ, J.A, RUIZ, M. del C., *Bleaching of kaolins and clays by chlorination of iron and titanium*. Applied Clay Science 33, 219–229, 2006.

- MAURYA, C.B., DIXIT, S.G., *Effect of pH on the high-gradient magnetic separation of kaolin clays*. Int. J. Miner. Process. 28 (3–4), 199–207, 1990.
- RAGHAVAN, P., CHANDRASEKHAR, S., DAMODARAN, A.D., *Value addition of paper coating grade kaolins by the removal of ultrafine coloring impurities*. Int. J. Miner. Process. 50, 307–316, 1997.
- RODER, Zs., BERTÓTO, I. and SZÉKELY, T., *Reaction of metakaolinite with phosgene and carbon tetrachloride*. *Reactivity of Solids*, Vol 3, Issues 1-2, 113-125, 1987.
- TUNEZ, F. M., RUIZ, M. del C., GONZALEZ, J. A. “*Aparato de Laboratorio para Realizar Termogravimetrías en Atmósferas Corrosivas y no Corrosivas*”, P060100450, 2007.
- VEGLIO', F., TORO, L., *Process development of kaolin pressure bleaching using carbohydrates in acid media*. Int. J. Miner. Process. 41 (3–4), 239–255, 1994.