

MEJORAMIENTO DE LA REFRACTARIEDAD DE  
ARCILLAS POR LAVADO O INTERCAMBIO IONICO

Dr. Juan C. Varela

Dr. Angel Rossini

Tco. Ricardo G. Guerrero

Tco. Juan C. Fiol

SERIE II, Nº 309

---

## FUNDAMENTACION

---

En los diagramas de fases del sistema sílice-alúmina, la presencia de ciertos iones hace descender la temperatura de equilibrio sólido-líquido (1, 2, 6).

Los materiales arcillosos constituyen la fuente principal de sílice-alúmina en la utilización de materias primas para la industria de refractarios sílico-aluminosos.

El punto de fusión de estos materiales, evidentemente se encuentra afectado negativamente por la presencia de aquellos iones que disminuyen la temperatura de equilibrio sólido-líquido.

En la naturaleza, los materiales arcillosos frecuentemente se encuentran contaminados por iones como sales u ocupando posiciones de intercambio en el enrejado cristalino (7, 9). Esto genera un bajo punto de fusión en materiales que por su elevado contenido de alúmina podrían comportarse mucho mejor (del punto de vista de la refractariedad).

Tres son los caminos para solucionar tal defecto, los normales en la industria argentina son dos de ellos: uno, descartar el material, y dos, agregar otro material de alta refractariedad (costoso), que con el primero produzca una mezcla de mejores características, y un tercero, no usado aquí, pero capaz de lograr mejoría: lavar para eliminar los iones perjudiciales.

En este trabajo se ha intentado que por lavado, materiales arcillosos con las características indicadas, logren una mayor refractariedad que la que naturalmente poseían.

El lavado para eliminar iones en la muestra original, que disminuyen la refractariedad, puede realizarse, entonces, con el objeto de:

- a) eliminar iones de intercambio;
- b) eliminar sales solubles presentes en la muestra.

En el primer caso, los iones pueden ser altamente hidra-

tables (tales como sodio y potasio) o no (como calcio y magnesio) (9). De ellos, los primeros son los más perjudiciales en cuanto a la refractariedad, pero por ser hidratables son más fácilmente eliminados por lavado.

La resistencia de todos estos iones a ser extraídos depende de la energía de adsorción que ejerce la partícula de arcilla, la cual además de estar determinada cualitativamente por la serie de Hofmeister en cuanto al ión se refiere (3, 4, 5, 7, 8, 9), depende también de las características electroquímicas de las partículas de arcilla, ligadas a: desarrollo cristalino, grado de molienda (rotura de cristales), reemplazos iónicos en el retículo, etc. (10).

La eliminación de sales por lavado, depende obviamente de la solubilidad de las mismas en el medio de lavado.

Las sales que generalmente están presentes en estos minerales, son sales de metales alcalinos o alcalino térreos y las primeras, cuya influencia sobre la refractariedad ya fue mencionada, son las más solubles.

De lo dicho se desprende que cuando la refractariedad de una muestra se encuentra afectada por la presencia de iones alcalinos, el lavado es posible así provengan los mismos de las posiciones de intercambio de las partículas arcillosas, o de las sales presentes. Sin embargo, teniendo en cuenta la numerosa cantidad de variables que afecta la solubilización, resulta imprescindible en cada muestra determinar las condiciones óptimas para lograr el fin buscado, aún cuando las reglas generales sean las mismas.

En esta parte del trabajo se ha determinado la influencia de:

- a) Número de lavados en "batch".
- b) Tipo de iones en el agua para el lavado.
- c) Concentración de dichos iones en el agua de lavado.

La técnica utilizada para el lavado es la estudiada como óptima en un trabajo anterior (9), adaptada a los fines aquí buscados utilizando distintos líquidos de lavado.

---

## MATERIAL UTILIZADO

---

Se trabajó sobre dos muestras arcillosas, denominadas A y B. Sus características se establecen a continuación.

### ARCILLA A

Esta muestra de arcilla fue extraída en la localidad de Barker (Provincia de Buenos Aires). Se presenta como una arcilla blanco-verdosa, untuosa al tacto, en un manto de tres metros de espesor que se contamina hacia abajo con abundante óxido de hierro. Está cubierta por 10,8 m de destape, formado en la parte superior por 2,8 m de cuarcita compactada, seguida por 8 m de alternancias de Psamitas y Pelitas.

### Ensayos realizados sobre la arcilla A

Análisis químico. Presenta la siguiente composición:

Anhídrido silícico .....	44,7	%
Oxido de aluminio .....	36,5	%
Oxido de titanio .....	0,6	%
Oxido de hierro .....	0,9	%
Oxido de calcio .....	0,5	%
Oxido de magnesio .....	0,8	%
Oxido de sodio .....	0,26	%
Oxido de potasio .....	5,30	%
Pérdida por calcinación a 1000°C .....	7,50	%

Análisis mineralógico cualitativo por difracción de Rayos X. El difractograma presenta los picos característicos de caolinita e illita, en similares proporciones, impurificados con muy pequeña cantidad de pirofilita y cuarzo.

Análisis térmico diferencial. El termograma indica la presencia de caolinita e illita como constituyentes de este mineral (fig. 1).

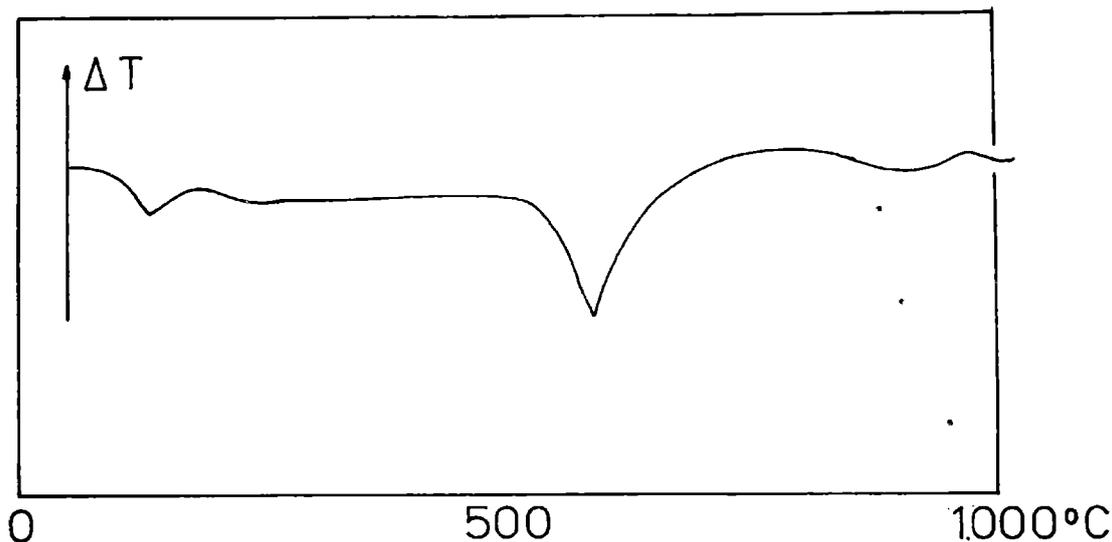


Figura 1.- Arcilla A, análisis térmico diferencial

Análisis dilatométrico. El dilatograma tiene la forma característica de las arcillas que contienen minerales del grupo de las micas, que presentan una expansión característica entre 600 y 900°C. Esta arcilla se hace expansiva a temperaturas superiores a 1300°C (fig. 2).

Refractariedad. Cono pirométrico equivalente, 26; temperatura equivalente, 1620°C.

Capacidad de intercambio. Valor T, 6,13 mEq/100 g.

Ensayos de intercambio iónico por lavado. Se hicieron suspensiones de 50 g de arcilla en 500 ml de solución de lavado. Se mantiene la suspensión mediante agitación durante 24 horas a 70°C y luego se filtra con ayuda de vacío, se percola sobre el sólido filtrado, un litro de solución lavadora, para arrastrar la solución que se encuentra en los poros de la torta, y que contiene los iones lavados (9, 10).

Se realizaron los siguientes tratamientos de lavado: lavado con agua destilada variando el número de lavados; lavado con solución de ácido clorhídrico variando el número de lavados y la concentración del ácido; y lavado con solución de acetato de amonio, variando el número de lavados.

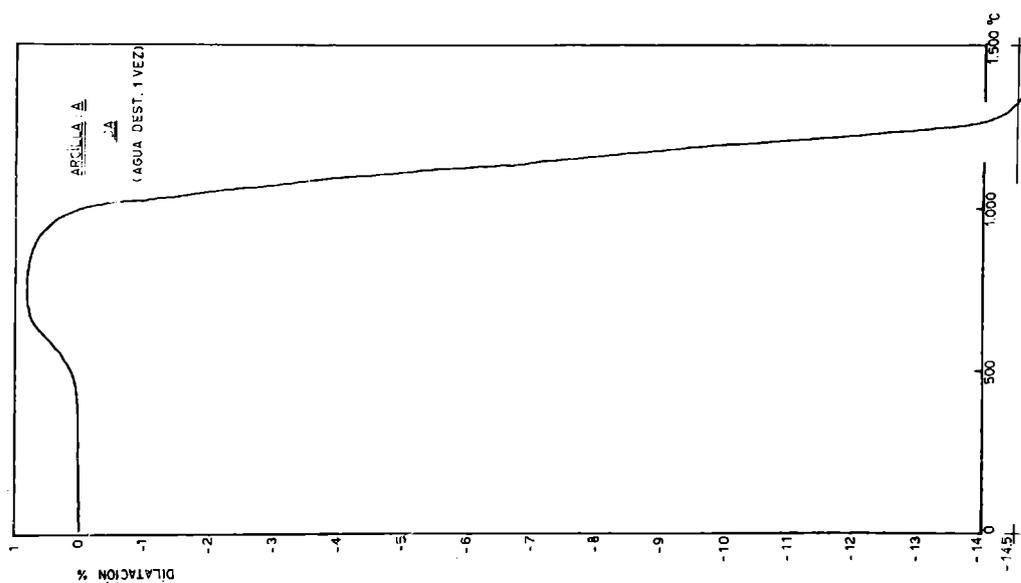


Figura 3

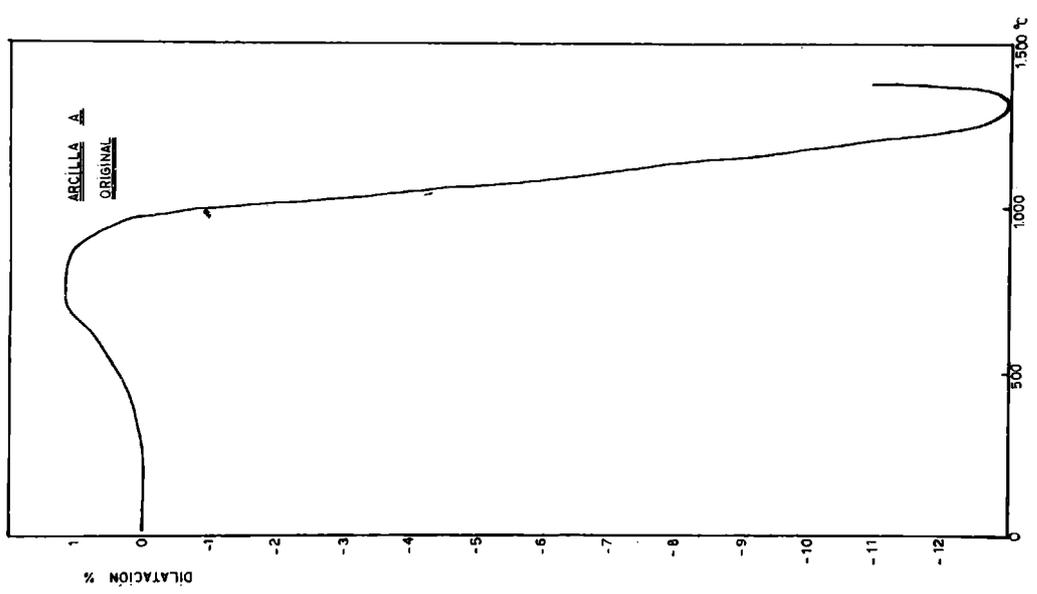


Figura 2

Los resultados del efecto de los distintos lavados frente a la refractariedad se observan en la tabla I y gráficos 7 y 9 correspondientes.

Ensayo dilatométrico de la muestra A, lavada. En el dilatograma de la muestra original A (fig. 2) podemos observar que a 1325°C los procesos que generan la expansión superan a los que producen contracción y la curva dilatométrica pasa por un mínimo. La comparación de este dilatograma con el de la muestra A lavada una vez con agua destilada (fig. 3), indica que la eliminación de una parte de los iones alcalinos, primero por un lado disminuye la acción sinterizante debido a fusión, a 1100°C la muestra original ha contraído a -6,6 %, la lavada a -4,6; y segundo retarda la aparición de procesos expansivos, a 1300°C el dilatograma de la muestra original indica -12,95 %, la muestra lavada -14,35 %.

### ARCILLA B

Esta muestra de arcilla fue extraída de la localidad de Barker (Provincia de Buenos Aires). Se presenta como una arcilla blanco-verdosa con tonalidades rosadas, en un manto de 0,65 m de espesor, cubierta por un destape de aproximadamente 10 m, constituido por 2,30 m de cuarcita compacta blanca de grano mediano, en la parte superior, seguida por 7,80 m de alternancias de Psamitas y Pelitas, y una delgada capa de 0,20 m de espesor de un conglomerado de Ftanita con matriz arcillosa de color verde, que está en contacto con la arcilla blanco-verdosa que se estudia.

### Ensayos realizados sobre la arcilla B.

#### Análisis químico

Anhídrido silícico .....	44,9	%
Oxido de aluminio .....	37,4	%
Oxido de titanio .....	0,8	%
Oxido de hierro .....	0,3	%
Oxido de calcio .....	0,6	%
Oxido de magnesio .....	0,5	%
Oxido de sodio .....	0,73	%
Oxido de potasio .....	6,80	%
Pérdida por calcinación a 1000°C .....	7,00	%

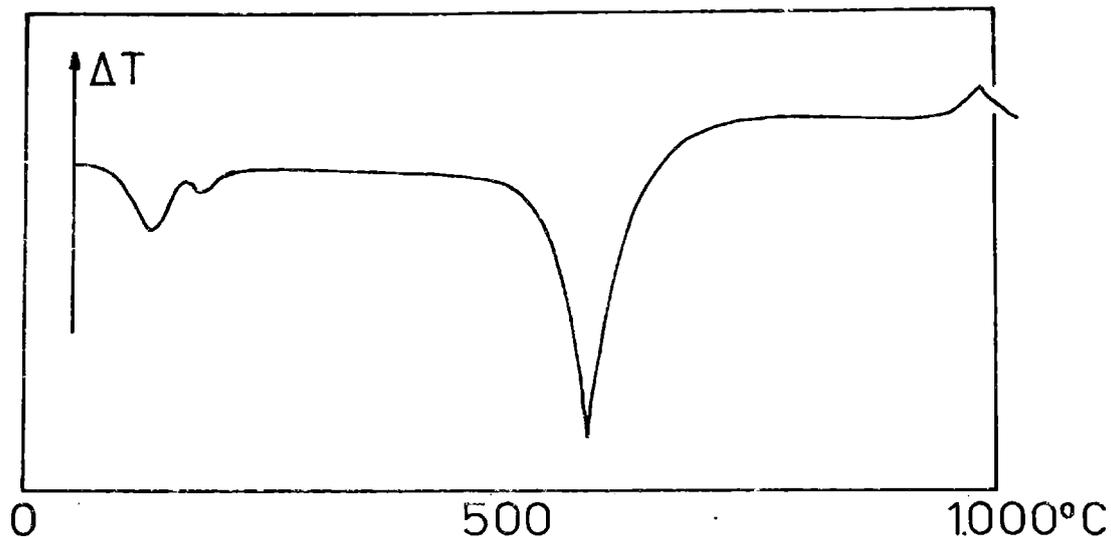


Figura 4.- Arcilla B, análisis térmico diferencial

Análisis mineralógico cualitativo por difracción de Rayos X. El estudio del difractograma permite establecer que este mineral es una mezcla de caolinita e illita impurificada con pirofilita y cuarzo.

Análisis térmico diferencial. El termograma indica la presencia de un material caolinítico con elevada proporción de illita (fig. 4).

Análisis dilatométrico. El dilatograma (figura 5) corresponde a una arcilla con alta proporción de material illítico, con la expansión característica de estos materiales entre 600 y 900°C, seguida por una rápida contracción que continúa hasta la temperatura alcanzada en el ensayo.

Refractariedad. Cono pirométrico equivalente, 19; temperatura equivalente: 1541°C.

Capacidad de intercambio. Valor T: 4,62 mEq/100 g.

Ensayos de intercambio iónico por lavado. El tratamiento es el mismo que el realizado sobre la muestra A.

TABLA I.- REFRACTARIEDAD EN C.P.E. EN FUNCION DEL NUMERO DE LAVADOS

Número de lavados	Solución de lavado		Muestra A		Muestra B	
	agua destilada	HCl 1N	acetato de amonio, 1N	agua destilada	HCl 1N	acetato de amonio, 1N
1	31 1/2	+ 31 1/2	31	30	31 1/2	30
2	32 1/2	32 1/2	32	32	32 1/2	30
3	32 1/2	33	32 1/2	32 1/2	32 1/2	31
4	33	33	32 1/2	32 1/2	32 1/2	31

TABLA II.- REFRACTARIEDAD EN C.P.E. EN FUNCION DE LA CONCENTRACION DE HCl EN LA SOLUCION DE LAVADO

Normalidad de la solución de HCl	Muestra A		Muestra B	
	31 1/2	31 1/2	31	31 1/2
0,1	31 1/2	31 1/2	31	31 1/2
0,5	31 1/2	31 1/2	31 1/2	31 1/2
1,0	31 1/2	31 1/2	31 1/2	31 1/2

Nota.- El signo + precediendo el número de C.P.E. significa que el valor determinado es superior al mismo, pero inferior al cono patrón inmediato superior de que dispone el laboratorio.

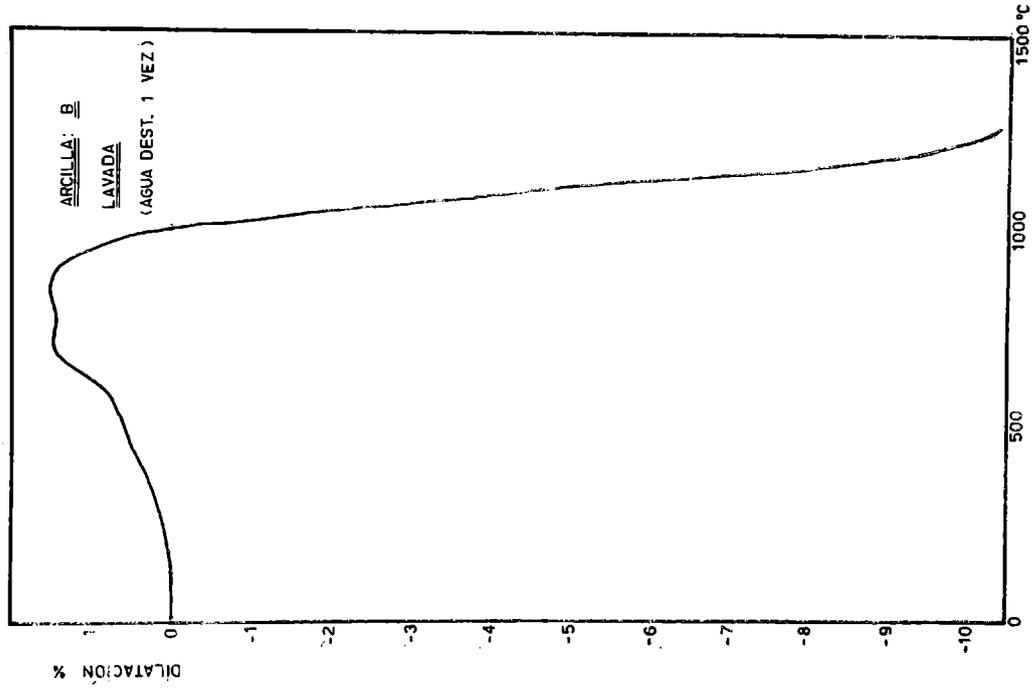


Figura 6

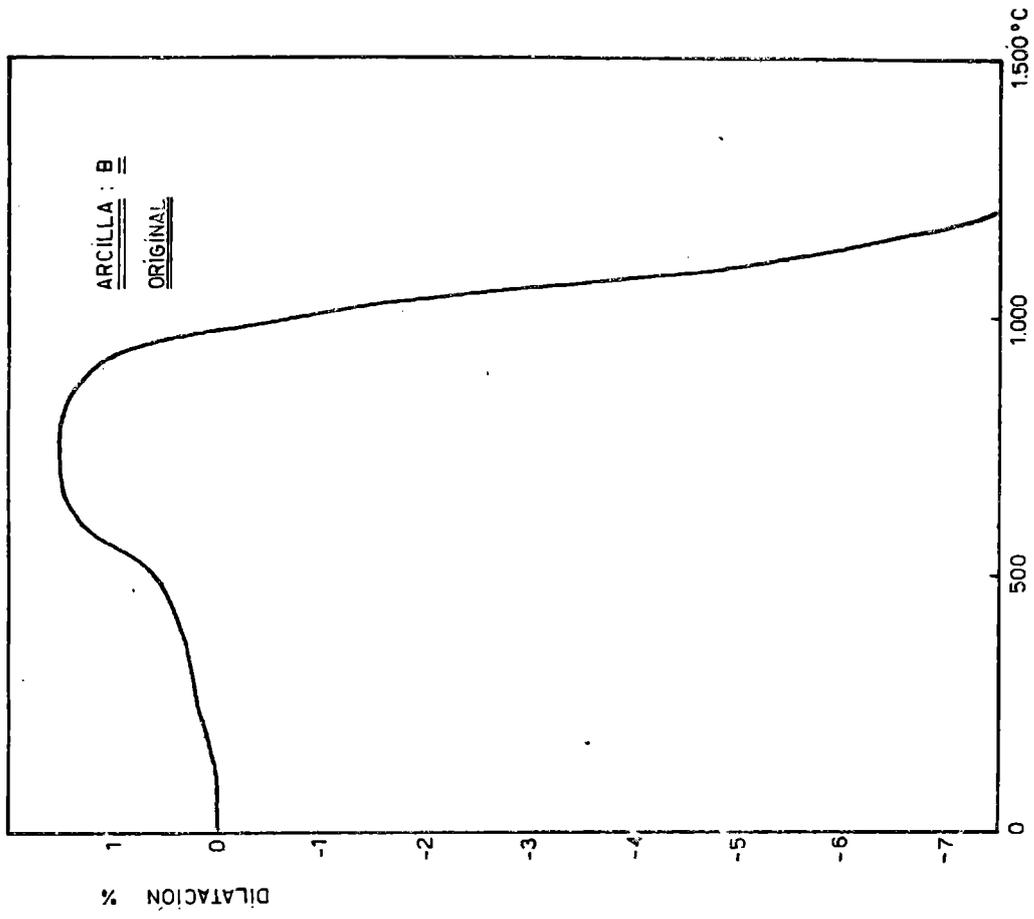


Figura 5

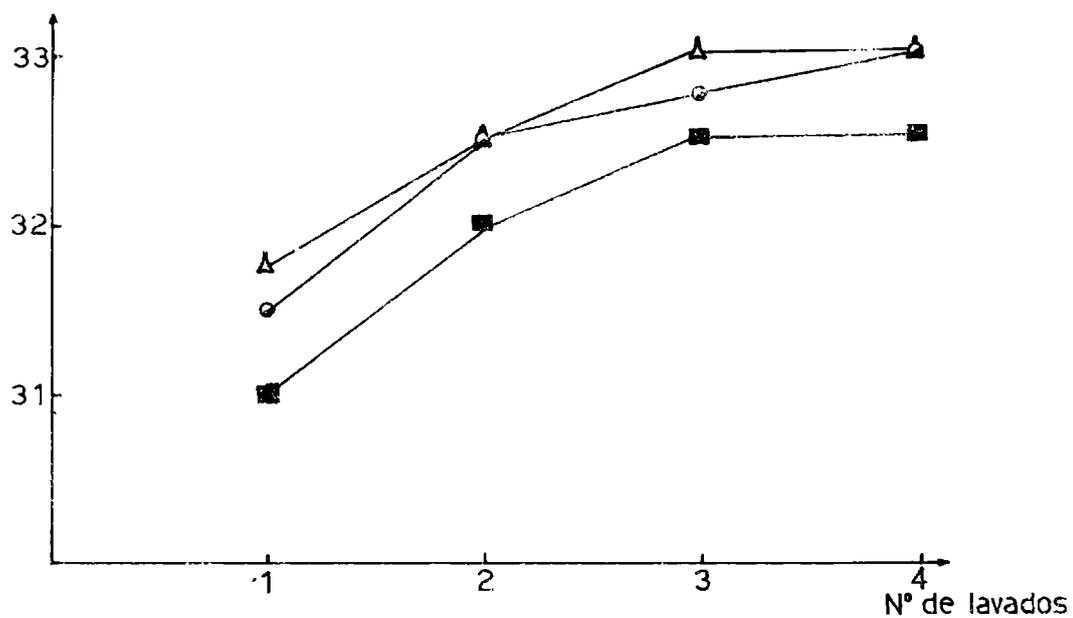


Figura 7.- Arcilla A

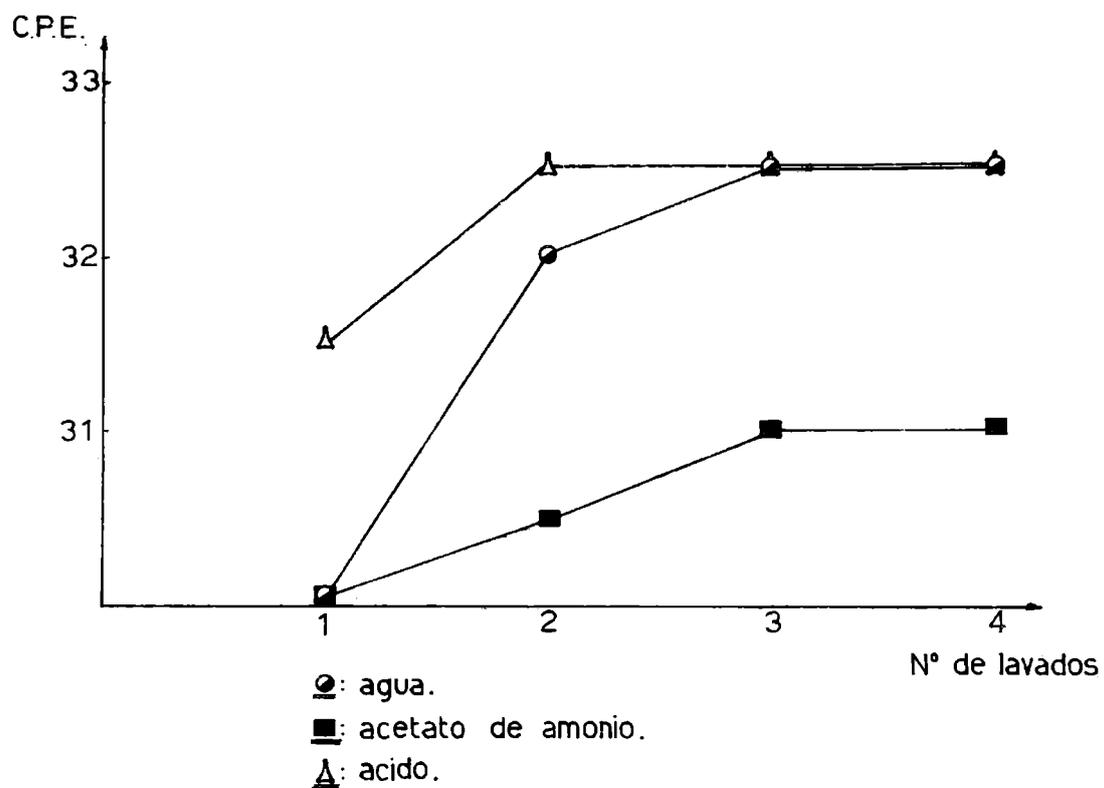


Figura 8.- Arcilla B

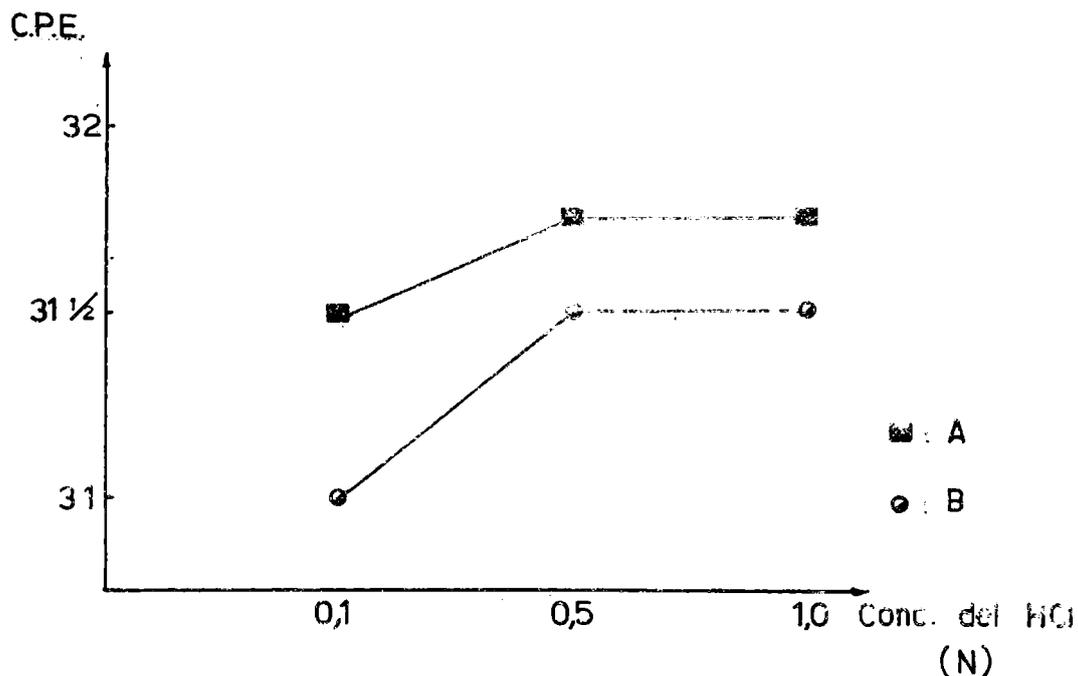


Figura 9.- Muestras A y B

Ensayo dilatométrico de la muestra B, lavada. En los dilatogramas de la muestra B, original y lavada (fig. 6), el panorama es similar al indicado para la A. Mientras que la contracción observada a  $1100^{\circ}\text{C}$  en la muestra original y lavada alcanza a  $-5,3\%$  y  $-4,6\%$  respectivamente, a  $1200^{\circ}\text{C}$  el proceso se invierte y los valores son  $-7,4\%$  y  $-9,4\%$ ; debido, como se explicó anteriormente, a los procesos primero de fusión y luego de expansión, generados por los iones alcalinos.

Aquí no se llegó a la temperatura en que la curva dilatométrica pasa por un mínimo como con la muestra A, debido a que el bajo cono pirométrico equivalente de la muestra B, impide, para proteger el equipo, llegar a tales valores.

Los dilatogramas de las arcillas lavadas con agua, ácido clorhídrico y acetato de amonio, son tan similares, que aquí únicamente se presentan las curvas obtenidas cuando se ensayaron las muestras lavadas con agua.

Los resultados de las experiencias realizadas se observan en las tablas I y II y en las figuras 7, 8 y 9.

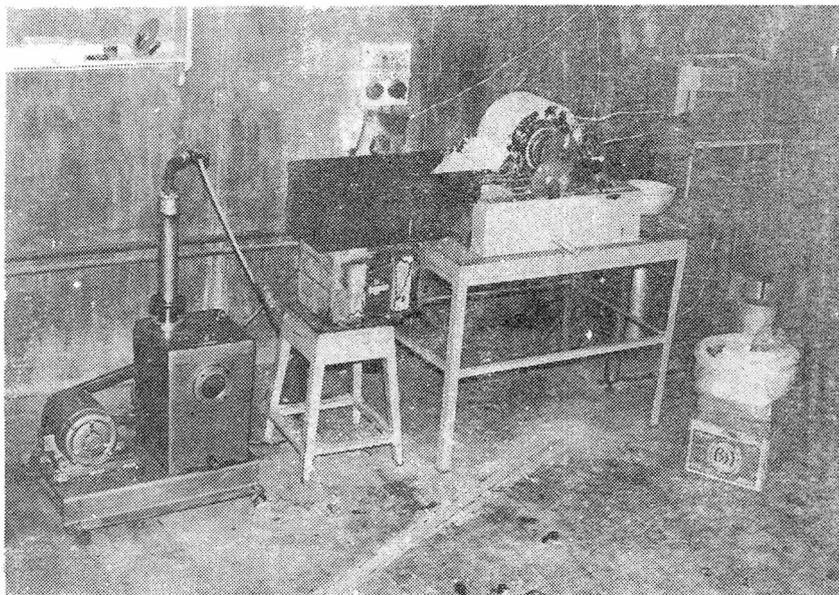


Figura 10

---

ESTUDIO EN PLANTA PILOTO

---

Los resultados obtenidos en laboratorio se llevaron a planta piloto empleando, por razones prácticas y económicas, únicamente agua destilada como agente lavador. Debido al volumen de agua destilada a emplear se montó una pequeña caldera con condensador de vidrio, para el suministro de agua destilada a la instalación.

De acuerdo a lo programado se armó y puso en funcionamiento una planta piloto que tiene posibilidad de funcionar en forma continua. La misma consta de un filtro rotativo tipo Oliver, con cámara de vacío, que gira a velocidad regulable mediante un sistema de motor eléctrico y polea de diámetro variable.

La arcilla se muele en molino a martillos tipo Raymond a una granulometría inferior a malla 70 (210 micrones) y se la coloca en un recipiente agitado para formar una suspensión de agua-arcilla (una parte de arcilla en diez partes de agua).

Esta suspensión se mantiene mediante agitación durante un día y luego se va vertiendo en el depósito agitado del filtro de forma tal que se mantenga un nivel constante de suspensión en dicho depósito. A diferencia del método de laboratorio toda esta operación se realiza a temperatura ambiente.

El filtro posee un sistema de lavado de la torta mediante lluvia de agua y una etapa de secado por succión de aire a través de la torta, la que luego es desprendida por una cuchilla rascadora que apoya sobre el cilindro rotatorio, cayendo en forma de pasta a un recipiente colector. Una vista general de la planta piloto se observa en la figura 10.

La arcilla lavada en planta tiene una refractariedad similar o equivalente a la muestra lavada en laboratorio una vez.

Los resultados obtenidos son los siguientes: refractariedad en C.P.E. de la muestra A lavada con agua destilada en planta piloto = 31 1/2; refractariedad en C.P.E. de la muestra B lavada con agua destilada en la planta piloto = 30.

Ello indica que la técnica utilizada en la planta piloto tiene una eficiencia similar a la de laboratorio.

---

## CONCLUSIONES

---

1. El lavado de arcillas con características adecuadas, aumenta la refractariedad de las mismas.

2. El ión utilizado para el intercambio es determinante del grado de reemplazo logrado en los iones que posee la arcilla (ligado a volumen iónico, hidratación, etc.).

---

## BIBLIOGRAFIA

---

1. Budoikov P. P. - The Technology of Ceramics and Refracto-