

MULLITIZACION DE MEZCLAS DE ARCILLA
CAOLINITICA E HIDROXIDO DE ALUMINIO

Dr. Angel R. Rossini

Dr. Salomón Cohen Arazi^{**}

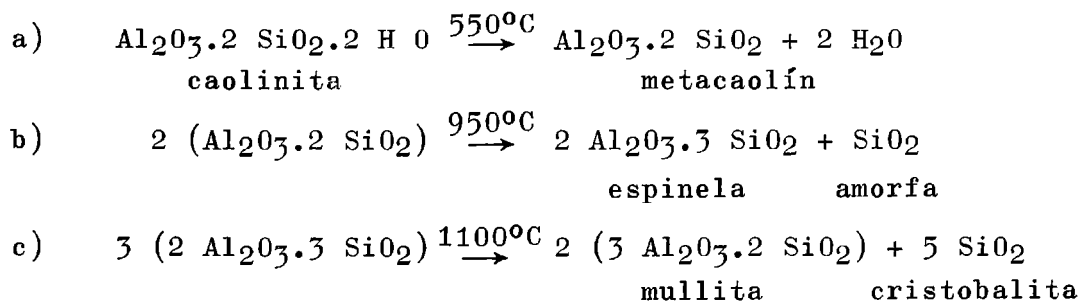
Dr. Teodoro G. Krenkel^{**}

* Trabajo realizado en colaboración entre el LEMIT y el Departamento de Tecnología Química, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP. Publicado en el "Boletín de la Sociedad Española de Cerámica", Vol. 9, número 5.

** Facultad de Ciencias Exactas, UNLP.

INTRODUCCION

Brindley y Nakahira (1) han estudiado por técnicas de rayos X las transformaciones que sufre un cristal de caolinita y han propuesto las composiciones de las distintas fases que se forman a alta temperatura y sus márgenes de estabilidad. Sus resultados indican que cuando el metacaolín se calienta a 925-950°C, se transforma en una fase cúbica con estructura tipo espinela comúnmente llamada γ -Al₂O₃, la cuál tiene una orientación reticular similar a la del material que le dió origen. Estos autores llaman a esa fase, espinela de alúmina-sílice, la cuál tiene defectos reticulares que hacen inestable su estructura. La composición química de la espinela alúmina-sílice (2 Al₂O₃.3 SiO₂) indica que para que se transforme en mullita (3 Al₂O₃.2 SiO₂) deberá difundir sílice desde su estructura. Los mismos autores suponen que esa eliminación de sílice es progresiva y ocurre por difusión de iones silicio conjuntamente con una redistribución de los iones aluminio, facilitada por las vacancias catiónicas que presenta la estructura de la espinela de alúmina-sílice. Este proceso puede resumirse en las siguientes ecuaciones:



En el presente trabajo se estudia la posibilidad de reacción entre la SiO₂ liberada en la mullitización del caolín y la γ -Al₂O₃ producida durante la calcinación de la mezcla que contiene hidróxido de aluminio, ya que consideramos que las estructuras inestables de la γ -Al₂O₃ y de la SiO₂, liberadas durante el proceso, podrían combinarse para formar mullita, si se consiguen las condiciones adecuadas de reacción.

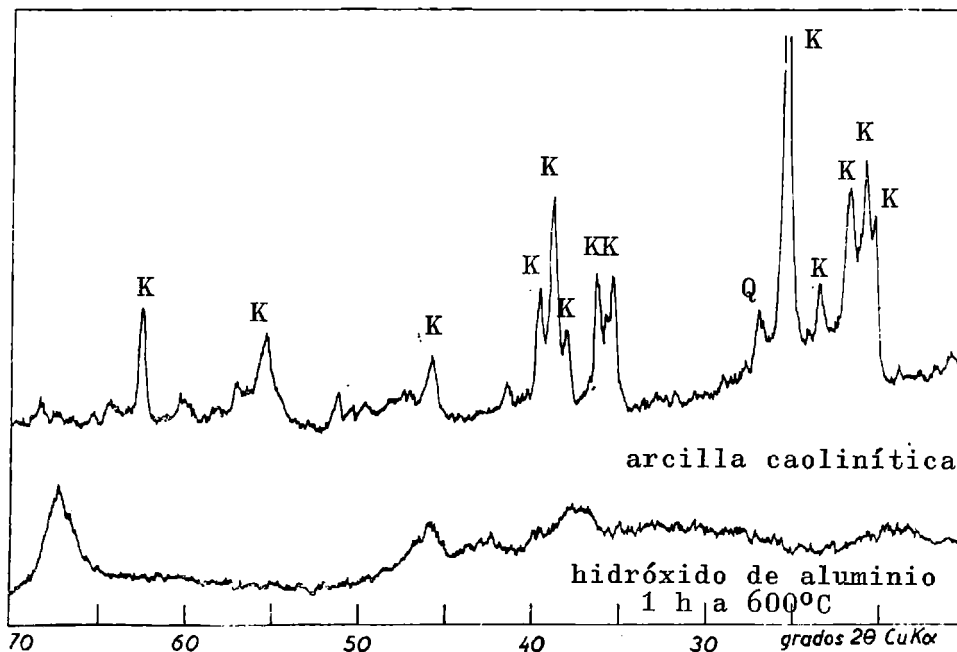


FIG. 1.

MATERIALES Y EQUIPOS UTILIZADOS

Se emplearon como elementos de reacción una arcilla proveniente de La Rioja (R. Argentina), muy rica en caolín, un hidróxido de aluminio Bayer y ácido silícico puro.

El análisis químico de la arcilla es el siguiente:

	%
Anhídrido silícico (SiO ₂).....	44,3
Oxido de aluminio (Al ₂ O ₃).....	37,3
Oxido férrico (Fe ₂ O ₃).....	1,2
Oxido de titanio (TiO ₂).....	1,2
Oxido de calcio (CaO).....	0,0
Oxido de magnesio (MgO).....	0,8
Oxido de sodio (Na ₂ O).....	0,16
Oxido de potasio (K ₂ O).....	0,52
Pérdida por calcinación a 1000°C.....	14,5

El hidróxido de aluminio Bayer contiene: óxido de aluminio (Al₂O₃) 64,5 %; agua (H₂O) 35,5 %.

En la fig. 1, diagramas 1 y 2, se observan respectivamente los difractogramas de la arcilla natural y de la γ - Al_2O_3 obtenida por calcinación del $\text{Al}(\text{OH})_3$ a 600°C .

Las calcinaciones se efectuaron en un crisol de alúmina sinterizada de 3 cm^3 de capacidad, en un horno eléctrico con control de calentamiento programado a $20^\circ\text{C}/\text{min}$.

Los diagramas de rayos X se obtuvieron mediante un equipo Philips, PW 1100, con cátodo de cobre, radiación K_α y filtro de Ni.

PARTE EXPERIMENTAL

Las muestras utilizadas se molieron hasta pasar un tamiz de malla 200 y se mezclaron íntimamente en las proporciones adecuadas.

Se hicieron cuatro tipos de ensayos:

- a) Con arcilla caolinítica natural.
- b) Con mezclas de hidróxido de aluminio y arcilla, con una relación de 72 % de Al_2O_3 a 28 % de SiO_2 .
- c) Con la mezcla anterior, previo calentamiento a posibles temperaturas de nucleación.
- d) Con mezclas de ácido silícico e hidróxido de aluminio (72 % de Al_2O_3 y 28 % de SiO_2).

Estudio de las transformaciones que ocurren durante la calcinación del caolín.

En esta parte del trabajo, las muestras se calcinaron a 860 - 1000 - 1100 - 1200 - 1300 y 1400°C durante una hora, y luego de enfriarse al aire se determinó su composición por difracción de rayos X. Los resultados experimentales se muestran en la fig. 2 y tabla I.

Reacciones que ocurren durante el calentamiento de una mezcla de caolín e hidróxido de aluminio.

Las mezclas conteniendo la alúmina necesaria para combinarse totalmente con la sílice del caolín, en la proporción a-

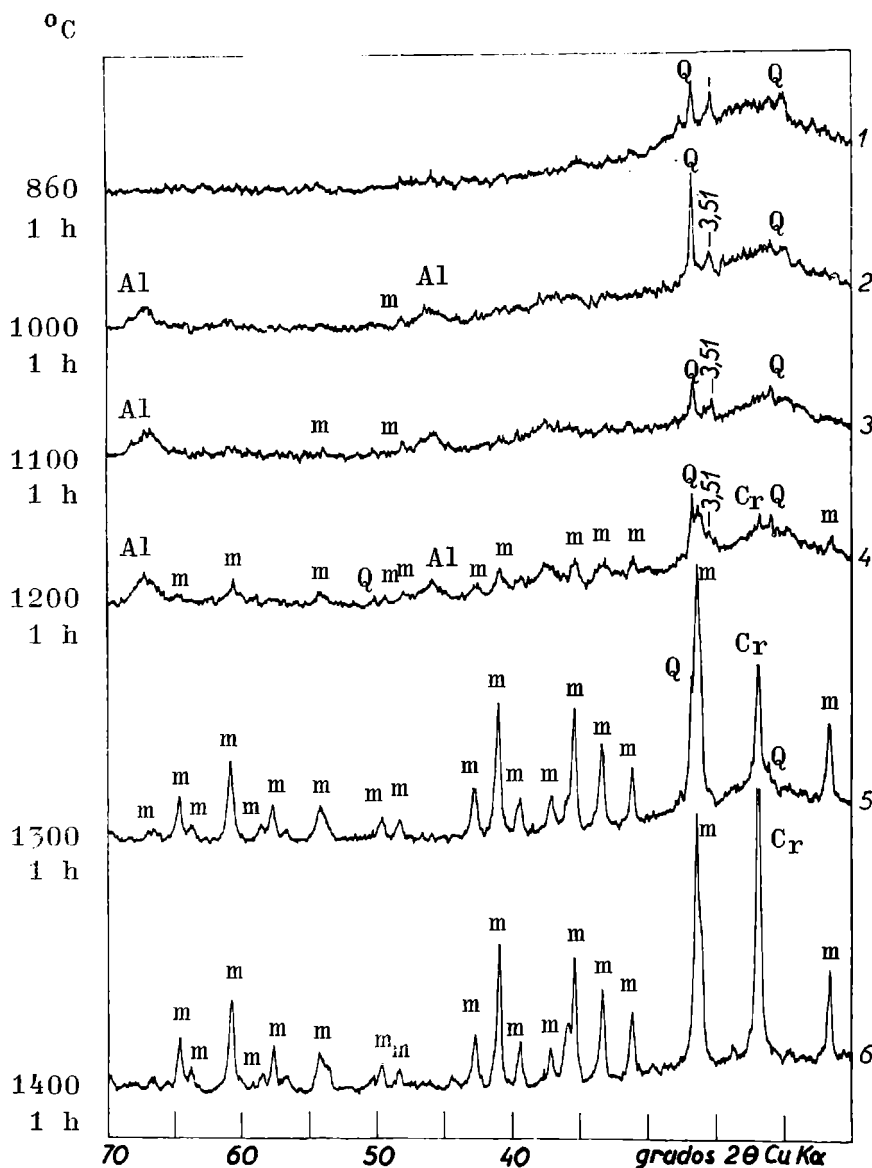


Fig. 2.- Arcilla calcinada

deuada para formar mullita (72 % de Al_2O_3 y 28 % de SiO_2) se calcinaron durante 1 h a 900-1000-1100-1200-1300 y 1400 $^{\circ}\text{C}$, se dejaron enfriar en aire, a temperatura ambiente, y se determinó su composición cristalina por difracción de rayos X. Los resultados de esta serie de ensayos se muestran en la fig. 3 y tabla II.

Ensayos con mezclas de arcilla caolinítica e $\text{Al}(\text{OH})_3$, previo calentamiento a posibles temperaturas de nucleación.

Las mezclas de arcilla e $\text{Al}(\text{OH})_3$ se mantuvieron duran-

TABLA I

Difractogramas de la fig. 2	Temperatura de calc. en °C	COMPUESTOS OBSERVADOS POR RAYOS X			
		Cuarzo	Espinela de alúmina-sílice	Mullita	Cristobalita
1	860	sí	—	—	—
2	1.000	sí	incipiente	—	—
3	1.100	sí	desarrollado	incipiente	—
4	1.200	sí	inalterado	desarrollado	incipiente
5	1.300	sí	desaparece	incrementado	desarrollado
6	1.400	—	—	inalterado	incrementado

TABLA II

Difractogramas de figura 3	Temperatura calcificación °C	COMPUESTOS OBSERVADOS POR RAYOS X				
		Cuarzo	Espinela alúmina- sílice y/o gama alúmina	Alúmina	Mullita	Cristobalita
1	900	sí	desarrollado	—	—	—
2	1.000	sí	desarrollado	—	—	—
3	1.100	sí	incrementado	incipiente	—	—
4	1.200	sí	disminuido	desarrollado	incipiente	—
5	1.300	sí	—	incrementado	desarrollado	incipiente
6	1.400	—	—	incrementado	incrementado	incrementado

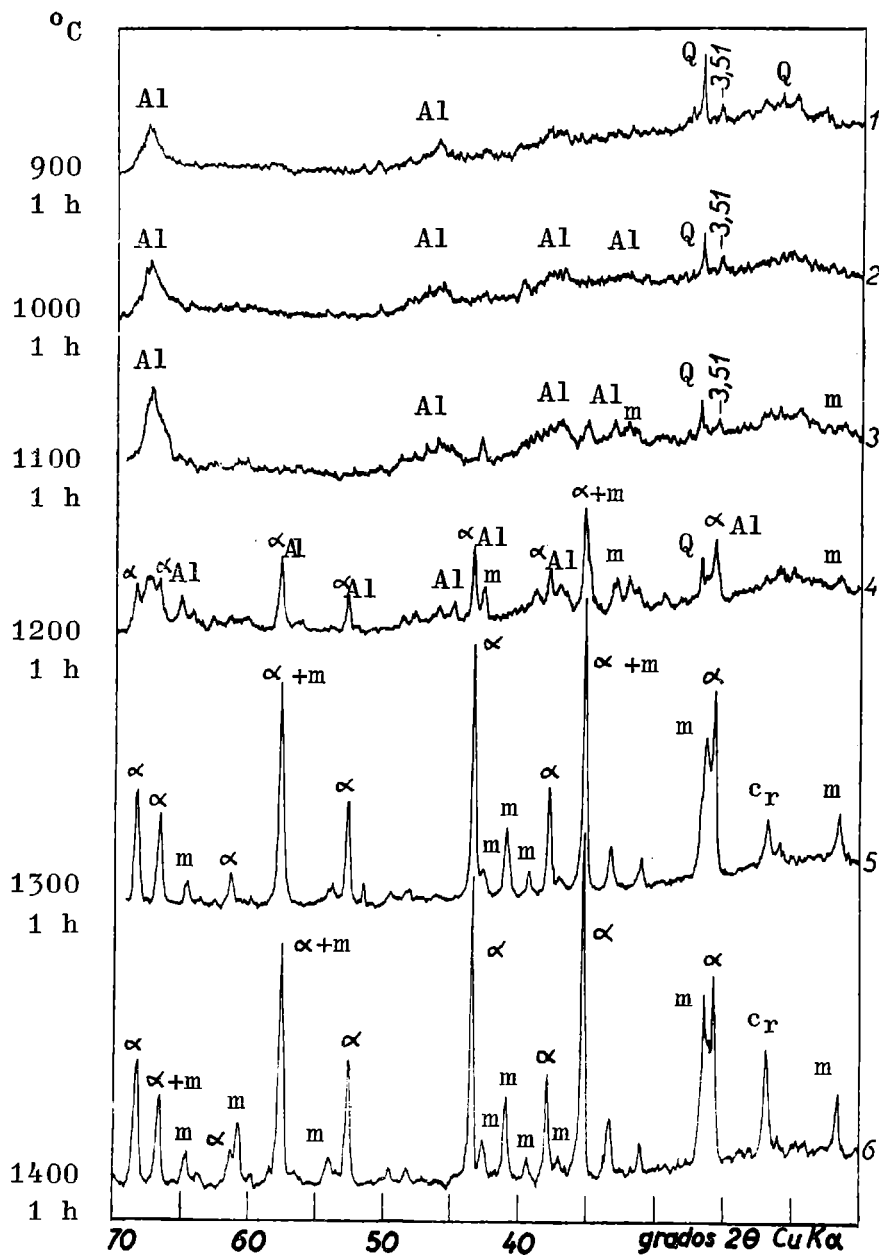


Fig. 3.- Mezclas de 72 % de Al_2O_3

te 15 h a 925 y 1130°C. Durante ese tiempo las muestras fueron mezcladas varias veces sin sacarlas del crisol, luego se dejaron enfriar al aire hasta temperatura ambiente y se estudiaron por rayos X. Posteriormente se hicieron calcinaciones a 1400°C durante 5 h, de las muestras anteriores y de una mezcla de arcilla e hidróxido de aluminio sin previo tratamiento térmico.

TABLA III

Difractograma de figura 4	Temperatura calcinación °C	Tiempo calcinación hs.	COMPUESTOS OBSERVADOS POR RAYOS X				
			Cuarzo	Espinela alúmina-sílice y/o gama alúmina	Alúmina	Mullita	Cristobalita
1	925	15 (a)	sí	desarrollado	incipiente	—	—
2	1.130	15 (b)	sí	—	desarrollado	incipiente	—
3	1.400	(a) 5	—	—	desarrollado	desarrollado	desarrollado
4	1.400	(b) 5	—	—	desarrollado	desarrollado	desarrollado
5	1.400	5	—	—	desarrollado	desarrollado	desarrollado

TABLA IV

Difractogramas de la figura 5	Pre calentamiento a 1.000° C	Calcinación a 1.400° C	COMPUESTOS OBSERVADOS POR RAYOS X		
			Mullita	α-Al ₂ O ₃	Cristobalita
1	—	5 hs.	incipiente	desarrollado	desarrollado
2	15 hs.	5 hs.	desarrollado	desarrollado	desarrollado

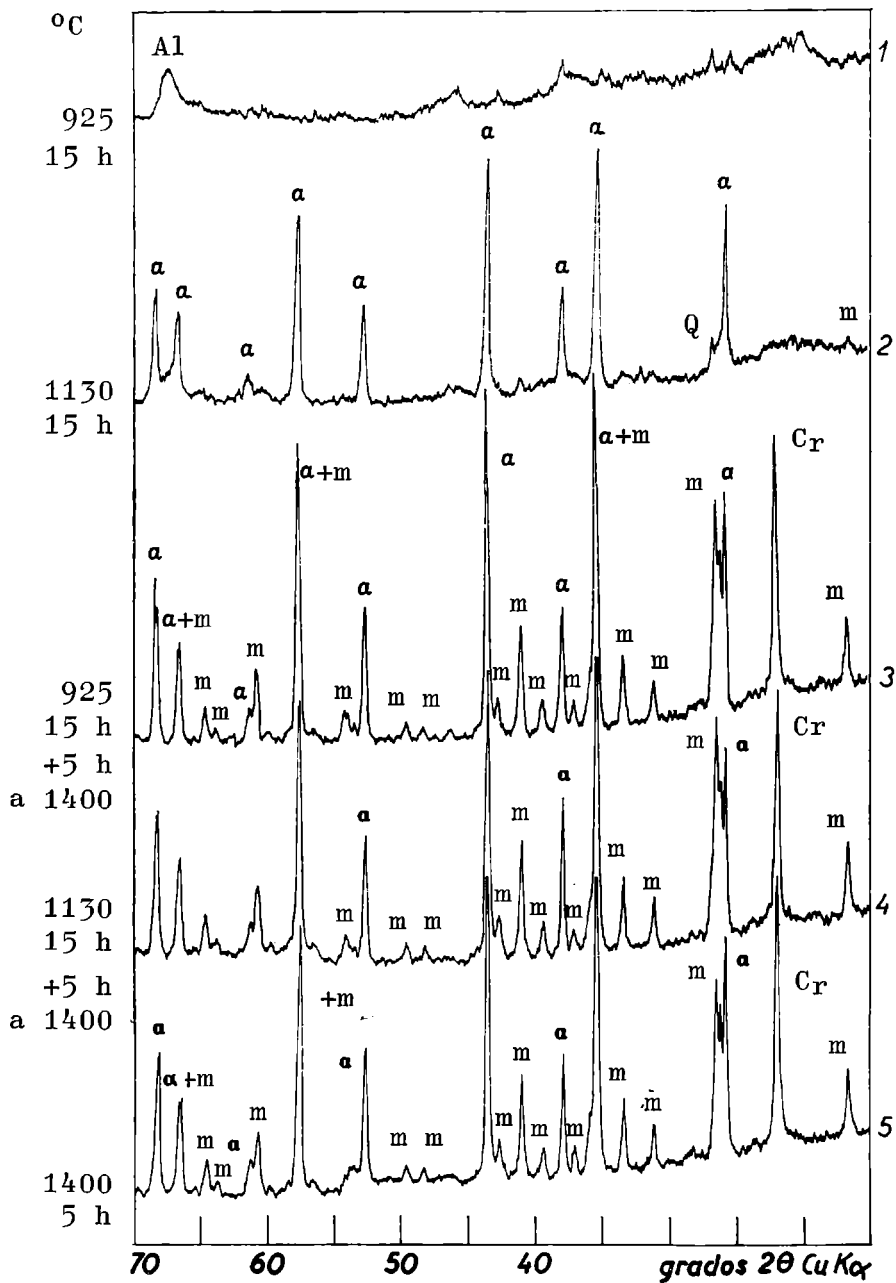


Fig. 4.- Tiempo de nucleación, mezclas 72 %

Los resultados de este conjunto de experiencias aparecen en la fig. 4 y tabla III.

Ensayos con mezclas de ácido silícico e hidróxido de aluminio.

Para ratificar el esquema propuesto y evitar la influencia de la espinela de alúmina-sílice, derivada del metacaolín,

se hicieron calentamientos con mezclas de ácido silícico e hidróxido de aluminio químicamente puros, en proporciones adecuadas para obtener 28 % de SiO_2 y 72 % de Al_2O_3 . Se efectuaron dos tipos de ensayos:

a) Calentamiento directo, a $20^\circ\text{C}/\text{min}$, hasta 1400°C , y calcinación a esa temperatura durante 5 h.

b) Calentamiento directo, a $20^\circ\text{C}/\text{min}$, hasta 1000°C , manteniendo a esa temperatura 15 horas, durante las cuáles la muestra fué mezclada en repetidas oportunidades. Seguidamente se calcinó durante 5 horas a 1400°C .

Los resultados de estos dos ensayos son dados en la figura 5 y tabla IV; de ellos se deduce que en el proceso sin tiempo de residencia a 1000°C , la cantidad de mullita formada, durante las 5 h de calentamiento a 1400°C es ínfima, comparada con el mismo ensayo con tiempo de residencia a 1000°C .

DISCUSION DE RESULTADOS

La calcinación del caolín nos muestra la franca aparición de mullita a 1200°C , con una buena cristalización de ésta a los 1300°C . Por difracción de rayos X se detecta la iniciación de su cristalización a temperaturas del orden de los 1100°C , mientras va desapareciendo el metacaolín. Esta última estructura subsiste hasta las temperaturas antes mencionadas como resulta de considerar el pico que aparece a $d = 3,51 \text{ \AA}$, no mencionado en la literatura, que los autores han observado al tratar térmicamente, desde 860 a 1100°C , la arcilla caolinítica usada en este trabajo (fig. 2, diagramas 1, 2 y 3). Para confirmar lo anteriormente expresado se han hecho tratamientos térmicos a 860°C de otras muestras de caolines, conteniendo distintas impurezas, tales como cuarzo, muscovita, pirofilita y montmorillonita, y en todos los casos se observó la aparición del pico de $3,51 \text{ \AA}$. Estas experiencias nos inducen a atribuir este pico a una reflexión de la estructura del metacaolín.

Los picos correspondientes a la espinela de alúmina-sílice se observan entre 1000 y 1200°C . A los 1300°C se con-

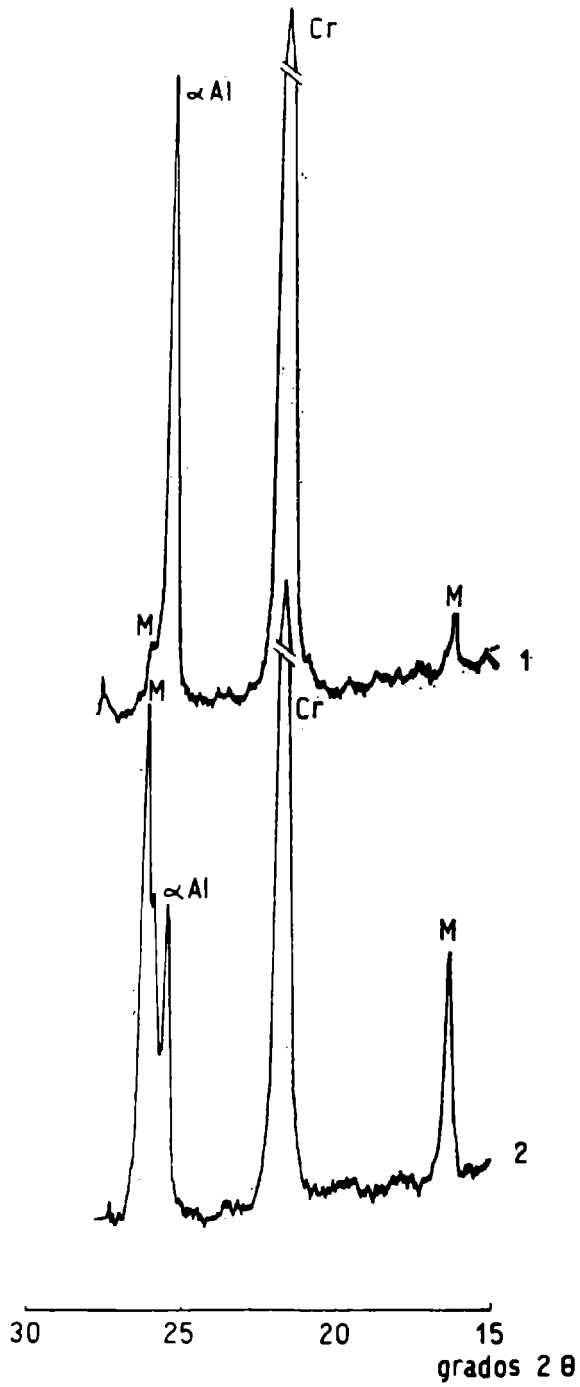


FIG. 5.

sigue la total transformación en mullita de la alúmina presente en la arcilla y el exceso de sílice se transforma en cristobalita. Un aumento de temperatura de 100°C permite mejorar la cristalinidad de la mullita y transformar el cuarzo, existente como impureza, en cristobalita.

Se observa que el calentamiento de la mezcla de caolín e hidróxido de aluminio a temperaturas relativamente bajas, del orden de los 900°C, conduce a una mezcla de γ -Al₂O₃ y metacaolín. Aunque se eleve la temperatura a 1200°C no se mejora el proceso, ya que en esas condiciones lo que se consigue es la transformación de la γ -Al₂O₃ en α -Al₂O₃, poco reactiva. Mientras que a esa temperatura, cuando se calentaba la arcilla, ya se detectaba claramente la mullita, en el caso de las mezclas recién hechas se nota la aparición incipiente de la misma, como se observa en la fig. 3, diagrama 4. Una mayor temperatura de tratamiento produce una mejor cristalización de la Al₂O₃ y no la reacción de ésta con sílice, que ahora se encuentra como cristobalita bien cristalizada.

En las mezclas conteniendo Al(OH)₃ la proporción de arcilla-alúmina, una vez calcinadas, es de 58,9 % de arcilla calcinada (metacaolín) a 41,1 % de Al₂O₃. Cuando se comparan las alturas de pico en el gráfico correspondiente a la arcilla calcinada a 1400°C, fig. 2, diagrama 6, con las alturas de los picos de mullita de la mezcla calcinada a igual temperatura, fig. 3, diagrama 6, se observa que los picos de esta última son un 60 % de lo que eran en el caolín, en concordancia con el contenido de arcilla de la mezcla (aproximadamente 59 %). Esto comprobaría que al calcinar a 1400°C la mezcla de caolín-hidróxido de aluminio, no se produce una mayor conversión a mullita, cuando se opera a velocidades de calentamiento de 20°C/min.

La idea presentada como objeto de este trabajo, de que el hidrato de aluminio calentado a 600°C generaría una alúmina altamente reactiva, que podría reaccionar fácilmente con la sílice, también reactiva, que se obtiene en la mezcla al deshidroxilarse el caolín, no se traduce en la formación de mullita en los hechos experimentales, cuando se calienta el sistema hasta 1400°C a velocidades máximas de 20°C/min, debido a que no hubo suficiente tiempo de reacción a las temperaturas que coexisten: la espinela de alúmina-sílice, la sílice amorfa y la γ alúmina. Para favorecer la mullitización-

las mezclas se dejaron reaccionar durante 15 horas a temperaturas próximas a 1000°C, con lo que se consiguieron los resultados esperados. Se hicieron dos series de experiencias, a 925 y 1130°C, por considerarse temperaturas límites del proceso de nucleación.

De acuerdo con el resultado de las mismas puede estimarse que las muestras que fueron precalentadas a 925 y 1130°C, han mullitizado más que aquellas calentadas directamente a 1400°C (fig. 4, diagramas 3, 4 y 5, respectivamente). La mayor formación de mullita se observó por comparación de las alturas de pico, principalmente por las variaciones de altura de los picos de mullita y α -Al₂O₃, que aparecen entre 25 y 30 grados. Con estos resultados y los de las experiencias realizadas con mezclas de ácido silícico e hidróxido de aluminio (fig. 5, cuadro IV), queda comprobado que se produce formación de mullita a bajas temperaturas, sólo si se da tiempo suficiente de reacción a la temperatura de nucleación.

Estos resultados establecen que para lograr una buena mullitización de una mezcla de arcilla caolinítica y alúmina hidratada es necesario un pretratamiento térmico a temperaturas próximas a los 1000°C, durante suficiente tiempo como para que se desarrolle el proceso de mullitización, seguido de una calcinación a mayor temperatura para permitir el crecimiento de los cristales.

BIBLIOGRAFIA

1. Brindley, G. W. and Nakahira, "Kaolinite-Mullite Reaction Series:
I", J. Am. Ceram. Soc., 42, (7), 311-14 (1959).
II", J. Am. Ceram. Soc.; 42, (7), 314-18 (1959):
III", J. Am. Ceram. Soc., 42, (7), 319-24 (1959).