

Estudio de la eliminación de materia orgánica en arcillas mediante tratamiento térmico. Análisis del proceso a diferentes escalas

M.T. LORES*, S. FONT*, J. DE LA TORRE*, J. BASTIDA**

* Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Valencia

** Departamento de Geología de la Universidad de Valencia.

En este trabajo se estudia la eliminación de la materia orgánica presente en arcillas de interés industrial, mediante su oxidación a temperaturas comprendidas entre 300 y 450 °C.

Dicho estudio se ha realizado con 10 arcillas procedentes de la zona minera de Teruel, en estado pulverulento y con diferentes contenidos de materia orgánica.

El seguimiento de la reacción se ha efectuado mediante análisis por cromatografía gaseosa del CO₂ producido, para lo cual se ha utilizado un dispositivo experimental diseñado y construido al efecto. Los resultados obtenidos mediante este procedimiento se han confirmado, posteriormente, en otro montaje experimental similar, pero de mayor tamaño, en el que el seguimiento de la reacción se efectuó por análisis del contenido en carbono de diferentes muestras extraídas a lo largo del tratamiento.

Palabras claves: Arcilla, materia orgánica, horno rotatorio, escala de laboratorio y escala piloto.

Study of the elimination of organic matter from clays through a thermal treatment at laboratory and bench scale

Organic matter elimination in clays by oxidation at temperatures between 300 and 450 °C has been studied.

10 industrial-interested clays from the mining district of Teruel (Spain) have been used in this study as powder and with different organic matter contents.

A laboratory scale plant was designed and gas chromatography was the analysis method used for determining CO₂, product of oxidation of organic matter.

The results obtained has been confirmed using a bench scale plant where the burned organic matter has been measured by the carbon content of the samples extracted at different times along the treatment.

Key words: Clay, organic matter, rotary kiln, laboratory scale and bench scale.

1. INTRODUCCIÓN

Las arcillas suelen contener pequeñas cantidades de compuestos orgánicos de muy diversa naturaleza, normalmente adsorbidos sobre la superficie de las partículas arcillosas o intercalados en las redes de los silicatos, así como partículas carbonosas discretas de distinto tamaño. Todos estos materiales constituyen lo que se denomina *materia orgánica*. (1)

La presencia de estas impurezas condiciona notablemente la utilización de estas materias primas en la industria cerámica pues está directamente relacionada con ciertos defectos de fabricación. El más frecuente es el conocido con el nombre de "corazón negro" cuya aparición se debe a la formación de coque a partir de materia orgánica que contiene inicialmente la pasta. (2)

El contenido máximo permisible de materia orgánica, si se quiere evitar la aparición de defectos, depende de muchos factores, entre los que cabe destacar la duración y el tipo de ciclo de cocción, el tamaño, forma y porosidad de las piezas, la composición y propiedades de la pasta utilizada, la atmósfera y la clase de horno que se emplee, etc. (3)

Actualmente, en la fabricación de productos de pavimento y revestimiento cerámico se utilizan ciclos de cocción muy cortos, en algunos casos de hasta 40 minutos, por lo que el contenido en materia orgánica de la pasta y su correspondiente oxidación durante la cocción de la pieza deben controlarse cuidadosamente.

Aunque no puede darse una norma general aplicable en todos los casos, diversos autores (4-5-6) coinciden en afirmar que no es conveniente superar una proporción de materia orgánica del 0,3% (expresada como carbono elemental) en las pastas que se emplean en la obtención por monococción rápida de baldosas de pavimento y revestimiento cerámico. Por este motivo, muchas arcillas de calidad, que podrían ser utilizadas con esta finalidad, son descartadas por la industria por su elevado contenido en materia orgánica, que impide su uso en ciclos de corta duración.

La oxidación de materia orgánica en productos cerámicos y el defecto de "corazón negro" han sido estudiados en diversas ocasiones aunque utilizando, en general, probetas compactas. Así, Weisz (7) realizó un trabajo sobre la oxidación del carbono

contenido en gránulos de catalizador, deduciendo que a temperaturas suficientemente altas el proceso venía controlado por la difusión. Nicholson y Ross (8) observaron la oxidación de materia orgánica en arcilla prensada (formando pastillas), a temperaturas comprendidas entre 300 y 900 °C y Ozgen (9) trabajó entre 700 y 1200 °C con grafito dispuesto en discos de media pulgada de diámetro. Por otro lado, Barba y Negre (2-3) han estudiado el proceso de oxidación del "corazón negro" formado en piezas cerámicas prensadas.

La existencia de un amplio margen de temperaturas entre la descomposición térmica de la materia orgánica (10-11) y la deshidroxilación de los minerales arcillosos, permite pensar en la posibilidad de reducir el contenido en materia orgánica mediante un tratamiento térmico adecuado, obteniendo, de esta forma, un material de prestaciones superiores que, puede llegar a impedir la aparición de "corazón negro" en los procesos de cocción rápida antes mencionados.

En este trabajo se aplica este método a diversas arcillas procedentes de la zona minera de Teruel. La importancia de dicha zona para el abastecimiento de la industria en la Comunidad Valenciana y Cataluña ya fue señalada anteriormente. (12)

En un estudio precedente (13) se describió un dispositivo para la realización del tratamiento térmico y la determinación de materia orgánica en arcillas. En el presente trabajo se describe un equipo de similares características pero que opera a una escala mayor.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1. Materiales

Para la realización de este trabajo se han utilizado 10 arcillas (grises o negras), procedentes de explotaciones de arcillas o de carbón de la zona minera lignitífera de Teruel. En algunos casos se trata de materiales utilizados actualmente por la industria cerámica.

Estas arcillas forman parte de una colección más extensa en la que predominan lutitas, comercialmente denominadas del tipo "ball clays", cuyas características composicionales ya han sido discutidas por García Tomás et al. (14).

Dichos materiales fueron facilitados como "piedra en rama" prehomogeneizada y en algún caso fraccionada mecánicamente y/o peletizada. Posteriormente fueron secados en estufa de

aire forzado a 110 °C durante 12 horas, sometidos a una fragmentación en quebrantadora de mandíbula y finalmente pulverizados en un molino de discos de giro excéntrico para obtener polvo pasante en su totalidad por tamiz de 0.3 mm.

La naturaleza de la materia orgánica presente en estos materiales se presume similar a la existente en lignitos y lutitas lignitosas de las sucesiones estratigráficas en que se efectuó la extracción.

En las tablas I y II se han recopilado algunas de las características composicionales obtenidas para estas arcillas por García Tomás et al (14).

La tabla I muestra la composición química de estos materiales. Los elementos mayoritarios han sido determinados por fluorescencia de Rayos X y el contenido en C orgánico mediante el dispositivo de análisis descrito en el apartado 2.3.

En la tabla II se indica el color y la composición mineralógica obtenida por estimación semicuantitativa a partir de datos de difracción de Rayos X. La materia orgánica juega, junto con la relación Fe^{3+}/Fe^{2+} , un papel importante en la coloración de las arcillas (15). De hecho, el color grisáceo, más o menos oscuro, obedece a la presencia de materia orgánica dispersa.

2.2. Dispositivo A: Escala laboratorio

El primero de los montajes experimentales utilizados para llevar a cabo el tratamiento térmico estaba constituido esencialmente por un horno rotatorio, donde se situaba la arcilla en estado pulverulento, un horno tubular fijo que contenía CuO , para oxidar a CO_2 , el CO y los compuestos orgánicos volátiles que pudieran producirse, y los dispositivos de medida de caudal de gas, control de la temperatura de reacción y toma de muestras. Todo ello constituía un sistema de circulación cerrada cuyo funcionamiento ya ha sido descrito en un trabajo anterior (13) y cuyo esquema se muestra a continuación (Fig. 1). El seguimiento de la reacción se realizaba mediante el análisis por cromatografía gaseosa del CO_2 producido en la reacción de oxidación. De este modo se podían tratar cantidades de arcilla de 1 ó 2 gramos.

2.3. Dispositivo B

Para confirmar los resultados que se obtuvieron mediante el dispositivo A, se construyó un horno rotatorio mayor, con-

TABLA I
COMPOSICIÓN QUÍMICA EN %

Arcilla	Color	C	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	CaO	TiO_2	Fe_2O_3	MgO	Na_2O	Pérdida calcinación	Total
1	Gris	1.61	28.9	42.5	0.44	2.04	1.45	6.15	0.72	0.05	17.3	101.2
2	Beige	1.38	27.1	40.8	0.44	3.51	1.35	7.29	0.78	0.07	17.0	99.7
3	Gris	0.32	21.9	63.2	2.85	0.18	1.04	1.91	0.69	0.18	7.50	99.8
4	Negra	2.00	29.3	47.2	0.85	0.39	1.48	2.18	0.65	0.08	17.2	101.3
5	Gris	1.10	27.4	48.8	3.46	0.47	0.92	4.16	1.36	0.23	12.8	100.7
6	Gris	0.74	29.3	48.1	0.80	0.38	1.88	3.36	0.61	0.06	14.6	99.8
7	Blanca	0.40	19.0	63.1	3.00	0.24	0.98	4.39	0.86	0.17	7.55	99.7
8	Gris	0.44	23.4	59.1	2.54	0.58	1.04	2.07	0.68	0.11	9.15	99.1
9	Gris	0.41	23.4	59.2	2.82	0.21	1.02	1.90	0.70	0.21	8.70	98.6
10	Gris	0.40	23.6	62.0	2.31	0.05	1.14	1.53	0.55	0.12	8.55	100.2

TABLA II
COMPOSICIÓN MINERALÓGICA EN %

Arcilla	Cuarzo	Calcita	Hematites	FelDSPatos	Siderita	Pirita	Dolomita	Clorita	Illita	Caolinita	Esmectita	Total
1	6.8	0.65	0.19	0.22	1.50	0.07	0.06	0.00	5.0	85	0.11	99.6
2	8.2	2.20	0.93	0.00	0.01	0.02	0.41	6.00	0.3	82	0.04	100.1
3	31.0	1.80	0.00	2.40	1.10	0.03	0.00	0.20	17.0	47	0.05	100.5
4	14.0	0.11	0.08	0.34	0.08	0.00	0.07	0.00	3.5	82	0.01	100.2
5	5.4	0.64	0.00	0.17	0.25	0.02	0.01	0.02	42.0	50	0.51	99.0
6	9.5	0.06	0.01	0.00	0.07	0.00	0.09	0.00	3.9	86	0.17	99.8
7	40.0	2.20	0.66	2.10	1.30	0.25	0.12	0.00	30.0	24	0.01	100.6
8	24.0	1.50	0.02	0.85	0.49	0.01	0.10	3.60	14.0	55	0.04	99.6
9	22.0	1.50	0.00	0.87	0.59	0.12	1.00	0.37	10.0	63	0.12	99.6
10	32.0	1.30	0.00	0.87	0.08	0.07	0.15	0.00	21.0	45	0.02	100.5

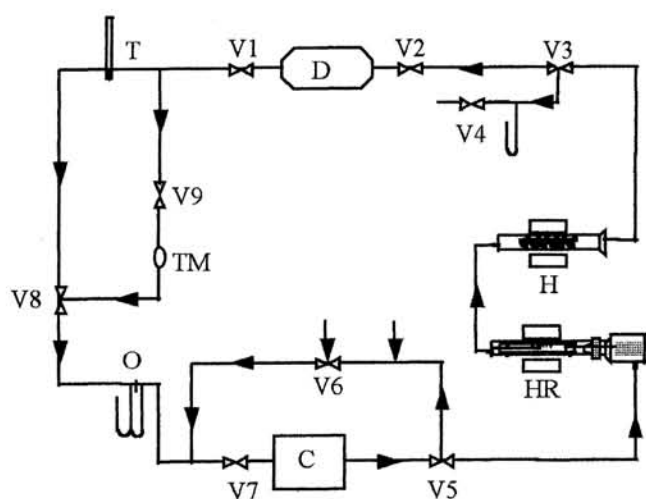
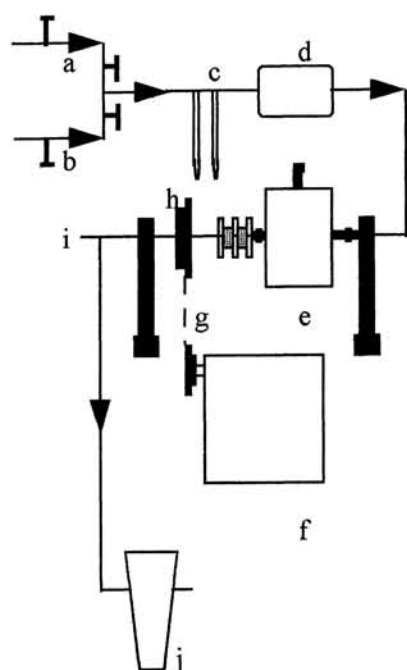


Fig. 1. Esquema del dispositivo A. HR: Horno rotatorio. H: Horno de CuO. C: Compresor de membrana. T: Termómetro. O: Orificio medidor. D: Depósito. TM: Tomamuestras. V1 a V9: Válvulas de regulación.



sistente en un cilindro de acero inoxidable calorifugado de 9 cm de diámetro interno y 12 cm de longitud, provisto en su interior de unas paletas para favorecer la agitación y con una capacidad para tratar 150 gr de arcilla aproximadamente. El montaje experimental estaba formado por un precalentador de aire situado antes del horno rotatorio, los accesorios de medida de caudal y temperatura y el mecanismo de rotación del horno (Fig. 2).

La forma de operar variaba significativamente respecto a la descrita en el apartado 2.2. Para seguir el proceso se extraían del horno, a distintos tiempos de reacción, muestras de arcilla cuyo contenido en materia orgánica se determinaba, posteriormente, mediante otro dispositivo auxiliar diseñado al efecto (Fig. 3).

Dicho dispositivo de análisis consistía en una unidad de calefacción que permitía alcanzar temperaturas de hasta 1200 °C, regulada por un controlador P.I.D. conectado a un termopar y en cuyo interior se situaba un tubo de cuarzo en el que se introducía una navicilla refractaria que contenía la muestra de arcilla. Los gases (O_2 junto con el CO_2 producido) atravesaban posteriormente otro horno que contenía CuO a 350 °C que, al igual que en el montaje A, actuaba como catalizador en la transformación del CO a CO_2 .

Para aumentar la precisión del análisis, dado el bajo contenido en materia orgánica de las muestras, se trabajó en circuito cerrado. En esta situación era necesario mantener la estanqueidad del sistema por lo que se construyó en vidrio de borosilicato o de cuarzo, realizándose las uniones mediante esmerilados y evitando, en lo posible, la presencia de gomas de silicona y látex a través de las cuales puede perderse CO_2 por difusión.

Para completar el circuito se le incorporaron un pequeño compresor de membrana, un depósito de 100 ml con tomamuestras y accesorios de medida y control de temperatura y caudal.

Para calcular la cantidad de materia orgánica, se calentaba la muestra a 1000 °C analizándose el CO_2 producido por cromatografía gaseosa. Dado que a esta temperatura también se produce la descomposición de la mayoría de los carbonatos, éstos eran determinados previamente por calcimetría mediante ataque ácido con HCl. La cantidad total de materia orgánica era

Fig. 2. Esquema del dispositivo B. a, b: Entrada de gases. c: Orificio medidor y manómetros. d: Precalentador de gases. e: Horno rotatorio. f: Reductora. g: Cadena de transmisión. h: Ruedas dentadas. j: Ciclón.

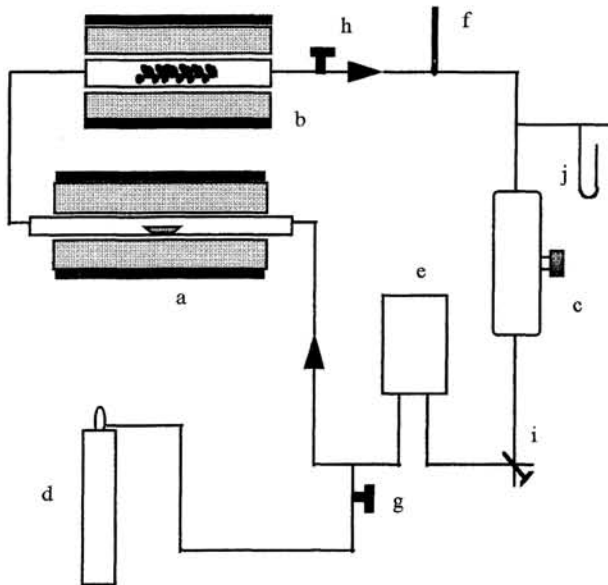


Fig. 3. Esquema del sistema de análisis usado con el dispositivo B. a: Horno. b: Horno de CuO. c: Depósito tomamuestras. d: Bala de O₂. e: Compresor de membrana. f: Termómetro. g, h, i: Válvulas de regulación de gas. j: Manómetro.

obtenida por diferencia entre el CO₂ total producido y el correspondiente a los carbonatos. Como el contenido de estos últimos en las muestras estudiadas era muy bajo, en la mayor parte de los casos esta corrección no introducía variaciones significativas en los resultados.

2.4. Condiciones experimentales

Las arcillas fueron tratadas en el dispositivo A a cuatro temperaturas distintas: 300, 350, 400 y 450 °C. Los experimentos se realizaron a una presión parcial de O₂ de 0.21 atm, con una velocidad de giro del horno rotatorio de 30 r.p.m. y un caudal de gas de 28 l/h. Previamente se había comprobado que en estas condiciones las etapas de transferencia de materia en la fase gas y en el sólido no eran controlantes de la velocidad global del proceso. (13)

Asimismo, para confirmar los resultados obtenidos mediante el dispositivo A, se llevaron a cabo en el montaje B varios ensayos con las arcillas 1, 2 y 6 a distintas temperaturas. Se utilizó un caudal de 450 l/h y una velocidad de giro del horno rotatorio de 60 rpm. La arcilla nº 1 se trató a 300, 350 y 400 °C, la nº 2 a 350 °C y la nº 6 a 300 y 400 °C.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos mediante el dispositivo A se han representado en las figuras 4 a 13. En estas gráficas aparece el grado de conversión (materia orgánica oxidada / materia orgánica inicialmente presente, expresada como carbono elemental), en función del tiempo de reacción a las cuatro temperaturas ensayadas: 300, 350, 400 y 450 °C.

Las figuras 4 a 13 ponen de manifiesto que, mediante el tratamiento térmico, a las temperaturas de trabajo ensayadas se alcanzan grados de conversión elevados en la mayoría de los casos. Como era de esperar, se consigue eliminar mayor cantidad de materia orgánica y de forma más rápida cuanto mayor es la

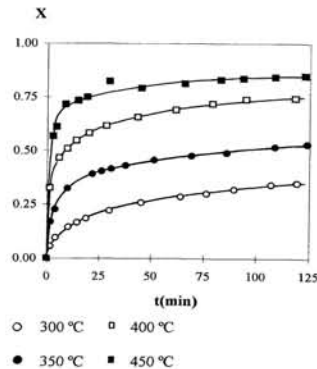


Fig. 4. Variación del grado de conversión, X, con el tiempo de reacción a 300, 500, 400 y 450 °C para la arcilla 1.

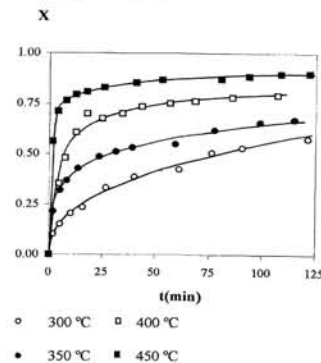


Fig. 5. Variación del grado de conversión, X, con el tiempo de reacción a 300, 500, 400 y 450 °C para la arcilla 2.

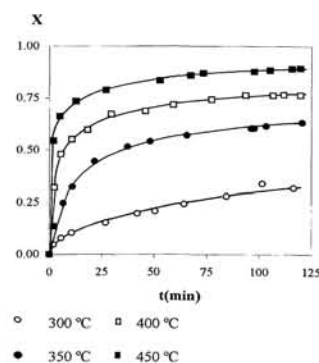


Fig. 6. Variación del grado de conversión, X, con el tiempo de reacción a 300, 500, 400 y 450 °C para la arcilla 3.

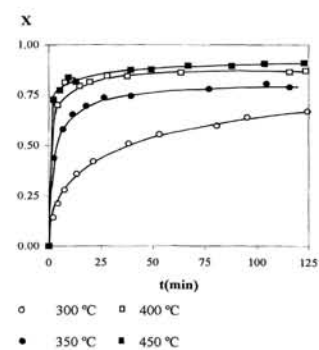


Fig. 7. Variación del grado de conversión, X, con el tiempo de reacción a 300, 500, 400 y 450 °C para la arcilla 4.

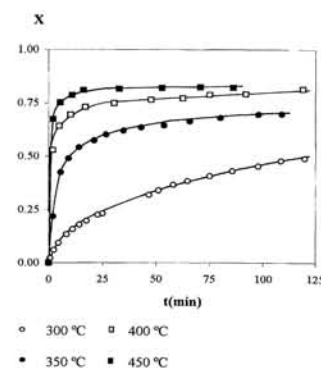


Fig. 8. Variación del grado de conversión, X, con el tiempo de reacción a 300, 500, 400 y 450 °C para la arcilla 5.

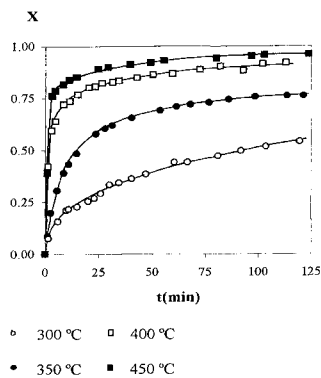


Fig. 9. Variación del grado de conversión, X, con el tiempo de reacción a 300, 500, 400 y 450 °C para la arcilla 6.

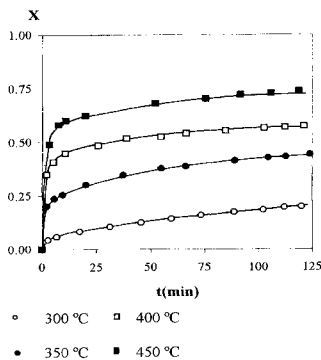


Fig. 10. Variación del grado de conversión, X, con el tiempo de reacción a 300, 500, 400 y 450 °C para la arcilla 7.

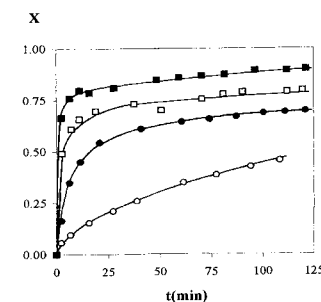


Fig. 11. Variación del grado de conversión, X, con el tiempo de reacción a 300, 500, 400 y 450 °C para la arcilla 8.

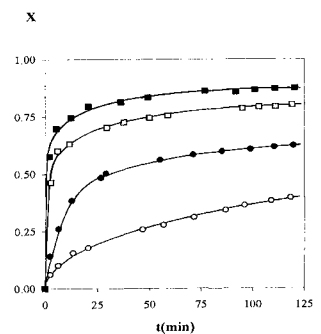


Fig. 12. Variación del grado de conversión, X, con el tiempo de reacción a 300, 500, 400 y 450 °C para la arcilla 9.

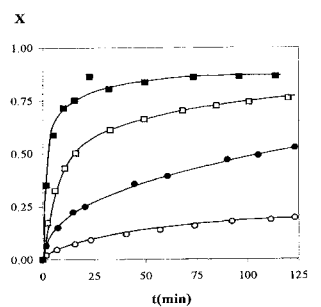


Fig. 13. Variación del grado de conversión, X, con el tiempo de reacción a 300, 500, 400 y 450 °C para la arcilla 10.

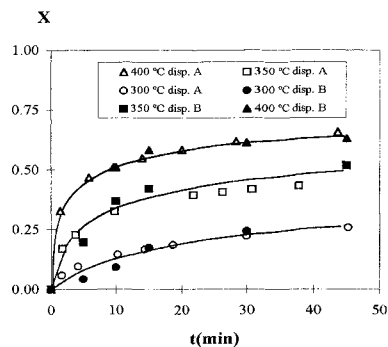


Fig. 14. Comparación de los valores obtenidos con los dos dispositivos para la arcilla 1.

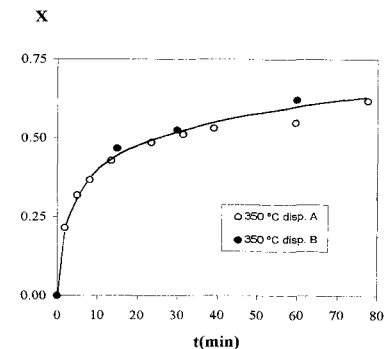


Fig. 15. Comparación de los valores obtenidos con los dos dispositivos para la arcilla 2.

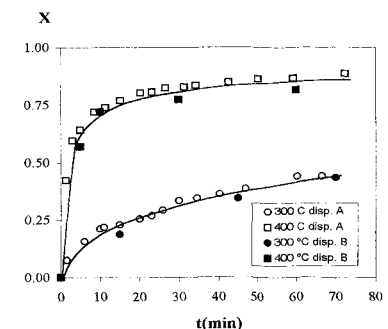


Fig. 16. Comparación de los valores obtenidos con los dos dispositivos para la arcilla 6.

temperatura. En ningún caso se alcanza la conversión total y, en las muestras utilizadas, siempre queda una porción de materia orgánica que en las condiciones de trabajo ensayadas no se oxida.

Por otra parte, el comportamiento de las arcillas estudiadas difiere considerablemente de unas a otras. A una temperatura de 300 °C, las muestras 1, 3, 7, 9 y 10 alcanzan un grado de conversión en torno al 25%, mientras que las restantes arcillas llegan a valores del 50% en estas mismas condiciones. Estas variaciones de comportamiento podrían obedecer a diferencias composicionales entre la materia orgánica presente en las arcillas, lo cual es posible en polímeros complejos como los considerados (11), o bien a diferentes modalidades de agregación de la materia orgánica y mineral, cuyo esclarecimiento excede los límites del presente trabajo. Por todo ello, con los datos de que se dispone, no es posible obtener conclusiones generales de naturaleza cuantitativa sobre los resultados del tratamiento a una temperatura dada.

En las figuras 14 a 16 se han representado los resultados obtenidos mediante el dispositivo B, en la forma grado de conversión frente al tiempo, junto a los obtenidos mediante el dispositivo A, para las arcillas 1, 2 y 6.

En estas figuras puede apreciarse una buena concordancia entre los resultados obtenidos por ambos procedimientos, lo que parece confirmar la validez de los mismos.

4. CONCLUSIONES

De los resultados experimentales obtenidos puede concluirse que, a las temperaturas ensayadas (300-450 °C) y con una presión parcial de O₂ de 0.21 atm, es posible la eliminación de una importante proporción de materia orgánica en las arcillas estudiadas (procedentes de la zona minera de Teruel). Dicha eliminación puede efectuarse en breves periodos de tiempo.

Por otra parte, dado que no se superan los 450 °C, no parece que este tratamiento vaya

a afectar negativamente a las principales propiedades de interés tecnológico de las arcillas, ya que a estas temperaturas no se produce la deshidroxilación de los minerales arcillosos.

Así pues, los resultados obtenidos en este trabajo permiten pensar que, en principio, sería posible poner a punto un proceso industrial mediante el cual, por calefacción a baja temperatura (350-450 °C), en presencia de una atmósfera oxidante (aire), podría eliminarse una parte importante de la materia orgánica presente en las arcillas.

Este método permitiría el aprovechamiento en los procesos de cocción rápida de algunas materias primas que actualmente no pueden utilizarse con esta finalidad por presentar contenidos de carbono orgánico superiores a las especificaciones que se exigen en estos momentos. ◆

BIBLIOGRAFÍA

1. R. E. Grim. "Clay Mineralogy", pp 7-8, Mc Graw-Hill, Second Edition, NY (EE.UU) 1968.
2. F. Negre, A. Barba, J. L. Amorós y A. Escardino. "Oxidation of Black Core During the Firing of Ceramic Ware - 2. Process kinetics". Br. Ceram. Trans. J. 91, 5-11, (1992).
3. A. Barba, F. Negre, M. J. Orts y A. Escardino. "Oxidation of Black Core During the Firing of Ceramic Ware - 3. Influence of the Thickness of the Piece and the Composition of the Black Core". Br. Ceram. Trans. J. 91, 36-40, (1992).
4. A. de Pretis, D. Minichelli, "Characterization scheme for clays minerals used in the ceramic tile industry", pp 385-390. The Clay Mineral Society, Indiana (EE. UU), 1987.
5. H. A. Osman, S. H Ehmke. "Core Burnout in Brick Making". Am. Ceram. Soc. Bull., 49, 193-200, (1970).
6. R Sladek. "The fast firing process in the ceramic industry". Intercceram 35, (4), 26-30, (1986).
7. P. B. Weisz, R.D. Goodwin. "Combustion of carbonaceous deposits within porous ca".
8. P. S. Nicholson, W. A. Ross. "Kinetics of Oxidation of Natural Organic Material in Clays". J. Amer. Ceram. Soc. 53, 154-158, (1970).
9. O. S. Ozgen, B. Rand. " Kinetics of Oxidation of the Graphite Phase in Alumina/Graphite Materials. I. Effect of Temperature and Initial Pore Structure at a Fixed Graphite Content". Br. Ceram. Trans. J. 84, 70-76, (1985).
10. R. C. Mackenzie. "Soil Organic Mater", pp 687-698 en "Differential Thermal Analysis" vol. 1, Academic Press, London an NY, 1970.
11. J. Debras-Guédon. "Les matières organiques associées aux argiles". Bull. Soc. Fr. Ceram. 82, 73-102, (1969).
12. J. Bastida, J. Besteiro, M. Signes, J. de la Torre, A. Lopez, "Materias primas para silicoaluminos en la provincia de Teruel. I Introducción. Formaciones portadoras.", Bol. Soc. Esp. Ceram Vidrio 33, [2], 87-98, (1994).
13. J. de la Torre, M. T. Lores, J. Bastida, J. B. Montón. "Oxidation of organic matter in powdered clays at temperatures lower than dehydroxylation temperature of clay minerals". Br. Ceram. Trans 95, [5], 194-198, (1995).
14. F. García, J. Bastida, J. de la Torre, V. Esteve, M. T. Lores, F. J. Serrano. "Plasticidad y características composicionales de arcillas industriales de la zona minera de Teruel (España)." Bol. Soc. Esp. Mineralogía 19, 101-117, (1996).
15. F.I. Pettijohn. "Sedimentary rocks", pp 628, Harper&Row, New York (EE.UU). 1975.

Recibido: 27-11-96

Aceptado: 19-5-97

