

CARACTERIZACIÓN DE LAS ETAPAS DE COCCIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS $MgO-CaZrO_3-Ca_2SiO_4$ OBTENIDOS A PARTIR DE DOLOMITAS BONAERENSES

A. E. Lavat, M.C. Grasselli, E. Giuliadori Lovecchio

Dpto. Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires, ARGENTINA.

E-mail: alavat@fio.unicen.edu.ar

RESUMEN

Actualmente la industria del cemento utiliza como fuente de energía residuos tales como caucho o materia orgánica, que se incorporan al crudo para obtener el clínquer. Estos combustibles alternativos poseen contaminantes que exigen el uso de materiales refractarios que sean capaces de resistir el ataque de agentes cada vez más corrosivos, especialmente en la zona de clínquerización del horno. En los últimos años se han desarrollado materiales económicos que cumplen con este requisito, a partir de mezclas de circón y dolomitas de alta pureza, provenientes de yacimientos ubicados en regiones de España y México. Estos mostraron elevada refractariedad, buenas propiedades mecánicas y capacidad de resistir el ataque químico.

Es de interés aumentar la explotación de las dolomitas de Argentina, cuyos principales yacimientos se encuentran en el Partido de Olavarría, en el centro de la Provincia de Buenos Aires. En trabajos previos, éstas se han empleado como materia prima probando que son aptas para sintetizar cementos refractarios con fase espinela generada in-situ y materiales compuestos $MgO-CaZrO_3$.

En este trabajo se presentan estudios realizados a fin de determinar la factibilidad de utilizar dolomitas bonaerenses en la preparación de $MgO-CaZrO_3-Ca_2SiO_4$ y establecer las condiciones de síntesis más adecuadas. Los materiales se prepararon por reacción en fase sólida a alta temperatura, con moliendas intermedias, partiendo de una mezcla reactiva de circón calidad industrial y dolomita local, con un 78% p/p de este último mineral. Se aplicaron en forma complementaria las técnicas de DRX y FTIR para realizar la caracterización mineralógica de las materias primas y el seguimiento de los cambios termoquímicos y estructurales que tienen lugar durante el proceso de cocción. La metodología empleada permitió identificar fases con distinto grado de cristalinidad, establecer la evolución con la temperatura y las transformaciones estructurales que tienen lugar. El material logrado a 1350 °C está constituido principalmente por $CaZrO_3$ (CZ), Ca_2SiO_4 (CS) y MgO (M); estimándose una proporción de 47, 20 y 16 %, respectivamente. Estos resultados constituyen un punto de partida importante para encarar futuros estudios relacionados con estos refractarios en Argentina, ya que la producción de clínquer nacional es muy importante.

Tópico 4: Materiales Cerámicos

Palabras Clave: Material refractario, Dolomitas bonaerenses, Magnesia-circonato cálcico-silicato cálcico.

1. INTRODUCCIÓN

Los hornos rotatorios empleados en la industria del cemento se encuentran expuestos al continuo ataque por álcalis. Los ladrillos de $\text{MgO-MgAl}_2\text{O}_4$ utilizados actualmente en dichos hornos muestran un inadecuado desempeño debido a su baja resistencia a la corrosión y su facilidad para desarrollar puntos de ataque. Se ha encontrado que la corrosión ocurre mediante el mecanismo de difusión molecular de la fase líquida del clinker a través del borde de grano y de poros abiertos del material refractario [1].

Los materiales compuestos $\text{MgO-CaZrO}_3\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ se presentan como una buena alternativa para reemplazarlos, por su elevada refractariedad, excelente resistencia al ataque por óxidos alcalino y alcalino térreos y sus excelentes propiedades mecánicas. Las fases líquidas del clinker reaccionan con estos refractarios y se enriquecen en circonio por disolución del circonato cálcico. La presencia de Zr^{+4} aumenta la viscosidad del líquido y dificulta la difusión de la fase líquida, aumentando la resistencia a la corrosión de estos materiales [1].

Asimismo, la preparación de estos materiales con poros interconectados y tamaño de poro controlado en el rango de los micrómetros, permite producir filtros para fluidos y pueden ser utilizados como componente en estructuras de bajo peso, aislantes para altas temperaturas y soportes de membranas [2].

Por otra parte la incorporación de materiales libres de cromo, como estos en los hornos de clinquerización, ha sido de gran importancia debido a consideraciones medioambientales como la legislación al respecto [3]. Otra característica importante relacionada con estos materiales, es que pueden ser sintetizados a partir de materias primas naturales de bajo costo como la dolomita y el circón.

La República Argentina posee explotaciones importantes de dolomita, ubicadas en el Partido de Olavarría, en el centro de la Provincia de Buenos Aires. Por esta razón, en trabajos previos se determinó la factibilidad de utilizar estas dolomitas en la preparación de cementos refractarios de Alta Alúmina con fase espinela generada in situ [4, 5] y de materiales compuestos $\text{CaZrO}_3\text{-MgO}$ [6].

En este trabajo se presentan estudios preliminares realizados a fin de establecer las condiciones más adecuadas de síntesis de un material refractario constituido principalmente por CaZrO_3 , MgO y polimorfos de Ca_2SiO_4 , utilizando como materias primas dolomitas bonaerenses y circón de calidad industrial. Se aplican en forma complementaria las técnicas de DRX y FTIR para realizar el seguimiento de los cambios termoquímicos y estructurales que tienen lugar durante el proceso de cocción.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Caracterización de materias primas

Las materias primas utilizadas fueron: circón de calidad industrial disponible en el laboratorio (Kreutzonit) y dolomita provista por la empresa Polysan S. A. (Polysan M. R., Sierras Bayas, Bs. As., Argentina). Ambos minerales fueron caracterizados desde el punto de vista químico, granulométrico y mineralógico.

La composición química se determinó por la técnica de fluorescencia de rayos X dispersiva en longitud de onda, empleando como método de preparación de muestra la fusión automática con tetraborato de litio como fundente y utilizando materiales de referencia certificados para su calibración y validación.

La distribución granulométrica fue obtenida por el método de difracción láser, en suspensiones húmedas con alcohol isopropílico, utilizando un granulómetro Malvern Mastersizer-S. El área superficial se determinó por el método de BET mediante la técnica de adsorción de N_2 a 77 K, utilizando un analizador de área superficial y tamaño de poros Quantachrome Nova 1200e.

Las muestras policristalinas finamente pulverizadas, se caracterizaron mineralógicamente por difracción de rayos X y espectroscopia vibracional FTIR.

Se utilizó un difractómetro Philips PW 3710 con ánodo de Cu y monocromador de grafito. La identificación de las fases presentes se llevó a cabo por comparación de los correspondientes diagramas de polvo con los patrones de difracción de la base de datos mantenida por el JCPDF e información bibliográfica [7, 8]. En la Tabla 1 se indican las fichas PDF utilizadas para cada mineral bajo estudio, junto a la fórmula, al nombre, al símbolo y a las reflexiones principales que se emplearon en este trabajo.

Los espectros FTIR se midieron con un equipo Magna 550, Nicolet, con óptica de CsI, aplicando la técnica de "pellets" de KBr. La interpretación de los espectros se realizó sobre la base de datos publicados [7, 9-17].

Tabla 1. N° Ficha PDF, reflexión principal, fórmula, nombre y símbolo para cada mineral investigado.

PDF N°	Fórmula, nombre	Símbolo	d / Å
36-0426	CaMg(CO ₃) ₂ , dolomita	D	2,8880
05-0586	CaCO ₃ , calcita	C	3,0350
33-1161	SiO ₂ , cuarzo	Q	3,3420
06-0266	ZrSiO ₄ , circón	ZS	3,3020
04-0829	MgO, periclusa	M	2,1060
35-0790	CaZrO ₃ , circonato de calcio	CZ	2,8340
42-1164	ZrO ₂ , circonia tetragonal	Z, t-ZrO ₂	2,9950
44-1481	Ca(OH) ₂ , portlandita	CH	2,6270
31-0298	Ca ₂ SiO ₄ , silicato de calcio	CS	2,7960
35-0591	Ca ₃ Mg(SiO ₄) ₂ , silicato de calcio y magnesio	CMS	2,6865
26-0341	ZrO ₂ (ss), solución sólida de circonia	Z*	2,9610
41-0185	Mg ₂ Zr ₅ O ₁₂ , óxido de circonio y magnesio	MZO	1,7850
21-1152	MgAl ₂ O ₄ , espinela	E	2,4370

2.2 Preparación y caracterización de muestras

Teniendo en cuenta el diagrama de fases del sistema cuaternario MgO-CaO-ZrO₂-SiO₂ [8] y la composición química de las materias primas empleadas (Tabla 2), se preparó una mezcla circón/dolomita 78 % p/p de D, utilizando la fracción ≤ 125 μm de este mineral, obtenida por tamización.

De manera análoga a trabajos previos, la preparación se homogeneizó en seco y se sometió al tratamiento convencional de reacción en fase sólida a altas temperaturas, con moliendas intermedias. El calentamiento se realizó en horno mufla en atmósfera de aire [4-6].

Las muestras se mantuvieron durante 1 h en las temperaturas intermedias y varias horas en la máxima, de manera tal favorecer la sinterización. A fin de establecer los cambios de fases durante la cocción, así como la temperatura óptima de obtención del material buscado, se extrajeron muestras a distintas temperaturas de cocción. Las mismas se caracterizaron mineralógicamente utilizando la misma metodología que se describió para las materias primas.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Materias primas

Los resultados obtenidos por DRX y FTIR para las materias primas se muestran en la Figura 1 (a) y (b) respectivamente. Del análisis de los difractogramas se desprende que la dolomita se encuentra

acompañada por calcita y cuarzo como componentes minoritarios. En el caso de circón se aprecia la presencia de $ZrSiO_4$, como mineral único. La presencia de Q en la dolomita es acorde con el contenido de sílice determinado por el análisis químico (Tabla 2). El tamaño medio de partícula de la dolomita es $24,27 \mu m$ y la superficie específica $2,4 m^2/g$. Para el circón los valores son $1,61 \mu m$ y $11.1 m^2/g$, respectivamente

Tabla 2. Composición Química de las Materias Primas.

Especie	Contenido % en peso	
	Circón	Dolomita
SiO ₂	33-34	6,56
ZrO ₂	64-65,5	-
Al ₂ O ₃	-	1,47
Fe ₂ O ₃	<0,10	1,63
TiO ₂	<0,15	0,11
P ₂ O ₅	-	0,03
MnO	-	0,08
CaO	-	29,60
MgO	-	17,83
Na ₂ O	-	<0.01
K ₂ O	-	0,43
SO ₃	-	<0.01
PPC a 1000°C	-	42,07

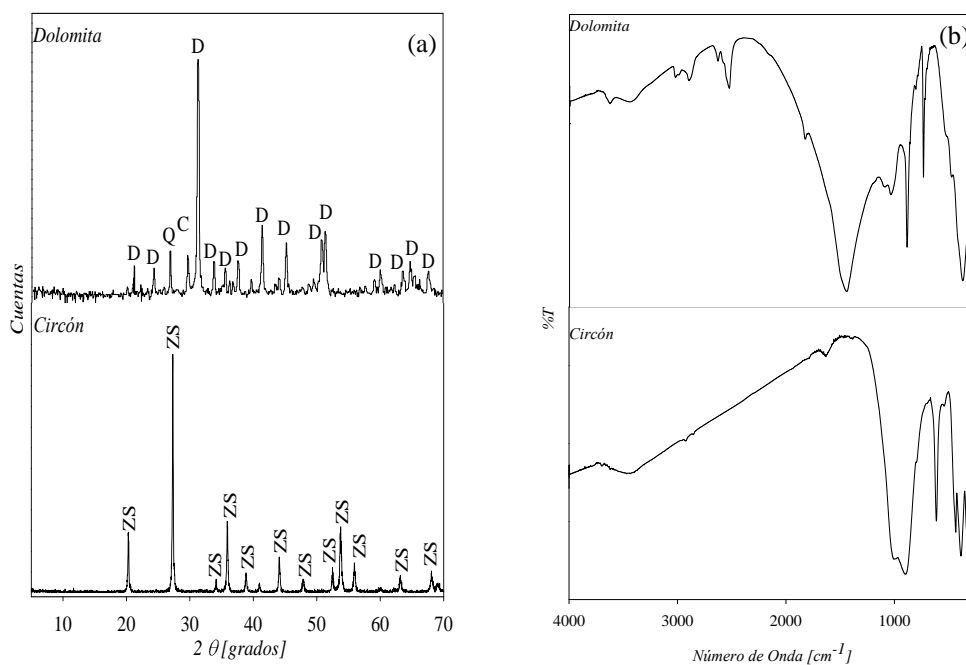


Figura 1. Caracterización mineralógica de materias primas (a) DRX (b) FTIR.

En la Figura 1 (b) pueden verse los espectros FTIR de ambas materias primas. La dolomita presenta la totalidad de las bandas correspondientes a este mineral, entre las que se destacan las diagnósticas en 1443, 882 y 728 cm^{-1} pertenecientes al anión CO_3^{2-} [7]. Las bandas de la calcita no se distinguen porque se encuentran a frecuencias semejantes a las de dolomita (1428, 878 y 714 cm^{-1}) y son tapadas por las de este mineral que es mayoritario. Sin embargo el cuarzo, a pesar de ser minoritario se detecta principalmente a través de las bandas de los grupos SiO_4 que se ubican en 1144 y 1085 cm^{-1} [7].

En el espectro FTIR del circón se observan bandas relacionadas con los grupos SiO_4 y ZrO_8 que constituyen su estructura [9-11]. Se destacan las vibraciones diagnósticas correspondientes a: estiramientos antisimétricos de los tetraedros SiO_4 (1005 y 900 cm^{-1}); estiramientos ligados a los grupos ZrO_8 (613, cm^{-1}); deformaciones angulares y vibraciones rotacionales asociadas a los tetraedros SiO_4 (435 y 387 cm^{-1} , respectivamente). Las bandas centradas en 3400 y 1630 cm^{-1} se atribuyen al agua adsorbida y se asignan a los estiramientos O-H y las deformaciones H-O-H, respectivamente [12].

3.2 Evolución de las fases con la temperatura

Las muestras extraídas a las distintas temperaturas se caracterizaron mineralógicamente empleando la metodología indicada.

En la Figura 2 se muestran los difractogramas y espectros FTIR obtenidos para aquellas temperaturas de calentamiento que resultaron representativas en lo que respecta a las fases presentes y sus transformaciones.

El análisis de los difractogramas permitió representar las intensidades de la reflexión principal de cada componente detectado (Tabla 1), en función de la temperatura (Fig. 3).

Sobre esta base se estimó la evolución de cada fase durante la cocción.

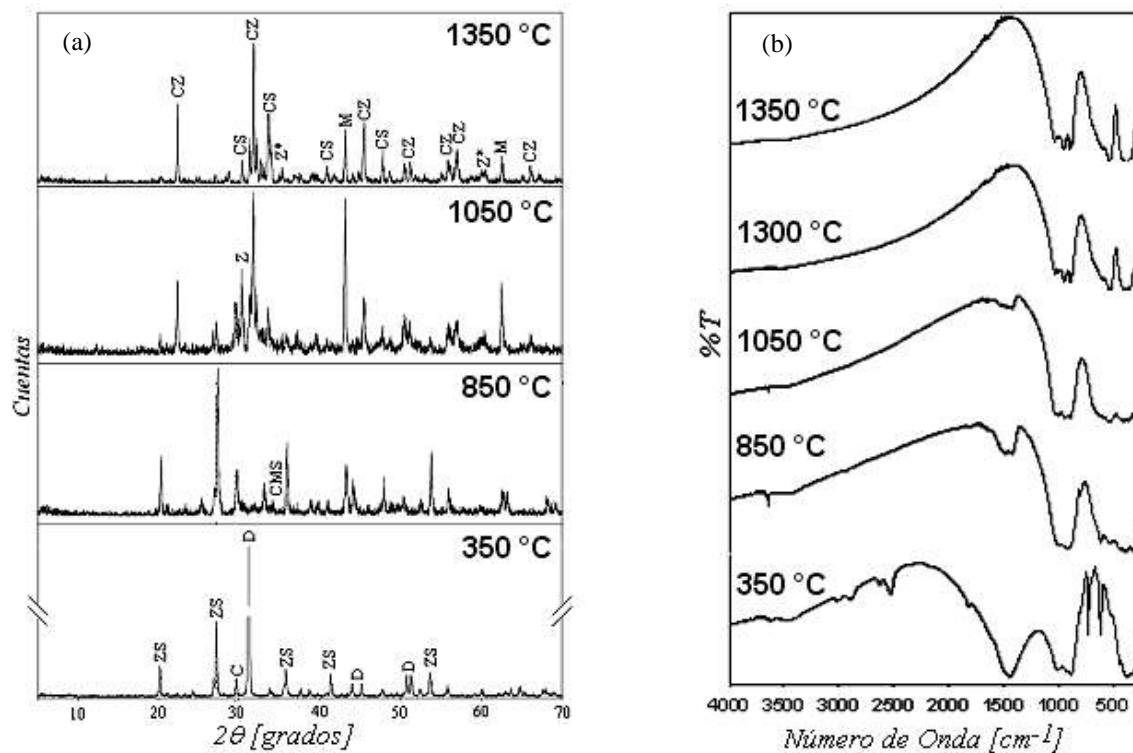


Figura 2. Caracterización de fases a distintas temperaturas de cocción. (a) DRX (b) FTIR.

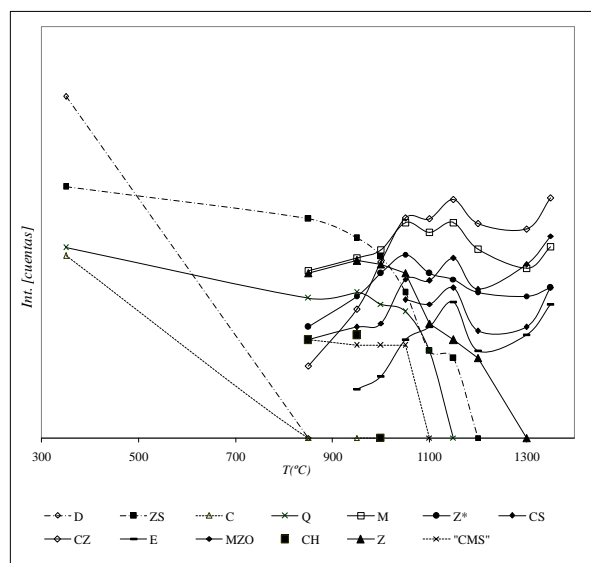


Figura 3. Evolución de las fases con la temperatura, obtenida por DRX.

3.2.1 Difracción de rayos X

Los resultados DRX (Fig. 2 (a) y Fig 3) indican que:

A 350 °C aparecen sólo las reflexiones correspondientes a los minerales presentes en las materias primas (D, C, Q y ZS), indicando que aún no se han producido reacciones.

A 850 °C dejan de observarse dolomita y calcita, pero aún persisten circón y cuarzo. Se han formado $ZrO_2(ss)$, Z, M, CH, CZ CS y CMS. El polimorfo de circonia obtenido es t- ZrO_2 , que es estable a esta temperatura [2]. La fase M se forma como resultado de la descomposición térmica de la dolomita, en tanto que el óxido de calcio, generado simultáneamente, se encuentra en parte bajo la forma de portlandita, debido a su facilidad para reaccionar con la humedad de la atmósfera [4]. Mientras que el CaO restante y parte del MgO reaccionan con ZS y Q, rindiendo a esta temperatura, CZ, CS y CMS [2].

A partir de 950 °C se detecta la presencia de $MgAl_2O_4$, cuya formación se explica por reacción entre MgO y la alúmina (Al_2O_3) que acompaña a la dolomita como impureza (Tabla 2).

A 1050 °C se forma $Mg_2Zr_5O_{12}$ y CZ pasa a ser la fase mayoritaria. La portlandita, el cuarzo y el circón dejan de observarse a 1000, 1150 y 1200 °C, respectivamente. La fase t- ZrO_2 disminuye hasta desaparecer a 1300 °C.

$Ca_3Mg(SiO_4)_2$ persiste hasta 1050 °C, descomponiéndose a temperaturas mayores para dar lugar a la formación de Ca_2SiO_4 , que es la fase más estable de acuerdo a la proporción de materias primas empleada [2]. Esta reacción requiere CaO para producirse, lo que hace sospechar que aún no ha reaccionado todo el $Ca(OH)_2$, aunque sus reflexiones DRX no se observan porque se superponen con las de los otros componentes, especialmente CS.

A 1350 °C el material está constituido por CZ, CS, M, $ZrO_2(ss)$, MZO y E. $CaZrO_3$, Ca_2SiO_4 y MgO son las fases mayoritarias, estimándose, a través de las áreas de las reflexiones principales de los distintos componentes [18], una proporción aproximada de 47, 20 y 16 %, respectivamente.

3.2.1 Espectros FTIR

Los espectros FTIR (Fig. 2 (b)) brindan información complementaria de utilidad para una mejor definición de la composición de fases a las distintas temperaturas.

A 850 °C se observan las bandas ubicadas en 1443 y 882 cm^{-1} debidas al ion $\text{CO}_3^{=}$, propias de la dolomita [7] y desaparecen totalmente a 1300 °C. Esto permite precisar la temperatura a la que finaliza la descomposición de D, que no se pudo asegurar por DRX.

A partir de 750 °C se puede constatar la presencia de CH a través de la absorción en 3643 cm^{-1} , característica de las vibraciones Ca-OH. Ésta se hace cada vez más débil a medida que la temperatura asciende, observándose hasta 1200 °C. Esto permite justificar la reacción de descomposición de CMS, de acuerdo a lo discutido al analizar los resultados DRX.

CaZrO_3 es un compuesto altamente iónico que posee estructura perovskita ortorrómbica. Sin embargo posee modos de vibración activos en IR, similares a los de la perovskita cúbica. Las bandas ubicadas en 550 y 400 cm^{-1} , son diagnóstica de este material y se asignan a los estiramientos Zr-O y Ca-O, respectivamente [12-15]. Ellas se detectan a partir de 850 °C y su definición mejora con el aumento de la temperatura, haciéndose máxima a 1350 °C.

Las fases Z y CZ absorben en la misma región por las características de sus enlaces y coordinación. Sin embargo teniendo en cuenta las vibraciones de Z, ubicadas en 574 y 490 cm^{-1} , se distingue la presencia de circonia hasta 1300 °C.

Las absorciones ubicadas en el intervalo 910-880 cm^{-1} y en 980 cm^{-1} corresponden respectivamente, a los estiramientos: simétrico Si-O y asimétrico Si-O-Si, característicos de la fase CS [16, 17]. Estas bandas se observan a partir de los 850 °C y adquieren mayor definición con el aumento de la temperatura.

MgO se observa a partir de 1200 °C, como un hombro a 671 cm^{-1} , que se asigna a los estiramientos Mg-O [13, 19].

Las bandas observadas a 1400 °C, centradas en 3400, 1630 y 1575 cm^{-1} se atribuyen al agua adsorbida sobre CZ. De la misma manera que para la circonia, se asignan a las vibraciones: O-H, H-O-H y M-OH, respectivamente [14].

Teniendo en cuenta estos resultados junto a los obtenidos por DRX, se seleccionó la temperatura de 1350 °C como óptima.

4. CONCLUSIONES

Las dolomitas de Olavarría poseen características mineralógicas, químicas, granulométricas y superficie específica, que las hacen aptas para la fabricación del material refractario $\text{MgO-CaZrO}_3\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$, por reacción en fase sólida con circón a altas temperaturas.

La combinación de las técnicas DRX y FTIR permitió estudiar en forma completa la evolución y transformación de las fases durante la cocción. Se pudo estimar que la temperatura óptima para la preparación del material sería 1350 °C.

El material logrado está constituido principalmente por CaZrO_3 , Ca_2SiO_4 y MgO; estimándose una proporción de 47, 20 y 16 %, respectivamente. Los principales coproductos obtenidos son $\text{ZrO}_2(\text{ss})$, $\text{Mg}_2\text{Zr}_5\text{O}_{12}$ y MgAl_2O_4 .

Estos resultados constituyen un punto de partida importante para encarar futuros estudios relacionados con estos materiales en Argentina, ya que la producción de clínquer nacional es muy importante.

REFERENCIAS

1. J. L. Rodríguez-Galicia, A. H. de Aza, J. C. Rendón-Ángeles, P. Pena, "The mechanism of corrosion of MgO-CaZrO_3 -calcium silicate materials by cement clinker"; Journal of the European Ceramic Society, Vol. 27 (2007), p. 79-89.
2. J. L. Rodríguez, A. H. De Aza, P. Pena, J. Campo, P. Convert, X. Turrillas, "Study of Zircon-Dolomite monitored by neutron thermodiffraction" Journal of Solid State Chemistry, Vol. 166 (2002), p. 426-433.

3. J. E. Contreras, G. A. Castillo, E. A. Rodríguez, T.K. Das, A.M. Guzmán, "Microstructure and properties of hercynite-magnesia-calcium zirconate refractory mixtures"; *Materials Characterization*, Vol. 54 (2005), p. 354-359.
4. A. E. Lavat, M. C. Grasselli, "Phase evolution during preparation of spinel-containing refractory cements from argentine dolomite"; *Advances in Technology of Materials and Materials Processing Journal (ATM)*, Vol. 9 N° 1 (2007), p. 103-108.
5. A. E. Lavat, M.C. Grasselli, E. Giuliadori Lovecchio, "Effect of alpha and gamma polymorphs of alumina on the preparation of MgAl₂O₄ spinel-containing refractory cements"; *Ceramics International*, Vol. 36 (2010), p. 15-21.
6. A. E. Lavat, M. C. Grasselli, E. Giuliadori Lovecchio, "Caracterización de las etapas de cocción de materiales compuestos MgO-CaZrO₃ utilizando dolomitas bonaerenses"; *Anales SAM/CONAMET*, 2009, p. 1433-1438.
7. M. J. Wilson, "A handbook of determinative methods in clay mineralogy", 1987, Blackie & Son Ltd.
8. J. L. Rodriguez-Galicia, B. Fernández-Arguijo, J. C. Rendón-Ángeles, P. Pena, J. F. Valle-Fuentes y J. López-Cuevas, "Reaction sintering of Mexican dolomite"; *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, Vol. 44 N°4 (2005), p. 245-250.
9. E. Ozel, S. Turan, "Production of coloured zircon pigments from zircon"; *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 27 (2007), p. 1751-1757.
10. M. Popa, M. Kakihana, M. Yoshimura, J.M. Calderón-Moreno; "Zircon formation from amorphous powder and melt in the silica-rich region of the alumina-silica-zirconia system"; *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 352 (2006), p. 5663-5669.
11. P. Dawson, M. M. Hargreave y G. R. Wilkinson, "The vibrational spectrum of zircon (ZrSiO₄)"; *Journal of Physics C Solid State Physics*, Vol. 4 (1971), p. 240-256.
12. D. A. Neumayer and E. Cartier, "Materials characterization of ZrO₂-SiO₂ and HfO₂-SiO₂ binary oxides deposited by chemical solution deposition"; *Journal of Applied Physics*, Vol 90 N° 4 (2001), p. 1801-1808.
13. S.D. Ross, "Inorganic infrared and raman spectra"; 1972, McGraw-Hill.
14. C.S. Prasanth, H. Padma Kumar, R. Pazhani, S. Solomon, JK. Thomas, "Synthesis, characterization and microwave dielectric properties of nanocrystalline CaZrO₃ ceramics"; *Journal of Alloys and Compounds* Vol. 464 (2008), p.306-309.
15. V. M. Orera, C. Pecharron, J. I. Peña, R. I. Merino and C. J. Serna, "Vibrational spectroscopy of CaZrO₃ single crystals"; *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 10 (1998), p. 7501-7510.
16. Z. Gou, J. Chang, W. Zhai, "Preparation and characterization of novel bioactive dicalcium silicate ceramics"; *Journal of the European Ceramic Society* Vol.25 (2005), p. 1507-1514.
17. F. Farcas, P. Touzé, "La spectrométrie infrarouge á transformée de Fourier (IRFT) Une méthode interessante pour la caracterisation des ciments", *Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, Vol. 230 (2001), p.77-88.
18. D. Domanski, G. Urretavizcaya, F. J. Castro, F. C. Gennari, "Mechanochemical synthesis of magnesium aluminate spinel powder at room temperature"; *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 87 No. 11 (2004), p. 2020-2024.
19. R. K. Singh and K. S. Upadhyaya, "Crystal dynamics of magnesium oxide"; *Physical Review B*, Vol. 6 N° 4 (1972) 1589-1596.