

Estudio de la reacción de cloración del mineral muscovita con Cl_2 y CaCl_2

Study on the chlorination reaction of muscovite ore with Cl_2 and CaCl_2

Barbosa L.¹

Ojeda M.¹

González J.^{1,2}

¹Instituto de Investigaciones en Tecnología Química, INTEQUI-CONICET-UNSL, Almirante Brown 1455, D5700, Argentina.

²Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (FCEN), UNCuyo, Padre Jorge Contreras 1300, M5502JMA, Argentina.



RESUMEN

En la búsqueda de técnicas alternativas para la producción de cloruro de potasio (KCl), se evaluaron cloraciones del mineral muscovita con cloro gaseoso (Cl_2) y cloruro de calcio (CaCl_2) mediante estudios termodinámicos y experimentales. Las composiciones de equilibrio de estos sistemas de reacción se calcularon utilizando el método de minimización de energía libre mediante el software HSC en el rango de temperatura entre 25 y 1000 °C. A partir de estos datos, se realizaron cloraciones pirometalúrgicas isotérmicas de la muscovita con Cl_2 y CaCl_2 en atmósferas de cloro/nitrógeno y nitrógeno, respectivamente. Los reactivos y los residuos de estas calcinaciones se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX) y fluorescencia de rayos X (FRX). La cloración con CaCl_2 y bajo condiciones de temperatura y tiempo de reacción específicos fue posible la obtención de los productos: KCl, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ y Al_2SiO_5 , lo cual concordó con el estudio termodinámico realizado. Por otro lado, las fases presentes en el residuo post cloración con Cl_2 no coincidieron con las predicciones termodinámicas. Se alcanzaron conversiones del K_2O presente en la muscovita a KCl superiores al 90 % utilizando CaCl_2 y de hasta un 50 % usando Cl_2 .

Palabras Clave: muscovita, extracción, potasio, cloro, cloruro de calcio, pirometalurgia.

ABSTRACT

In the search for alternative techniques for the production of potassium chloride (KCl), chlorination roastings of the muscovite mineral were evaluated with chlorine (Cl_2) and calcium chloride (CaCl_2) by thermodynamic and experimental studies. The equilibrium compositions of these reaction systems were calculated using the free energy minimization method and the HSC software in the temperature range between 25 and 1000 °C. Upon attainment of these data, isothermal pyrometallurgical chlorination roastings of muscovite with either Cl_2 or CaCl_2 were carried out in chlorine/nitrogen or nitrogen atmospheres, respectively. The reagents and residues of these calcinations were characterized by X-ray diffraction (XRD) and X-ray fluorescence (XRF). The chlorination with CaCl_2 under specific conditions of

temperature and reaction lead to the products: KCl , $CaAl_2Si_2O_8$ and Al_2SiO_5 , which agreed with the thermodynamic findings. On the other hand, the phases present in the residue after chlorination with Cl_2 did not matched the thermodynamic predictions. Conversions degrees of K_2O present in muscovite to KCl over 90% were achieved using $CaCl_2$ and up to 50% using Cl_2 .

Keywords: muscovite, extraction, potassium, chlorine, calcium chloride, pyrometallurgy.

INTRODUCCIÓN

El mantenimiento de un suministro adecuado de potasio (K) en el suelo es esencial para mantener la producción mundial de alimentos. La FAO proyecta que la demanda mundial de fertilizantes de potasio crecerá un 2,6% de 2014 a 2018 [1] siendo el KCl el de mayor comercialización. Las reservas minerales de potasio se encuentran en formas de cloruros (silvita), sulfatos (kainita y carnalita) y roca dura (feldespatos potásicos y micas). En Argentina, se han encontrado yacimientos de silvita, feldespatos potásicos y micas. En este contexto, la explotación y el procesamiento de estos minerales para su posterior transformación a KCl es clave para el futuro de la economía del país. Por lo cual, esta investigación se basa en el diseño de técnicas alternativas para la obtención de KCl a partir de la mica -muscovita- utilizando procesos pirometalúrgicos de cloración. Para este fin, se evaluaron las reacciones entre la muscovita y dos tipos de agentes clorantes - Cl_2 y $CaCl_2$ - a fin de comparar sus eficiencias en la extracción de K como KCl mediante estudios termodinámicos y experimentales.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales

El mineral muscovita utilizado en esta investigación es proveniente de una pegmatita de la provincia de San Luis, Argentina. La muestra del mineral fue molida en un molino de anillos durante 10 minutos. El análisis por DRX indicó que la muestra está constituida únicamente por el mineral muscovita-2\ITM\RG#1 ($KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$) (JCPDS 01-089-8918). Para las cloraciones con $CaCl_2$, la muestra se mezcló vía mecanoquímica con cloruro de calcio dihidratado (99%, Mallinckrodt Chemical Works) en una relación $CaCl_2$ /muscovita de

1:2 p/p. Posteriormente, esta mezcla se secó a 200 °C durante 30 min y fue colocada en un desecador. Los gases utilizados en experimentos de cloración fueron cloro (99.50%, Cofil-Argentina) y nitrógeno (99.99%, Air Liquid-Argentina).

Equipo

Los ensayos isotérmicos de cloración se llevaron a cabo en un tubo horizontal de alúmina (reactor) calefaccionado por un horno eléctrico con controlador de temperatura. El rango de temperatura T analizado en este estudio fue 700-1000 °C con una velocidad de calentamiento de 10°C/min. La muestra alojada en un crisol de alúmina sinterizada, se colocó en el interior del tubo de alúmina por varios periodos de tiempo t (10, 30, 60, 120 y 180 min). La masa de la muestra antes y después de cada experimento se determinó utilizando una balanza analítica (Mettler Toledo AE 240) con una precisión de 0,0001g.

Procedimiento

1. **Cloración con Cl_2** Se cargó el crisol con aproximadamente 500 mg de muscovita y se registró esta masa como m^i . Se encendió el horno y alcanzada la temperatura de trabajo, se deslizó el crisol con la muestra al centro del reactor. Luego, se cerró el circuito con una junta que conecta el reactor con los gases de entrada. Posteriormente, se ingresó N_2 (50 ml/min) manteniéndose la muestra en atmósfera de N_2 por 15 min. Transcurrido este periodo, se ingresó Cl_2 (50 ml/min) para generar una atmósfera N_2/Cl_2 (50/50 v/v). Finalizado el tiempo de reacción t , se cerró el ingreso de Cl_2 y el reactor se mantuvo en corriente de N_2 para purgar el sistema durante 15 min. Seguidamente, se extrajo la muestra del reactor, se dejó enfriar dentro de un desecador y se determinó su masa (m^f). El sólido post cloración se analizó por DRX y después, se lavó con agua destilada a 70 °C bajo agitación magnética durante 1 h y se filtró. El residuo de filtración se secó a 70 °C y el residuo seco obtenido se pesó para determinar el porcentaje de los componentes insolubles; finalmente, se analizó por FRX para obtener el porcentaje de K_2O residual.

2. **Cloración con $CaCl_2$** Se cargó el crisol con 750 mg de la mezcla $CaCl_2$ /muscovita (250 mg de $CaCl_2$ y 500 mg de muscovita) (m^i). Posteriormente, se siguió el mismo procedimiento descrito para la cloración con Cl_2 pero en esta oportunidad se utilizó una atmósfera

de N_2 (50 ml/min) y a las temperaturas y tiempos de reacción correspondientes. Finalmente, se obtuvo el valor de (m') y el porcentaje de K_2O residual.

Para los dos tipos de cloración, la conversión de la reacción se determinó mediante la siguiente ecuación:

$$(mK20i - mK20f) / mK20i * 100 \quad (1)$$

donde

$mK20i$

es la masa inicial de K_2O , que se obtiene en función del porcentaje de K_2O en la muscovita y

$mK20f$

la masa final de K_2O , calculada a partir del porcentaje de K_2O residual presente en el residuo de cloración.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Análisis termodinámico. Los cálculos termodinámicos para la reacción de cloración del mineral $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$ con Cl_2 y $CaCl_2$ se realizaron en el rango de temperatura entre 25 y 1000 °C. Para iniciar el cálculo se consideró 1 mol de $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$ y 1 mol de agente clorante y se determinó la composición de equilibrio para los sistemas K-Al-Si-O-H-Cl y K-Al-Si-O-H-Ca-Cl en función de la temperatura usando el software HSC Chemistry 5.1 [2] (Figura 1).

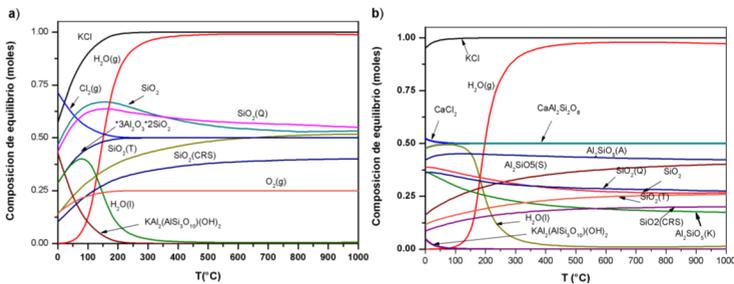
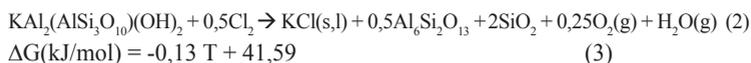


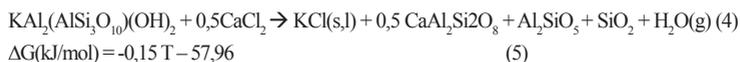
Figura 1. Composición de equilibrio del sistema **a)** sistema K-Al-Si-O-H-Cl y **b)** sistema K-Al-Si-O-H-Ca-Cl.

De acuerdo con estos resultados (Figura 1a), la formación de KCl a partir de la cloración de muscovita con Cl_2 , es factible en todo el rango de temperatura estudiado y la cantidad máxima de equilibrio es de 1 mol. También se encuentran favorecidas distintas fases de SiO_2 , tales como cristobalita (CRS), cuarzo (Q) y tridimita (T), alcanzando valores máximos de 0,401; 0,55 y 0,518, respectivamente, a 1000 °C. Asimismo, la presencia de la especie $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (mullita) está favorecida en todo el rango de temperatura, alcanzando la composición máxima a partir de los 161 °C. La formación de las fases $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ y $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ se debe a la deshidroxilación de la muscovita [3]. La predominancia $\text{O}_2(\text{g})$ se debe a la reacción de cloración del K [4]. La reacción consume 0,5 mol de Cl_2 y 1 mol de $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$. A partir de estos datos, se propuso la siguiente estequiometría:



Asimismo, se determinó la ecuación de la energía libre en función de la temperatura (ecuación 3)[2]. La misma indica que la reacción ocurre a partir de los 319 °C. Para 800, 900 y 1000 °C (temperaturas investigadas en las cloraciones isotérmicas) los valores son: -62,41; -75,41 y -88,41 kJ/mol.

Por otro lado, la Figura 1b muestra que la reacción de cloración del K con CaCl_2 está favorecida en todo el rango de temperatura investigado. La cantidad máxima de KCl producido es de 1 mol. La especie $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (anortita) se mantiene estable en todo el rango de temperatura. También se encuentran favorecidas distintas fases de SiO_2 ; la fase de sílice y cuarzo se convierten en tridimita y cristobalita a medida que aumenta la temperatura. Además, se encuentran en equilibrio distintas fases de Al_2SiO_5 tales como andalucita (A), cianita (C) y sillimanita (S), siendo ésta última la que prevalece a altas temperaturas. La reacción consume 0,5 moles de CaCl_2 . Considerando estos datos, se pudo deducir la estequiometría de la reacción en estudio:



En este caso, se determinó también la funcionalidad de la energía

libre con la temperatura (ecuación 5)[2]. Al sustituir los valores de temperaturas de 700, 800, 900 °C (rango estudiado para las cloraciones isotérmicas) en la ecuación (5) se obtienen los siguientes valores de ΔG : -162,96; -177,96 y -192,96 kJ/mol.

Cloraciones isotérmicas de muscovita

Para la cloración con Cl_2 , la conversión fue directamente proporcional al tiempo de reacción. Es decir, el aumento del tiempo de reacción favoreció la conversión. Asimismo, a un tiempo dado, la conversión mejoró debido al incremento de la temperatura, alcanzándose un 50,30 % de conversión en 1000 °C y 60 min (Figura 2a). Por otro lado, utilizando CaCl_2 se obtuvieron conversiones notablemente superiores, lográndose un 99,90 % de conversión a 900 °C y 60 min (Figura 2b). Cabe destacar que, la temperatura de fusión del CaCl_2 es 775 °C, por lo que las cloraciones a 800 y 900 °C son reacciones del tipo sólido-líquido. Es decir, que se esperan conversiones elevadas; de acuerdo a Jena et al. la reacción entre un silicato mineral y una sal usada como aditivo se completará cuando la sal esté en estado líquido [5].

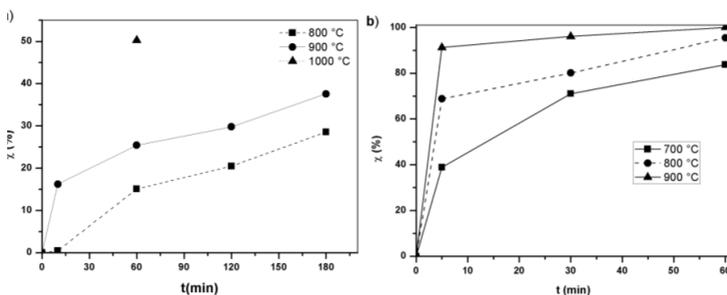


Figura 2. Porcentajes de conversión obtenidos con a) Cl_2 , y b) CaCl_2 .

El sólido post calcinación con CaCl_2 a 900 °C durante 60 min fue analizado por DRX. Este estudio permitió identificar la presencia de las fases cianita, anortita, KCl y muscovita (Figura 3a), lo cual concordó parcialmente con los cálculos termodinámicos (Ecuación 3) ya que no fue posible detectar el óxido de silicio, por lo cual se sugiere que posiblemente esta especie esté presente en su fase amorfa. Este tipo cloración se atribuye a un proceso de sustitución entre los iones K^+ y Ca^{2+} , donde los iones Cl^- poseen un rol importante [6 y 7]. Cabe

destacar que para el sistema $\text{CaCl}_2\text{-KCl}$, la fase líquida aparece por debajo de $700\text{ }^\circ\text{C}$, por lo que pueden ocurrir pérdidas del KCl debido a evaporación [8]. Por lo tanto, este tipo de cloración es conveniente realizarlas en sistemas cerrados y/o con tiempos de reacción no superior a los 30 min para evitar que el KCl volatilice y poder maximizar su recuperación mediante lixiviación con agua destilada.

Por otro lado, en las cloraciones con Cl_2 se observó, como tendencia general, la disminución de las intensidades correspondientes a los picos principales de la muscovita (Figura 3b). Este resultado no coincidió con el estudio termodinámico, ya que según el mismo se esperaba la formación de mullita y óxido de silicio (Ecuación 2). Este fenómeno puede atribuirse a la necesidad de utilizar tiempo de reacción más prolongados o bien a que estas fase están en forma amorfa.

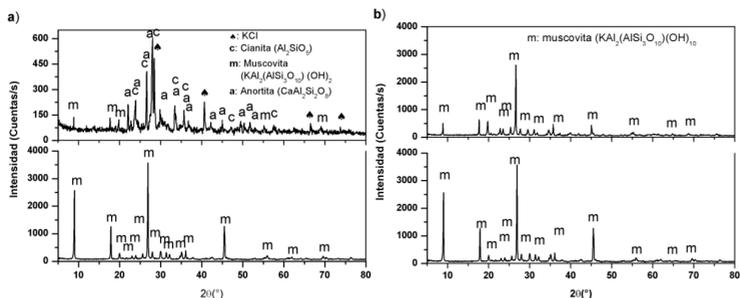


Figura 3. Análisis por DRX de los sólidos post calcinación con a) CaCl_2 ($900\text{ }^\circ\text{C}$ y 30 min); y b) Cl_2 ($900\text{ }^\circ\text{C}$ y 180 min.)

CONCLUSIONES

Los ensayos isotérmicos de cloración demostraron termodinámica y experimentalmente que es posible extraer el potasio del mineral muscovita utilizando CaCl_2 como agente clorante. Desde el punto de aplicación tecnológica, la condición que permitió la separación óptima del KCl del residuo de cloración como producto soluble ocurrió mediante la reacción de la muscovita con CaCl_2 a $900\text{ }^\circ\text{C}$ durante 30 min en atmósfera de nitrógeno. Asimismo, la anortita y la cyanita se obtienen como subproductos de reacción no solubles.

REFERENCIAS

1. Food and Agriculture Organization of the United Nations.

- “World fertilizer trends and outlook to 2018”. Job number I4324. 12-13. 2015.
2. HSC Chemistry for Windows, Version 5.1, Outokumpu Research, Finland 2002.
 3. S. Guggenheim, Y.-H. Chang, A.F. Koster van Groos. “Muscovite dehydroxylation: High-temperature studies”. *American Mineralogist*. 72, 537-550. 1987.
 4. P. K. Jena and E. A. Brocchi. “Metal extraction through chlorine metallurgy”. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. 16, 211-237. 1997.
 5. S.K. Jena, N. Dhawan, D.S. Rao, P.K. Misra, B.K. Mishra, B. Das. “Studies on extraction of potassium values from nepheline syenite”. *International Journal of Mineral Processing*. 133, 13–22. 2014.
 6. E. Aitta, M. Leskela, L. Lajunen, K. Jyrkas and E. Seppala. “Thermal Treatment of phlogopite and muscovite with calcium and magnesium compounds”. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 36, 169-177. 1986.
 7. J. Song, X. Wang, S. Xiao, W. Liu. “Study on extracting potassium from potassium feldspar with molten salt leaching method”. *Advanced Materials Research*. 524-527 1078-1081. 2012.
 8. R. P. Clark and F. W. Reinhardt. “Phase diagrams for the binary systems CaCl_2 -KCl and CaCl_2 - CaCrO_4 ”. *Thermochimica Acta*. 12, 309-314. 1975.