

**RECICLADO DE REFRACTARIOS DE ARCILLA Y MEJORAMIENTO DE SUS
PROPIEDADES A PARTIR DE LA FORMACIÓN DE FASES CRISTALINAS**

Santiago Reyes Chinchilla y Darwing Stiven Ortega Herrera

Libro de monografía presentado como requisito para optar al título de Ingeniero Metalúrgico

Director de Proyecto

Isaías Andrés Rentería Rincón

Magister en Ingeniería Metalúrgica

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Físicoquímicas

Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales

Ingeniería Metalúrgica

Bucaramanga

2025

Dedicatoria

Dedico este trabajo a mis padres, Claudia Patricia Chinchilla y José Fernando Reyes, quienes han sido el pilar fundamental de mi vida. Gracias por su amor, esfuerzo y apoyo incondicional en cada etapa de mi formación ayudándome en cada uno de los baches en mi vida, gracias por enseñarme a ser una buena persona, buen profesional e hijo, les agradezco también haberme dado esta oportunidad de estudio de avance personal y profesional.

A mi hermano, Mario Fernando Reyes, por ser mi compañero en esta aventura que se llama vida por sus palabras de aliento en los momentos difíciles por sus buenos consejos y deseos, le agradezco también estar presente siempre que lo necesito y espero que siempre lo este, le agradezco haberme dado muchas palabras de ánimo durante este transcurso de tiempo y apoyarme con mis locuras.

Y a mi novia, Silvia Alejandra Rivera, por tu paciencia, amor y motivación, gracias por darme alegría día tras día y que esta alegría se transformara en esto que llevamos construyendo. Tu compañía ha sido esencial para alcanzar este logro gracias por haberme apoyado en toda cuestión que yo llegara a necesitar, gracias por hacerme darme cuenta de muchas cosas y de ponerme más activo con los temas estudiantiles.

A mis compañeros, con quienes recorrí este camino universitario de formación y aprendizaje continuo, en especial a Darwing Stiven Ortega ese compañero con el que viví casi todo en la carrera y que una vez que nos conocimos de ahí empezó esta amistad en la cual se formó también esta monografía.

Santiago Reyes Chinchilla

Dedicatoria

Este logro lo dedico principalmente al cielo, en memoria de Eugenia Ardila Muñoz, mi nona, quien junto a Dios ha sido la luz que guía y cuida cada uno de mis pasos hacia el éxito, fortaleciéndome día a día con sabiduría, resiliencia y salud.

A mis padres, Alberto Pinilla Estevez y Yamile Ortega Ardila, quienes son testigos principales de este logro. Gracias por su amor, sacrificio y apoyo incondicional, tanto en la alegría como en la tristeza, en la salud y la enfermedad, pero sobre todo en aquellos días en los que me sentí perdido.

A mis hermanos, Camilo Alberto Pinilla Ortega y Laura Melissa Pinilla Ortega, quienes siempre confiaron en mí desde que decidí ingresar a esta institución. Con su consejo y paciencia, me han guiado a través de este triunfo.

A mi querida amiga Ashley Michell Buitrago Oviedo, quien ha estado a mi lado durante más de 10 años, acompañándome en mis derrotas y victorias, y dándome su apoyo constante. A Santiago Reyes Chinchilla quién conocí después de pandemia y me ayudó en diversos retos estudiantiles, siempre es y será un gran amigo. A Silvia Juliana Almeyda Blanco, quién fue pilar importante en mi vida hace más de 9 años y, por último, a mis amigos de Villa Margarita que lo son todo para mí.

A mis compañeros y profesores, por el respeto brindado y el conocimiento compartido, el cual me ha inspirado a seguir aprendiendo y mejorar como persona.

Y, por último, a mi pareja “piojito”, quien estuvo a mi lado desde el primer día, motivándome con su amor y cariño. Gracias por hacerme sentir más orgulloso de poder llevar el título de Ingeniero Metalúrgico.

Darwing Stiven Ortega Herrera

Agradecimientos

Queremos expresar nuestro más sincero agradecimiento a la Universidad Industrial de Santander por brindarnos la oportunidad de formar parte de su comunidad académica, y por ofrecer los recursos y el apoyo necesario para llevar a cabo este proyecto de grado.

Nuestro más profundo agradecimiento al Profesor Isaías Andrés Rentería Rincón, por su tiempo, paciencia y dedicación a lo largo de todo este proceso. Gracias por su valiosa orientación, por brindarnos su conocimiento y por estar siempre dispuesto a ayudarnos a superar los retos que surgieron en el camino. Su apoyo fue fundamental para culminar este logro.

Agradecemos infinitamente a Dios por darnos la fortaleza, sabiduría y paciencia necesarias para lograr este objetivo. Su guía fue nuestra inspiración en cada paso de este proceso.

Finalmente, queremos expresar nuestro más sincero agradecimiento a nuestras familias. Gracias por su amor incondicional, apoyo constante y por ser nuestro pilar en cada momento de esta travesía. Su presencia y ánimo fueron decisivos para llegar hasta aquí

Índice

Introducción.....	11
1. Objetivos.....	13
1.1. Objetivo General	13
1.2. Objetivos Específicos.....	13
2. Revisión Bibliográfica	14
2.1. Refractarios de arcilla.....	14
2.1.1. Mullita.....	14
2.1.2. Cristobalita.....	15
2.1.3. Sílice amorfa	16
2.2. Residuos refractarios y recuperación.....	18
2.2.1. Ataque por óxidos fundentes	19
2.2.2. Ataque por escoria	20
2.3. Formación de fases cristalinas y aditivos.	21
2.3.1. Pentóxidos.....	22
2.3.2. Oxido de molibdeno.....	24
2.3.3. Óxido de cobre.....	24
2.3.4. Dióxido de Manganeso	25
2.3.5. Bauxita	26
3. Propuesta de Reciclaje	28
3.1. Clasificación de residuos refractarios	28
3.1.1. Procesos de beneficio.....	28
3.1.2. Adición de aditivos	28
3.1.3. Sinterización	28

3.1.4.	Clasificación de residuos refractarios	29
3.1.5.	Conminución.....	29
3.1.6.	Separación magnética	29
3.1.7.	Flotación	30
3.2.	Conformado, adición mineralizadores.....	31
3.2.1.	Pentóxidos (V_2O_5 , Nb_2O_5).....	31
3.2.2.	Óxido de cobre.....	31
3.2.3.	Bauxita	32
3.3.	Sinterización	32
3.4.	Caracterización.....	32
3.4.1.	Determinación de fases cristalinas y microestructura.....	32
3.4.2.	Determinación de propiedades físicas	33
3.4.3.	Determinación de las propiedades mecánicas.....	33
3.4.4.	Estimación de la Refratariedad	33
4.	Conclusiones.....	35
	Referencias Bibliográficas	36

Lista de tablas

Tabla 1 Componentes presentes en los residuos refractarios de acuerdo con los diferentes
mecanismos de deterioro más importantes. 21

Lista de figuras

Figura 1 Metodología propuesta para la recuperación de residuos refractarios de la industria metalurgia y otras industrias. 33

Resumen

Título: Reciclado de refractarios de arcilla y mejoramiento de sus propiedades a partir de la formación de fases cristalinas

Autores: Santiago Reyes Chinchilla, Darwing Stiven Ortega Herrera.

Palabras clave: Mineralizadores, mullita, sílice amorfa, refractarios de arcilla, residuos refractarios.

Descripción:

Las propiedades de los refractarios de arcilla dependen en gran medida de la cantidad y distribución de fases como mullita y sílice amorfa. Este trabajo revisa la bibliografía sobre las diferentes fases en los refractarios de arcilla, los componentes de los residuos refractarios de diversas industrias y los efectos de aditivos mineralizadores en la formación de mullita partiendo de la fase silíceo amorfa. La revisión bibliográfica evidenció que la mayoría de los estudios se centran en la formación de mullita a partir de arcillas o sus óxidos precursores (Al_2O_3 y SiO_2). Se revisó el efecto de varios aditivos en la termodinámica y cinética de la formación de mullita, identificándose que los pentóxidos (V_2O_5 , Nb_2O_5) modifican significativamente la temperatura de formación de la mullita, aunque podrían tener un efecto fundente que compromete su refractariedad mientras que aditivos como el óxido de cobre favorecen la formación de mullita sin afectar notablemente su refractariedad y mejoran sus propiedades mecánicas. Por otro lado, aditivos como la bauxita aumentan la porosidad y mejoran la refractariedad, lo cual podría ser útil en aplicaciones aislantes de alta temperatura. Finalmente, se propone un método para recuperar residuos refractarios de arcilla que podría eliminar impurezas, favorecer la formación de mullita y mejorar propiedades a partir de la incorporación de estos aditivos. La adición de estos compuestos en la recuperación de residuos representa una potencialidad poco explorada.

* Trabajo de grado

**Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Ingeniería Metalúrgica. Director: Isaías Andrés Rentería Rincón. Magister en ingeniería de materiales

Abstract

Title: Recycling of clay refractories and improvement of their properties from the formation of crystalline phases.

Authors: Santiago Reyes Chinchilla, Darwing Stiven Ortega Herrera.

Key words: Mineralizers, mullite, amorphous silica, fireclay refractories, refractory waste.

Description:

The properties of clay refractories depend largely on the amount and distribution of phases such as mullite and amorphous silica. This paper reviews the literature on the different phases in clay refractories, the components of refractory wastes from various industries and the effects of mineralizing additives on the formation of mullite from the amorphous silica phase. From the literature review, it was found that most studies focus on mullite formation from clays or their precursor oxides (Al_2O_3 and SiO_2). The effect of various additives on the thermodynamics and kinetics of mullite formation was reviewed, identifying that pentoxides (V_2O_5 , Nb_2O_5) significantly modify the mullite formation temperature although they could have a fluxing effect that compromises its refractoriness while additives such as copper oxide favor mullite formation without notably affecting its refractoriness and improve its mechanical properties. On the other hand, additives such as bauxite increase porosity and improve refractoriness, which could be useful in high temperature insulating applications. Finally, a method is proposed to recover refractory clay wastes that could eliminate impurities, favor the formation of mullite and improve properties from the incorporation of these additives. The addition of these compounds in waste recovery represents an unexplored potential.

* Degree work

** Faculty of Physicochemical Engineering. School of Metallurgical Engineering and Materials Science. Metallurgical Engineering. Director: Isaías Andrés Rentería Rincón. Magister in Materials Engineering

Introducción

Los refractarios de arcilla son ampliamente utilizados en aplicaciones de alta temperatura, como en las industrias metalúrgica y cerámica, debido a su bajo costo y su versatilidad para diferentes aplicaciones (Cameron, 1987). Estos materiales están compuestos principalmente por sílice (SiO_2) y entre 25% y 45% de alúmina (Al_2O_3), además de otros óxidos que pueden modificar sus propiedades, como la resistencia a la corrosión y la conductividad térmica (Dana et al., 2014).

La utilización de estos refractarios genera grandes cantidades de residuos industriales, cuya reutilización presenta retos debido a la posible contaminación por escorias. A pesar de ello, estos residuos pueden ser reutilizados, por ejemplo, en la fabricación de chamota para nuevos ladrillos, en mezclas de mortero y en polvos aislantes (Leoben, 2015). No obstante, una opción aún poco explorada es la incorporación de aditivos cerámicos a los residuos refractarios para mejorar la cristalización. Los refractarios de arcilla contienen típicamente una fase amorfa silíceas, que es metaestable y puede contribuir a la formación de mullita mediante un adecuado control de los tiempos y temperaturas de sinterización, además de la adición de cantidades adecuadas de estos aditivos. Estas fases son fundamentales para mejorar propiedades como la refractariedad y las propiedades físicas y mecánicas.

Aditivos como V_2O_5 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 (Bruhns & Fischer, 2001; Kong, Gan, et al., 2003; Salomão et al., 2022), CuO (Kong, Ma, et al., 2003), MoO_3 (Zhu et al., 2017), MnO_2 (X. Chen et al., 2017) y bauxita (Chatterjee & Panti, 1965) promueven la cristalización de la fase amorfa. No obstante, su aplicación en el reciclaje de residuos refractarios ha sido poco investigada. Esta monografía revisa algunos aditivos que fomentan la cristalización en refractarios de arcilla y sus efectos en la refractariedad y propiedades físicas y mecánicas de estos materiales. También se

analizan los algunos componentes de los residuos refractarios que dificultan su disposición y reutilización en diferentes industrias, proponiendo un proceso de reciclaje que mejora su desempeño en altas temperaturas.

1. Objetivos

1.1. Objetivo General

Realizar una revisión bibliográfica que permita proponer un proceso de reciclado para recuperar y mejorar las propiedades de los residuos refractarios de arcilla mediante la formación de fases cristalinas refractarias.

1.2. Objetivos Específicos

Identificar a partir de revisión bibliográfica las fases presentes en los refractarios de arcilla usados en diferentes aplicaciones bajo las condiciones de producción convencionales.

Determinar los parámetros termodinámicos y cinéticos más favorables para la formación de las fases cristalinas que mejoren las propiedades de los refractarios de arcilla.

Proponer un proceso de reciclaje de residuos refractarios de arcilla que permita la formación de fases para el mejoramiento de sus propiedades

2. Revisión Bibliográfica

2.1. Refractarios de arcilla

Los refractarios de arcilla son materiales ampliamente utilizados en aplicaciones de alta temperatura, como por ejemplo en la industria metalúrgica, la fabricación de vidrio, la cerámica, y la producción de cemento. Estos materiales se distinguen por su gran versatilidad, evidenciada en su amplio rango de refractariedad, que los hace adecuados para diversas aplicaciones, desde las menos exigentes hasta las de mayor temperatura. Las materias primas usadas para su producción son arcillas refractarias naturales constituidas principalmente por aluminosilicatos que están en un rango de composición de entre 25 a 45% Al_2O_3 en el sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (Ruh, 1991).

Durante la fabricación de refractarios, las arcillas se mezclan con un aglomerante, típicamente agua, que les proporciona la plasticidad necesaria para el conformado. Posteriormente, se secan y se calientan a temperaturas superiores a los 1000°C para conferirles sus propiedades finales. Durante este proceso térmico, las arcillas experimentan transformaciones que resultan en la formación de diferentes fases que determinan en gran medida las propiedades del refractario. Tras el proceso de cocción, los ladrillos refractarios están constituidos por mullita, cristobalita, cuarzo residual y una cantidad variable de sílice amorfa:

2.1.1. Mullita

La mullita es una fase cristalina estable en el sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ bajo condiciones normales de presión atmosférica (Davis & Pask, 1971). Su composición química oscila entre $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ y $2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SiO}_2$, y cristaliza en un sistema ortorrómbico. Generalmente, se presenta en forma de cristales alargados con forma de aguja, aunque esta morfología puede variar si se sintetiza en ausencia de una fase líquida. En la naturaleza, es extremadamente rara, siendo la Isla de Mull, en Escocia, uno

de los pocos lugares donde se encuentra de forma significativa (Davis & Pask, 1971).

Desde un punto de vista químico, la mullita pertenece a una solución sólida cuya fórmula general es $Al_{4+2x}Si_{2-2x}O_{10-x}$, donde el parámetro x varía entre aproximadamente 0,2 y 0,9, lo que equivale a un contenido de Al_2O_3 entre el 55 % y el 90 % en términos molares (Schneider et al., 2008). Su estructura cristalina está estrechamente relacionada con la de la sillimanita, caracterizándose por cadenas rígidas de octaedros de AlO_6 alineadas con el eje c . Estas cadenas están conectadas por cadenas de tetraedros $(Al,Si)O_4$, cuya rigidez depende de la orientación de los enlaces Al-O en los diferentes ejes cristalográficos (Schneider et al., 2008).

La mullita es una de las fases más deseadas en los refractarios de arcilla debido a sus propiedades. Este material posee baja densidad, alta resistencia mecánica, estabilidad térmica, baja expansión térmica y excelente comportamiento frente a choques térmicos (R. Roy et al., 2022). Además, es altamente resistente a ambientes químicos severos y presenta una baja permeabilidad a gases, lo que la convierte en un material esencial para condiciones extremas de operación.

2.1.2. Cristobalita

Es una fase cristalina de la sílice (SiO_2) estable a altas temperaturas. Se caracteriza por una estructura cristalina cúbica a temperatura ambiente, conocida como β -cristobalita, aunque puede transformarse en una fase tetragonal (α -cristobalita) al enfriarse por debajo de aproximadamente 270 °C, acompañado de un cambio volumétrico significativo (Pluth et al., 1985; Withers et al., 1989). Su composición química es idéntica a la de otros polimorfos de sílice, pero su estructura distintiva influye en las propiedades térmicas y mecánicas del refractario. La cristobalita puede mejorar la resistencia a choques térmicos, aunque también puede inducir fragilidad debido a su expansión térmica anisotrópica y los cambios de fase (Dana et al., 2014).

2.1.3. *Sílice amorfa*

La fase vítrea silícea es una fase amorfa que se forma en los refractarios de arcilla debido a la descomposición térmica de fases cristalinas como el cuarzo durante el procesamiento a altas temperaturas (Gualtieri & Bertolani, 1992). Actúa como una matriz que rodea los granos cristalinos, ocupando los espacios intergranulares. Su presencia influye en la refractariedad del material, ya que, a temperaturas elevadas, la fase vítrea puede volverse más fluida y reducir la capacidad del refractario para mantener su forma y rigidez dependiendo de su composición (Sarna Satyendra Kumar, 2015). Esta disminución de la refractariedad está relacionada con la viscosidad de la fase vítrea, que afecta la estabilidad térmica y mecánica del material. Sin embargo, debido a su naturaleza amorfa, la fase vítrea no presenta la misma resistencia a la fusión que las fases cristalinas, como la mullita, lo que limita su contribución a la resistencia térmica del refractario en condiciones extremas de temperatura (Chaudhuri & Datta, 1996).

Para comprender el proceso térmico que experimentan las arcillas durante la sinterización, se describe la transformación térmica de la caolinita, un componente típico y de proporción significativa en las arcillas refractarias, la caolinita sigue una secuencia de descomposición térmica bien definida: (1) deshidratación a meta caolinita alrededor de 500°C una fase amorfa metaestable, (2) cristalización de espinela de Al-Si ($\text{Al}_8\text{Si}_4\text{O}_{20}$) cerca de 980°C, (3) formación de mullita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) a 1150°C, y finalmente (4) formación de cristobalita a 1250°C (Chaudhuri, 1977).

Inicialmente, la caolinita pierde su agua estructural de manera endotérmica alrededor de los 500°C. Esta deshidratación da lugar a la formación de meta caolinita, que conserva una estructura parcialmente cristalina y amorfa. Alrededor de los 980°C, se observa la formación de “espinela de Al-Si”, que es una estructura intermedia que guarda similitudes cristalográficas con las espinelas (Chaudhuri, 1977) y se origina parcialmente de la fase amorfa enriquecida en sílice, combinada con

el aluminio disponible de la meta caolinita. La formación de la espinela ocurre de manera concurrente con otros procesos cristalinos, como la cristalización de alúmina- γ , una fase alotrópica del óxido de aluminio que forma típicamente como un producto intermedio durante la descomposición térmica de compuestos de aluminio hidratados (Yalamaç et al., 2014).

A medida que la temperatura aumenta, en torno a los 1150°C, la formación de mullita es promovida por la interacción de los átomos de aluminio y silicio liberados de la caolinita y meta caolinita. La mullita se forma a partir de la espinela de Al-Si, formada previamente, ya que los elementos químicos involucrados en la espinela favorecen la nucleación de la mullita a medida que la temperatura continúa aumentando.

A temperaturas elevadas, se genera una fase sílice amorfa debido a que la formación de fases cristalinas termodinámicamente estables, como la cristobalita, es limitada por la lentitud de su cinética de cristalización (Dana et al., 2014; Sarna Satyendra Kumar, 2015) En los procesos industriales de producción de refractarios, los tiempos de sostenimiento típicos y las altas tasas de enfriamiento no permiten el desarrollo completo de estas fases cristalinas.

Según análisis microestructurales, los refractarios de arcilla cocida pueden contener hasta un 50% de fase amorfa, además de cristales de cristobalita y mullita (Dana et al., 2014). Este porcentaje de sílice amorfa incrementa con temperaturas de cocción más altas y una mayor concentración de óxidos fundentes, como Fe_2O_3 , CaO , MgO , K_2O y Na_2O . Sin embargo, en ladrillos con 40% de Al_2O_3 fabricados a partir de materias primas con bajo contenido de fundentes, la fase vítrea puede reducirse al 20%, mientras que la mullita alcanza un 55% y la cristobalita un 20-25% (Sengupta, 2020).

El desempeño termo mecánico del refractario depende significativamente de estas fases y de su proporción relativa. La mullita, por sus propiedades térmicas y mecánicas, aporta estabilidad y

resistencia, mientras que la fase amorfa, al contener óxidos fundentes disueltos, reduce la refractariedad. Esta fase comienza a fundirse alrededor de los 1000 °C, lo que afecta el rango de operación del refractario (Sarna Satyendra Kumar, 2015).

2.2. Residuos refractarios y recuperación.

La estructura de fases de los refractarios de arcilla se ve fuertemente influenciada por las condiciones de servicio, luego de que los refractarios se han puesto en funcionamiento, los ciclos térmicos y las temperaturas sostenidas modifican las fases presentes, la cantidad de mullita se mantiene aproximadamente constante, pero la cristobalita y el cuarzo tienden a disminuir y pueden desaparecer por completo alrededor de 1400 a 1500°C. En este punto los ladrillos estarán conformados únicamente por mullita y sílice amorfa, que contiene los óxidos fundentes disueltos (Sarna Satyendra Kumar, 2015).

Adicional a esto, los diferentes procesos pueden agregar o modificar la estructura de fases del refractario de diferentes maneras, lo que dificulta la recuperación de residuos de manera generalizada.

El deterioro de los refractarios de arcilla en aplicaciones de alta temperatura está influenciado por diversos factores, como la composición química de los refractarios y las condiciones del entorno de operación. La formación de compuestos secundarios es una de las principales causas de la degradación en estos materiales. A continuación, se describen los dos tipos de deterioro que pueden ocurrir en los refractarios de arcilla que han sido más documentados:

2.2.1. Ataque por óxidos fundentes

El ataque por óxidos fundentes es uno de los principales mecanismos de deterioro documentados en los refractarios (Brown et al., 1988). Este fenómeno es común en industrias como la fabricación de vidrio, cemento y metalurgia, donde los vapores de estos compuestos se generan por la vaporización de componentes del combustible o materiales procesados. En pruebas de laboratorio, se ha observado que los refractarios de arcilla son vulnerables a la penetración de estos vapores, especialmente a temperaturas bajas dentro del rango operativo de los hornos, lo que puede alterar su estructura cristalina (McCune et al., 1957).

Cuando estos vapores interactúan con el refractario, se producen reacciones químicas que generan compuestos como leucita ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$) y kaliophilita ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$). Estos productos debilitan la superficie del material y promueven la formación de grietas, lo que finalmente conduce a su desintegración. Este proceso es más evidente a temperaturas inferiores a $927\text{ }^\circ\text{C}$, donde las reacciones son más intensas (Brown et al., 1988; McCune et al., 1957).

En industrias como la metalurgia y la fabricación de cemento, los contaminantes, como Fe_2O_3 , CaO y MgO , interactúan con las fases cristalinas y vítreas del refractario, formando silicatos como Fe_2SiO_4 y Ca_2SiO_4 , así como aluminosilicatos (McCune et al., 1957). Estos compuestos tienen puntos de fusión más bajos que las fases originales, como la mullita o la cristobalita, lo que reduce la refractariedad del material y favorece la fusión prematura de la fase vítrea. En la industria del vidrio, los óxidos fundentes reaccionan con la alúmina del refractario, formando capas de aluminosilicatos sódicos que alteran su composición química y generan un desgaste progresivo

Asimismo, los óxidos alcalinos liberados durante procesos como la descomposición del carbonato de calcio en la fabricación de cemento reaccionan con la sílice amorfa, formando

compuestos como leucita y kaliophilita. Esto debilita la matriz vítrea y promueve la formación de fases líquidas a temperaturas más bajas, aumentando la susceptibilidad del material a la deformación y deterioro estructural.

La severidad del deterioro depende de la composición química del refractario (Sidorina et al., 2022). Los materiales con alto contenido de sílice, como los de alta dureza, tienden a sufrir daño superficial debido a la interacción con los óxidos fundentes. Por otro lado, los refractarios con menor contenido de sílice permiten una penetración más profunda, afectando tanto la superficie como la estructura interna del material (McCune et al., 1957).

2.2.2. Ataque por escoria

Otro factor importante que contribuye al deterioro de los refractarios de arcilla es el ataque por escoria. Las escorias, que pueden ser una mezcla de material fundido y componentes reactivos, penetran en los poros del refractario y disuelven parcialmente su composición. Este proceso es más pronunciado en refractarios de baja porosidad, que permiten una mayor penetración de estos contaminantes, (Mukerji, 1983). En aplicaciones industriales donde los refractarios están expuestos a estas escorias, la combinación de alta temperatura y agresividad química puede disminuir significativamente la vida útil del material (Brown et al., 1988; Rigg, 1913).

Al analizar este tipo de deterioro, los principales componentes de los residuos refractarios generados por estas industrias están compuestos principalmente por mullita y sílice amorfa, que son inherentes al material refractario original. También se encuentran aluminosilicatos, como la leucita y la kaliophilita, formados como resultado de la corrosión alcalina. Adicionalmente, en los residuos de la industria metalúrgica es común encontrar óxidos provenientes de las escorias (ver Tabla 1).

Tabla 1

Componentes presentes en los residuos refractarios de acuerdo con los diferentes mecanismos de deterioro más importantes.

Componentes	Fuente	Ejemplos
Aluminosilicatos	Corrosión alcalina	Leucita ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$) Kaliophilita ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)
Fases refractarias	Temperaturas de servicio	Mullita Sílice amorfa
Óxidos	Corrosión por escorias	SiO_2 , CaO, Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Óxidos alcalinos

2.3. Formación de fases cristalinas y aditivos.

Dado que la sílice amorfa es uno de los componentes principales de los residuos refractarios, su cristalización constituye un proceso relevante que podría mejorar las propiedades durante la recuperación de estos materiales. Sin embargo, son pocos los estudios que han abordado la cristalización directa de esta fase en refractarios sinterizados. La investigación se ha centrado mayormente en favorecer la formación de fases cristalinas como cristobalita y en mayor medida la formación de mullita a partir de arcillas o, en algunos casos, de óxidos precursores (Al_2O_3 y SiO_2) (Chatterjee & Panti, 1965; Davis & Pask, 1971; Lee et al., 2008). Estas transformaciones pueden lograrse mediante la adición de aditivos, comúnmente denominados “mineralizadores”, que promueven la cristalización (Byung-Soo Lim et al., 1999).

Los óxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos, como los óxidos de sodio (Na_2O) potasio (K_2O), calcio (CaO) y magnesio (MgO), en concentraciones menores al 1 %, favorecen la transformación de caolinita a mullita. Sin embargo, debido a su baja refractariedad y afinidad con la sílice, deben limitarse a cantidades pequeñas (Lee et al., 2008). En particular, los óxidos de magnesio

y calcio pueden inducir una descomposición directa hacia mullita en muestras sinterizadas a temperaturas cercanas a los 900 °C. Adicionalmente, el óxido de titanio (TiO_2) y el óxido de hierro (Fe_2O_3) reducen la viscosidad del líquido, facilitando la difusión de las especies y promoviendo esta transformación en una concentración de alrededor del 4% (Chaudhuri, 1969).

Algunos carbonatos, como los de potasio ($\text{K}_2(\text{CO})_3$), sodio ($\text{Na}_2(\text{CO})_3$) y calcio ($\text{Ca}(\text{CO})_3$), tienen comportamientos variados: el carbonato de potasio actúa como precursor de la mullita, mientras que los otros favorecen la formación de cristobalita (Yan et al., 2018). La incorporación de hierro al sistema estimula una nucleación rápida de mullita, particularmente en caolinitas de baja cristalinidad, mientras que en caolinitas altamente cristalinas se forma mullita con mayor contenido de hierro (Kairakbaev et al., 2019).

Además de los aditivos mencionados, se han estudiado diversos aditivos con efectos variados en las propiedades de los refractarios. Algunos mejoran la refractariedad, aunque reducen la porosidad, mientras que otros disminuyen la refractariedad, pero favorecen la formación de fases cristalinas. En general, la mayoría promueve la formación de mullita a partir de la fase vítrea y, en ciertos casos, la formación de cristobalita. A continuación, se describen los aditivos más frecuentemente estudiados.

2.3.1. Pentóxidos

Entre los mineralizadores más investigados están los pentóxidos, como el pentóxido de vanadio (V_2O_5), conocido por su capacidad para promover la formación de mullita y cristobalita (Bruhns & Fischer, 2000, 2001; Kong, Gan, et al., 2003). Este aditivo actúa facilitando la interacción entre las fases de alúmina y sílice, favoreciendo la cristalización de mullita durante la sinterización. Al aumentar la concentración de V_2O_5 , la cantidad de mullita incrementa, alcanzando su máximo a

temperaturas más bajas en comparación con las arcillas sin el aditivo. Hasta los 650°C, las transformaciones en las arcillas con V_2O_5 son comparables a las de las arcillas sin él, pero por encima de esta temperatura se observan cambios significativos. La mullita comienza a formarse a 750°C, aumentando progresivamente hasta alcanzar un máximo de aproximadamente 26-27% en peso a 1000°C con un 7% en peso de este aditivo (Bagchi et al., 2010). La cristobalita, por otro lado, inicia su formación a 800°C y a medida que aumentan las cantidades de mullita y cristobalita, disminuye el contenido amorfo (Bruhns & Fischer, 2000, 2001).

Se ha encontrado que el pentóxido de vanadio (V_2O_5) puede inhibir la formación de la fase sílice amorfa (Chaudhuri & Datta, 1996), promoviendo exclusivamente la formación de corindón ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) y mullita en mezclas de Al_2O_3 y SiO_2 . Además, se ha observado que el V_2O_5 no reacciona directamente con la sílice o la alúmina, ya que sus especies tienden a incorporarse en la matriz de mullita, contribuyendo a su formación (Kong, Gan, et al., 2003).

En cuanto a la refractariedad, el V_2O_5 actúa como fundente (King & Suber, 1955), formando compuestos como nefelina ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), aluminato de sodio ($\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) y alúmina beta ($\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$) en presencia de Na_2O , dependiendo de la temperatura y la relación sílice/alúmina (Rigby & Hutton, 1962). Esto podría ser perjudicial en presencia de escorias básicas que contienen Na_2O (D. Feng et al., 2020). No obstante, debido a su rol como mineralizador de la mullita y la cristobalita, este aditivo podría tener aplicabilidad en el mejoramiento de las propiedades de refractarios de arcilla para aplicaciones de baja temperatura, aunque los estudios sobre su influencia en las propiedades físicas y mecánicas de aun sigue siendo un campo sin explorar.

Otros pentóxidos, como el Ta_2O_5 y el Nb_2O_5 , también han mostrado efectos en la temperatura de formación de mullita, aunque a través de diferentes mecanismos (Kong, Gan, et al., 2003) El efecto del Nb_2O_5 en la formación de mullita es ligeramente diferente al del V_2O_5 , este aditivo favorece la

formación de mullita a 1200°C en concentraciones molares del 5%, sin embargo, a concentraciones del 10% se forma una nueva fase; AlNbO_4 , que inhibe completamente la formación de mullita a 1200°C. No obstante, aunque favorece la formación de fases cristalinas, este aditivo también podría reducir la refractariedad si se utiliza en altas concentraciones ya que el Nb_2O_5 puede actuar como un fundente al igual que el V_2O_5 , aunque en menor medida. La densidad aparente parece no modificarse con la adición de este mineralizador, sin embargo, la resistencia a la flexión es mejorada por la presencia del Nb_2O_5 en un rango de temperaturas de sinterización de entre 1180°C a 1260°C, debido al refinamiento de la estructura de la mullita (Salomão et al., 2022). El Ta_2O_5 aumenta la temperatura de formación de la mullita hasta 1300°C desfavoreciendo su formación (Kong, Gan, et al., 2003).

2.3.2. Óxido de molibdeno

Se ha encontrado que el óxido de molibdeno (MoO_3) disminuye la temperatura de formación de mullita de 1200 a 800 °C, facilitando su formación a partir de sílice amorfa o cristalina y corindón. Sin embargo, este aditivo mineralizador puede inhibir la formación de cristobalita y aumentar la cristalización de la mullita (Zhu et al., 2017). No obstante, su rol en el mecanismo de en la formación de dichas fases, sigue siendo un campo poco explorado.

2.3.3. Óxido de cobre

El óxido de cobre (CuO) favorece la formación de mullita al reducir entre 150 y 250 °C la temperatura estable para la formación de esta fase, debido a la interacción de los iones de cobre con la capa tetraédrica de SiO_2 . La adición de un 5% de CuO tiene el mayor impacto en la formación de mullita (Martišius & Giraitis, 2003). El CuO también favorece la formación de cristobalita a partir de la fase silíceo amorfa a 1100 °C. Al aumentar la temperatura hasta 1200 °C, la formación de mullita se completa con la incorporación de este aditivo (Kong, Ma, et al., 2003).

La incorporación de CuO también afecta notablemente las propiedades mecánicas y la porosidad de la mullita. A 1300 °C, su adición reduce la porosidad y aumenta la resistencia a compresión. Con un 12% en peso, la resistencia se incrementa hasta 70 MPa, mientras que la porosidad disminuye considerablemente (Bucevac et al., 2017). Para cantidades menores, entre 1% y 3%, se ha observado que al aumentar el contenido de CuO, las propiedades mejoran de manera general en muestras sinterizadas mediante un método coloidal (J. Roy et al., 2010). La porosidad disminuye, mientras que la densidad aparente, la resistencia a la flexión y la tenacidad a la fractura aumentan, con resultados similares para contenidos de 2% y 3%.

La temperatura de sinterización también influye en estas propiedades. Entre 1400 °C y 1500 °C, se observa un aumento lineal de las propiedades mecánicas. No obstante, a 1600 °C, las propiedades obtenidas son similares a las de 1500 °C, con tiempos de sinterización de alrededor de 2 horas (J. Roy et al., 2010).

2.3.4. Dióxido de Manganeso

La adición de MnO₂ como mineralizador en refractarios a base de Al₂O₃- SiO₂, también tiene un efecto significativo en la formación de mullita y en las propiedades finales del material, principalmente en su densidad aparente (Vlad et al., 2021). Partiendo de caolinita, al agregar 3.5% de MnO₂, se logra obtener mullita como fase única a 1250 °C, una temperatura significativamente menor que con otros mineralizadores, como el TiO₂, que requiere más de 1350 °C para formar la misma fase (Byung-Soo Lim et al., 1999). El MnO₂ favorece la formación de mullita secundaria mediante un proceso de disolución-precipitación, donde el corindón se disuelve en la fase líquida rica en SiO₂ y reacciona para generar cristales de mullita con una relación Al₂O₃:SiO₂ de 3:2. Este proceso también está relacionado con la disminución de la viscosidad de las fases líquidas debido a la interacción del MnO₂ con otras impurezas como Na₂O o K₂O provenientes de feldespatos (X. Chen

et al., 2017).

El aumento en el contenido de MnO_2 , hasta 6%, mejora la densificación a través de la formación de fases vítreas de baja viscosidad que facilitan el crecimiento cristalino de la mullita. A temperaturas de sinterización entre 1320 y 1400 °C, el MnO_2 promueve el crecimiento de mullita en forma de cristales rectangulares interconectados, lo que resulta en una microestructura con alta resistencia mecánica. Estos cristales presentan una tasa de crecimiento longitudinal, formando redes que aumentan significativamente la resistencia del material (M. Feng et al., 2022).

En términos de propiedades, la adición de MnO_2 mejora notablemente la densidad aparente, la absorción de agua y la resistencia a la flexión. Por ejemplo, a 4% de MnO_2 , se obtiene una densidad de 2.7 g/cm³ y una resistencia a la flexión de 180 MPa. Además, la disminución de la porosidad abierta y el aumento en la resistencia a la compresión y la tenacidad se atribuyen a la precipitación de MnO_2 en las intersecciones de los granos de mullita, lo que genera partículas que actúan como puntos de anclaje entre los granos (A. N. Chen et al., 2019).

2.3.5. Bauxita

La adición de bauxita a los refractarios de arcilla es conocida por modificar sus propiedades físicas y mecánicas, debido a su influencia en la formación de fases cristalinas. En estudios que utilizaron mezclas de caolín y bauxita en proporciones variables, se observó que la densidad aparente disminuye con el aumento de la proporción de bauxita, mientras que la porosidad y la absorción de agua aumentan. Por ejemplo, se ha evidenciado que la adición de bauxita en proporciones de entre 5% y 20%, modifica las propiedades mecánicas al sinterizar a temperaturas de hasta 1300 °C, se alcanzan valores máximos de resistencia a la tracción indirecta y dureza (0.85 MPa y 1411 kg/mm², respectivamente) con un 20% de bauxita a 1300 °C (Ibrahim et al., 2019). Por otro lado, se obtuvieron

refractarios con 80-90% de mullita al combinar bauxitas con arcillas refractarias y cuarzo, tras sinterización a 1500-1600 °C, resultando en materiales con baja expansión térmica y alta refractariedad, aunque con porosidades elevadas (35-48%) debido a la falta de fases vítreas intergranulares (Chatterjee & Panti, 1965).

Estudios adicionales que emplearon mezclas de caolín, bauxita y arcilla mostraron que proporciones de 7:2 (caolín: bauxita) resultaron en buenas propiedades físicas, con porosidad aparente del 29%, densidad de 2.23 g/cm³, y resistencia a la compresión en frío de 33 MPa, mientras que valores más altos de bauxita incrementaron la contracción térmica y redujeron la resistencia al choque térmico (Kimutai C. Keter et al., 2016). Además, al incrementar la bauxita hasta un 50-60%, se mejoraron las propiedades mecánicas, aunque proporciones mayores condujeron a disminuciones en resistencia y tenacidad. Incluso con contenidos de bauxita tan altos como 80-85%, la resistencia a la flexión y compresión se mantuvo por encima de 1 MPa y 5 MPa, respectivamente, a temperaturas de sinterización de 1200-1300 °C, lo que sugiere que estas composiciones son ideales para aplicaciones refractarias que requieran alta resistencia y baja densidad (Ramesh & Lewis, 2003).

3. Propuesta de Reciclaje

En consonancia con lo expuesto previamente, se presenta una propuesta para el desarrollo de un posible proceso de recuperación de refractarios utilizados en la industria metalúrgica, así como en otras industrias, como la cerámica y la del vidrio. Esta propuesta podría servir como base para futuras investigaciones más detalladas y específicas en el campo. La propuesta de reciclaje de refractarios de arcilla se basa en un enfoque que abarca los siguientes aspectos:

3.1. Clasificación de residuos refractarios

De acuerdo con los mecanismos de deterioro previamente descritos, los residuos refractarios pueden clasificarse en dos categorías principales: los generados por la industria metalúrgica y aquellos provenientes de otras industrias, como la cerámica y la del vidrio.

3.1.1. *Procesos de beneficio*

Este paso tiene como objetivo la eliminación de los compuestos formados durante el servicio de los refractarios, tales como leucita ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$), kaliophilita ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) y óxidos como SiO_2 , CaO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 y óxidos alcalinos. Estos contaminantes son resultado del ataque alcalino y el deterioro por la escoria. Sin embargo, fases refractarias como la mullita y la sílice amorfa se mantendrán como materias primas reutilizables en el proceso de reciclaje.

3.1.2. *Adición de aditivos*

Se sugiere la incorporación de aditivos como V_2O_5 y CuO catalizadores con el objetivo de inducir la cristalización de la sílice amorfa presente en los residuos, tras el proceso de beneficio.

3.1.3. *Sinterización*

Se propone la sinterización de las materias primas, teniendo en cuenta los aditivos seleccionados y las temperaturas necesarias para favorecer la cristalización de la sílice amorfa.

3.1.4. Clasificación de residuos refractarios

Inicialmente se propone un proceso de clasificación con base en el tipo de industria a la cual ha estado en servicio. La selección es importante ya que, en la industria metalúrgica, los residuos refractarios tienen contaminantes metálicos debido a contacto directo con metales fundidos durante su uso variando entre 5% y 15% de inclusiones metálicas (Cameron, 1987). Por otro lado, la industria del cemento y la cerámica no presentan cantidades significativas de partículas metálicas ya que su exposición se limita a compuestos no metálicos y altas temperatura presentando una composición mayoritariamente mineralógica con ausencia de metales detectables (Sengupta, 2020).

3.1.5. Conminución

Después de la clasificación de residuos, se lleva a cabo un proceso de conminución para reducir el tamaño de las partículas a un orden micrométrico, facilitando los métodos posteriores de separación. La conminución permite exponer y separar las impurezas y contaminantes presentes. Inicialmente, se propone una trituración para facilitar el manejo y transporte de los residuos, así como prepararlos para una mayor reducción de tamaño en la molienda. Posteriormente, los residuos pueden ser procesados en un molino con cuerpos moledores con el objetivo de llevar las partículas de los residuos al orden micrométrico, lo que facilitaría la separación de las impurezas, como los silicatos presentes, así como de las partículas metálicas. El propósito de este procedimiento es separar las fases refractarias, como la mullita y la sílice amorfa, de los contaminantes tales como partículas metálicas y silicatos resultantes del ataque alcalino, como la leucita y la kaliophilita, así como los silicatos generados por el ataque de la escoria. Estos compuestos pueden afectar negativamente la refractariedad del producto final.

3.1.6. Separación magnética

Este método se aplica para eliminar impurezas metálicas de los residuos, especialmente en

aquellos provenientes de la industria metalúrgica. En primer lugar, se utiliza una separación magnética de baja intensidad para eliminar metales ferromagnéticos como el hierro, que son comunes en los residuos metálicos. Posteriormente, se emplea la separación magnética de alta intensidad para eliminar metales paramagnéticos como el aluminio entre otros.

La separación magnética puede llevarse a cabo antes o después de la molienda. Se aplica antes cuando hablamos de residuos que contienen una alta cantidad de impurezas metálicas ferromagnéticas de gran tamaño, esto se debe ya que, al eliminar los metales ferromagnéticos antes de la molienda, se reduce el desgaste de los equipos y se facilita la molienda de los residuos. Por otro lado, si los residuos tienen gran cantidad de impurezas metálicas en forma de partículas pequeñas o de metales paramagnéticos, será más efectivo aplicar separación magnética después de la molienda. De esta forma, las partículas más finas se pueden tratar de manera más eficiente, logrando una separación más precisa de los metales no deseados sin afectar el material reciclable. (Kumar et al., 2020; Silva et al., 2019).

3.1.7. Flotación

Con el propósito de eliminar los silicatos y aluminosilicatos resultantes del ataque alcalino de los residuos, así como los óxidos presentes debido a la escoria, se propone un proceso de flotación que permita separar la mullita y la sílice amorfa como materias primas para su recuperación. A continuación, se describe el uso de colectores para separar leucita, kaliophilita y otros aluminosilicatos de la sílice y mullita, teniendo en cuenta sus características fisicoquímicas y el comportamiento bajo diferentes condiciones de pH.

Por parte de la leucita (KAlSi_2O_6), se emplean aminas cuaternarias como la dodecilamina, efectivas en medios ligeramente alcalinos (pH 8-10). Estas aminas se adsorben en los sitios cargados negativamente de la superficie del mineral, aumentando su hidrofobicidad y favoreciendo su

separación. En el caso de la kaliophilita (KAlSiO_4), los colectores más eficaces son ácidos grasos y sus sales, como el ácido oleico, que interactúan químicamente con los cationes superficiales de este feldespatoide, mejorando su flotabilidad.

3.2. Conformado, adición mineralizadores

Después de los procesos de conminución y tratamiento de residuos, se espera eliminar las impurezas presentes en las fases refractarias para obtener como materias primas de los refractarios recuperados sílice y mullita. Posteriormente, se añadirán los aditivos mineralizadores para cristalizar mullita a partir de sílice amorfa, y luego realizar procesos de conformado, como el prensado en frío, entre otros, con el objetivo de otorgar la forma final al material recuperado. Los aditivos contribuirán a la nucleación y promoverán el crecimiento de los cristales de mullita. De acuerdo con la revisión realizada previamente, se propone la incorporación de los siguientes aditivos:

3.2.1. Pentóxidos (V_2O_5 , Nb_2O_5)

Estos aditivos promueven la nucleación y cristalinidad de la mullita a temperaturas inferiores a las requeridas para su cristalización. Se aspira a obtener la máxima cantidad de mullita para mejorar sus propiedades. No obstante, debido a la acción fundente de dichos aditivos (Chaudhuri & Datta, 1996), se recomienda utilizar los residuos recuperados en aplicaciones de baja temperatura, como el tratamiento térmico y el conformado de metales con bajo punto de fusión. Se aconseja mantener la cantidad de estos aditivos por debajo del 5% y sinterizar a 1000°C .

3.2.2. Óxido de cobre

El óxido de cobre es un aditivo que puede favorecer la formación de mullita sin comprometer significativamente la refractariedad. Se recomienda agregar aproximadamente un 5% de este aditivo para obtener una mayor cantidad de mullita y sinterizar a una temperatura de 1200°C (Martišius & Giraitis, 2003). Para aplicaciones que requieren mayor resistencia mecánica, se puede incrementar

el porcentaje de aditivo hasta un 12% (Bucevac et al., 2017).

3.2.3. Bauxita

La bauxita es un aditivo que puede mejorar la refractariedad al aumentar el contenido de alúmina en el material refractario. Sin embargo, se ha observado que este aditivo puede reducir la densidad y aumentar la porosidad, lo cual puede ser beneficioso para residuos recuperados aislantes. Se recomienda agregar entre un 5% y un 20% de este aditivo para sinterizar a temperaturas alrededor de 1300°C con la finalidad de obtener la mejor resistencia. Para aumentar la porosidad se puede sinterizar alrededor de 1500-1600 °C.

3.3. Sinterización

Luego de la adición de los mineralizadores, se recomienda realizar el proceso de sinterización por tiempos de alrededor de 2 horas o más dependiendo del volumen del refractario recuperado, y a las temperaturas descritas anteriormente para cada aditivo. Se busca promover la formación de mullita, fase que mejora las propiedades térmicas y mecánicas del refractario (Kumar et al., 2020).

3.4. Caracterización

Una vez definidos los tiempos y temperaturas adecuados para el proceso de sinterización de los refractarios de arcilla con los aditivos correspondientes, se hace fundamental verificar la calidad de los materiales obtenidos. Existen diversas técnicas de caracterización que permiten evaluar las propiedades del refractario, asegurando que estos materiales cumplan con los requisitos necesarios para su aplicación en condiciones de servicio. Entre las caracterizaciones recomendadas están:

3.4.1. Determinación de fases cristalinas y microestructura

Se recomiendan técnicas como difracción de rayos X (XRD) y microscopía electrónica de barrido (SEM). La XRD identifica y cuantifica fases cristalinas, como mullita y cristobalita, mientras

que la SEM permite observar la microestructura, lo que garantiza la calidad del material reciclado.

3.4.2. *Determinación de propiedades físicas*

Evaluación de la densidad aparente, absorción de agua y porosidad conforme a la norma ASTM C20 "Métodos estándar de prueba para porosidad aparente, absorción de agua, gravedad específica aparente y densidad aparente de ladrillos refractarios quemados y formas mediante agua hirviendo". Esta caracterización verifica la densidad aparente de residuos recuperados, asegurando el cumplimiento con los estándares de calidad requeridos para su aplicación final. Estas propiedades están influenciadas por la granulometría, la temperatura de sinterización y el tipo de aditivo empleado.

3.4.3. *Determinación de las propiedades mecánicas*

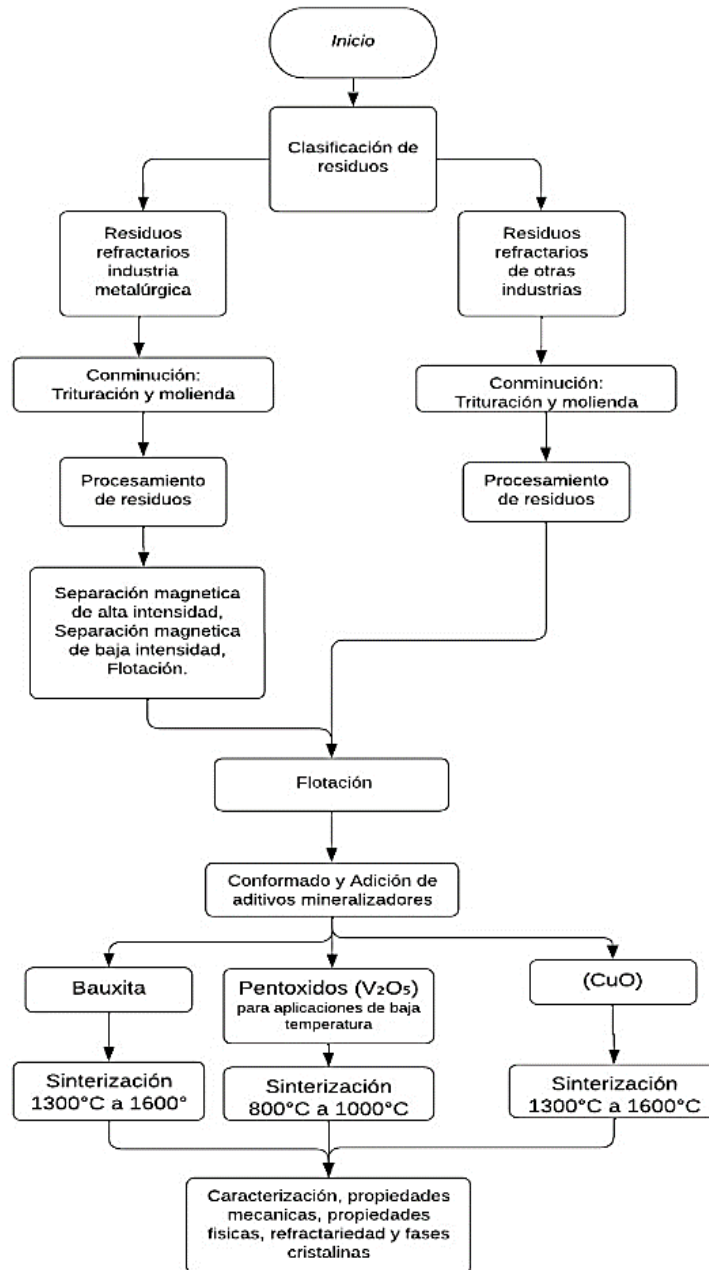
Evaluación de la resistencia a la compresión y el módulo de ruptura en frío, siguiendo los estándares ASTM C133 "Métodos de ensayo estándar para la resistencia a la compresión en frío y el módulo de ruptura de refractarios" y ASTM C583 "Método de ensayo estándar para el módulo de ruptura de materiales refractarios a temperaturas elevadas", con el fin de verificar la resistencia en frío y a altas temperaturas.

3.4.4. *Estimación de la Refractariedad*

Se recomienda verificar la refractariedad de los residuos mediante métodos como el cono pirométrico equivalente, conforme a la norma ASTM C24 "Método Estándar de Prueba para el Cono Pirométrico Equivalente (PCE) de Materiales Refractarios de Arcilla Refractaria y Alta Alúmina", con el fin de determinar las temperaturas de la aplicación final. En la Figura 1, se muestra la secuencia esquemática de la propuesta de reciclaje para la recuperación de residuos refractarios de arcilla.

Figura 1

Metodología propuesta para la recuperación de residuos refractarios de la industria metalurgia y otras industrias.



4. Conclusiones

Según la revisión bibliográfica, el uso de aditivos tiene un impacto positivo en la formación de la mullita, un compuesto clave para mejorar las propiedades térmicas y mecánicas de los materiales refractarios. No obstante, estos aditivos no favorecen de manera significativa la formación de cristobalita, otra fase cristalina que, aunque menos relevante en ciertas aplicaciones, puede influir en el comportamiento general del material.

Aditivos como los pentóxidos de vanadio, niobio y, en menor medida, talio, han demostrado ser efectivos en la formación de mullita, siendo el vanadio el más destacado en este aspecto. Sin embargo, es fundamental controlar las cantidades utilizadas, ya que estos compuestos, especialmente en concentraciones elevadas, actúan como fundentes, reduciendo la refractariedad del material, comprometiendo su capacidad para resistir temperaturas extremas sin deformarse o perder sus propiedades mecánicas.

De acuerdo con la literatura consultada, otros aditivos como el óxido de cobre y la bauxita, se consideran opciones adecuadas para la formación de mullita en residuos refractarios sin comprometer demasiado su refractariedad, ya que no tienen propiedades fundentes. Cabe señalar que la bauxita, además de mejorar la refractariedad, tiene el efecto de reducir la densidad y aumentar la porosidad aparente del material, lo que podría ser útil para aplicaciones aislantes.

Aunque la literatura no se refiere específicamente a la aplicación de aditivos mineralizadores para el mejoramiento de residuos refractarios, se ha estudiado extensamente el uso de estos aditivos para favorecer la cristalización de la mullita a partir de la fase silíceo vítreo y mejorar las propiedades físicas y mecánicas. Esto podría sugerir la viabilidad de utilizar estos aditivos en la recuperación de residuos refractarios de arcilla.

Referencias Bibliográficas

Bagchi, B., Das, S., Bhattacharya, A., Basu, R., & Nandy, P. (2010). Mullite phase enhancement in Indian kaolins by addition of vanadium pentoxide. *Applied Clay Science*, 47(3–4), 409–413. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.12.008>

Brown, N. R., Hayden, R. F., & Jr., J. J. B. (1988). Alkali Vapor Attack of Alumino-Silicate Refractories. *Materials Science Forum*, 34–36, 711–715. <https://doi.org/10.4028/WWW.SCIENTIFIC.NET/MSF.34-36.711>

Bruhns, P., & Fischer, R. X. (2000). Crystallization of cristobalite and tridymite in the presence of vanadium. *European Journal of Mineralogy*, 12(3), 615–624. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2000/0012-0615>

Bruhns, P., & Fischer, R. X. (2001). Phase reactions in the brick firing process of V-doped clay. *European Journal of Mineralogy*, 13(3), 611–619. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2001/0013-0611>

Bucevac, D., Maletaskic, J., Omerasevic, M., Matovic, B., & Wang, C. A. (2017). Porous acicular mullite ceramics fabricated with in situ formed soot oxidation catalyst obtained from waste MoSi₂. *Ceramics International*, 43(13), 9815–9822. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2017.04.161>

Byung-Soo Lim, Kyong-In Kang, You-Young So, Sung Park, & Byung-Ha Lee. (1999). The Effect of Mineralizer Addition on Synthesis of Mullite using Kaolin. *Journal of the Korean Ceramic Society*, 36(1), 82–88.

- Cameron, J. (1987). Fireclay refractories in pyrometallurgical processes. *Applied Clay Science*, 2(3), 187–192. [https://doi.org/10.1016/0169-1317\(87\)90029-9](https://doi.org/10.1016/0169-1317(87)90029-9)
- Chatterjee, N. B., & Panti, B. N. (1965). Mullite Refractories from Clay-Bauxite or Quartz-Bauxite Mixes. *Transactions of the Indian Ceramic Society*, 24(1), 116–121. <https://doi.org/10.1080/0371750X.1965.10855527>
- Chaudhuri, S. P. (1969). X-Ray Study of Induced Mullitization of Clay. *Transactions of the Indian Ceramic Society*, 28(1), 24–30. <https://doi.org/10.1080/0371750X.1969.10855673>
- Chaudhuri, S. P. (1977). A Review on the Kaolinite-Mullite Transformation. *Transactions of the Indian Ceramic Society*, 36(4), 71–98. <https://doi.org/10.1080/0371750X.1977.10840646>
- Chaudhuri, S. P., & Datta, T. (1996). Crystallization of glass in fireclay refractories: part II: Detailed study on the mullite crystal content of the ‘synthetic’ glass. *Bulletin of Materials Science*, 19(2), 373–381. <https://doi.org/10.1007/BF02744673>
- Chen, A. N., Lu, L., Cheng, L.-J., Wu, J.-M., Liu, R.-Z., Chen, S., Chen, Y., Wen, S.-F., Li, C.-H., & Shi, Y.-S. (2019). TEM analysis and mechanical strengthening mechanism of MnO₂ sintering aid in selective laser sintered porous mullites. *Journal of Alloys and Compounds*, 809, 151809. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.151809>
- Chen, X., Li, T., Zhao, T., Li, H., Dang, A., Shang, Y., & Zhang, Y. (2017). Effect of MnO₂ on the Properties of Mullite-based Ceramics. *Chemistry Letters*, 46(3), 327–329. <https://doi.org/10.1246/cl.161012>
- Dana, K., Sinhamahapatra, S., Tripathi, H. S., & Ghosh, A. (2014). Refractories of Alumina- Silica System. *Transactions of the Indian Ceramic Society*, 73(1), 1–13.

<https://doi.org/10.1080/0371750X.2014.905265>

Davis, R. F., & Pask, J. A. (1971). Mullite (Vol. 5, pp. 37–76). Elsevier.

<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-053304-6.50011-4>

Feng, D., Zhang, J., Li, M., Chen, M., & Zhao, B. (2020). Phase Equilibria of the SiO₂–V₂O₅ system. *Ceramics International*, 46(15), 24053–24059.

<https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2020.06.183>

Feng, M., Wu, Y. qiao, Ji, G. rong, Zhou, Y., Wang, X. jun, Hao, J. ying, Wu, Y. qun, & Tian,

Y. ming. (2022). Sintering mechanism and properties of corundum-mullite duplex ceramic with MnO₂ addition. *Ceramics International*, 48(10), 14237–14245.

<https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2022.01.312>

Gualtieri, A., & Bertolani, M. (1992). Mullite and cristobalite formation in fired products starting from halloysitic clay. *Applied Clay Science*, 7(4), 251–262. [https://doi.org/10.1016/0169-1317\(92\)90013-D](https://doi.org/10.1016/0169-1317(92)90013-D)

Ibrahim, S. I., Ali, N. M., & Abood, T. W. (2019). Improving the Physical and Mechanical Properties of Fireclay Refractory Bricks by Added Bauxite. *Journal of Engineering*, 25(4), 18–28.

<https://doi.org/10.31026/j.eng.2019.04.02>

Kairakbaev, A. K., Abdrakhimov, V. Z., & Abdrakhimova, E. S. (2019). Mössbauer Spectroscopy Study of the Iron Oxides, Phase Composition, and Porosity Structure in Ceramic Brick Based on Intershale Clay and Lignite Slag. *Glass and Ceramics*, 76(1–2), 56–62.

<https://doi.org/10.1007/s10717-019-00132-3>

Kimutai C. Keter, Prof. Nyaanga D. M, & Dr. Owino G. Omollo. (2016). The Effects of Kaolin and Bauxite Clay Mix Ratios on Physical and Thermal Properties of Refractory Bricks. *International Journal of Engineering Research And*, V5(11).
<https://doi.org/10.17577/IJERTV5IS110115>

King, B. W., & Suber, L. L. (1955). Some Properties of the Oxides of Vanadium and Their Compounds. *Journal of the American Ceramic Society*, 38(9), 306–311.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1955.tb14952.x>

Kong, L. B., Gan, Y. B., Ma, J., Zhang, T. S., Boey, F., & Zhang, R. F. (2003). Mullite phase formation and reaction sequences with the presence of pentoxides. *Journal of Alloys and Compounds*, 351(1–2), 264–272. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)01044-7](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)01044-7)

Kong, L. B., Ma, J., Huang, H., Zhang, T. S., & Boey, F. (2003). Anisotropic mullitization in CuO-doped oxide mixture activated by high-energy ball milling. *Materials Letters*, 57(22– 23), 3660–3666. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(03\)00144-7](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(03)00144-7)

Lee, W. E., Souza, G. P., McConville, C. J., Tarvornpanich, T., & Iqbal, Y. (2008). Mullite formation in clays and clay derived vitreous ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 28(2), 465–471. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.03.009>

Leoben, K. R. (2015). Recycling of refractory metals.
[https://pureadmintest.unileoben.ac.at/portal/en/publications/recycling-of-refractory-metals\(f7290b64-915a-43e8-8fa5-8b42200089a0\).html](https://pureadmintest.unileoben.ac.at/portal/en/publications/recycling-of-refractory-metals(f7290b64-915a-43e8-8fa5-8b42200089a0).html)

Martišius, T., & Giraitis, R. (2003). Influence of copper oxide on mullite formation from kaolinite. *J. Mater. Chem.*, 13(1), 121–124. <https://doi.org/10.1039/B206711K>

McCune, S. E., Greaney, T. P., Allen, W. C., & Snow, R. B. (1957). Reaction Between K_2O and Al_2O_3 - SiO_2 Refractories as Related to Blast-Furnace Linings. *Journal of the American Ceramic Society*, 40(6), 187–195. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1957.tb12601.x>

Mukerji, J. (1983). Refractories in Cement-making. *Advances in Cement Technology*, 265–287. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-028670-9.50013-2>

Pluth, J. J., Smith, J. V., & Faber, J. (1985). Crystal structure of low cristobalite at 10, 293, and 473 K: Variation of framework geometry with temperature. *Journal of Applied Physics*, 57(4), 1045–1049. <https://doi.org/10.1063/1.334>

Ramesh, K., & Lewis, W. (2003). Clay-bonded Bauxite Refractories: Physical and Mechanical Properties. *West Indian Journal of Engineering*. <https://journals.sta.uwi.edu/ojs/index.php/wije/article/view/7499>

Rigby, O. R., & Hutton, R. (1962). Action of Alkali and Alkali-Vanadium Oxide Slags on Alumina-Silica Refractories. *Journal of the American Ceramic Society*, 45(2), 68–73. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1962.tb11082.x>

Rigg, G. (1913). The deterioration of firebricks during service. *Industrial and Engineering Chemistry*, 5(7), 549–554. https://doi.org/10.1021/IE50055A003/ASSET/IE50055A003.FP.PNG_V03

Roy, J., Bandyopadhyay, N., Das, S., & Maitra, S. (2010). Effect of Copper Ions on Mullite Formation from Aluminosilicate Precursor. *Ceramics-Silikáty*, 54(2), 128–132.

Roy, R., Das, D., & Rout, P. K. (2022). A Review of Advanced Mullite Ceramics. *Engineered Science*, 18, 20–30. <https://doi.org/10.30919/es8d582>

Ruh, E. (1991). Refractory Materials, Metallurgical. Concise Encyclopedia of Advanced Ceramic Materials, 394–402. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-034720-2.50109-X>

Salomão, S., Sampaio de Oliveira, D. C., Kubaski, E. T., Antonio Chinelatto, A. S., Couto da Silva, R., & Tebcherani, S. M. (2022). Modifications of the properties of a porcelain through the addition of niobium pentoxide (Nb_2O_5). *Ceramics International*, 48(7), 9955–9964. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2021.12.202>

Sarna Satyendra Kumar. (2015, February). Fireclay Refractory Bricks. Web Page. <https://www.ispatguru.com/fireclay-refractory-bricks/>

Schneider, H., Schreuer, J., & Hildmann, B. (2008). Structure and properties of mullite—A review. *Journal of the European Ceramic Society*, 28(2), 329–344. <https://doi.org/10.1016/J.JEURCERAMSOC.2007.03.017>

Sengupta, P. (2020). Refractories for the Chemical Industries. *Refractories for the Chemical Industries*, 1–377. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-61240-5/COVER>

Sidorina, E. A., Isagulov, A. Z., Kashcheev, I. D., & Zemlyanoy, K. G. (2022). Study of aluminosilicate refractories after operation in the presence of fluorine-containing wastes. *CIS Iron and Steel Review*, 98–104. <https://doi.org/10.17580/cisisr.2022.01.18>

Vlad, E. M., Buzduga, R. V., Buzduga, M. D., Caloian, V., Plopeanu, E. F., Pandelescu, C., Dobrescu, C., & Constantin, N. (2021). Experimental research on the effect of additives on the sintering process of alumina-based refractory materials. *Journal of Physics: Conference Series*, 1781(1), 012066. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1781/1/012066>

Withers, R. L., Thompson, J. G., & Welberry, T. R. (1989). The structure and

microstructure of α -cristobalite and its relationship to β -cristobalite. *Physics and Chemistry of Minerals*, 16(6), 517–523. <https://doi.org/10.1007/BF00202206/METRICS>

Yalamaç, E., Trapani, A., & Akkurt, S. (2014). Sintering and microstructural investigation of gamma–alpha alumina powders. *Engineering Science and Technology, an International Journal*, 17(1), 2–7. <https://doi.org/10.1016/j.jestch.2014.02.001>

Yan, K., Guo, Y., Liu, D., Ma, Z., & Cheng, F. (2018). Thermal decomposition and transformation mechanism of mullite with the action of sodium carbonate. *Journal of Solid State Chemistry*, 265, 326–331. <https://doi.org/10.1016/J.JSSC.2018.06.014>

Zhu, Z., Wei, Z., Shen, J., Zhu, L., Xu, L., Zhang, Y., Wang, S., & Liu, T. (2017). Fabrication and catalytic growth mechanism of mullite ceramic whiskers using molybdenum oxide as catalyst. *Ceramics International*, 43(2), 2871–2875. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.05.014>