

Propiedades cerámicas de las pizarras de la Cuenca Carbonífera de Puertollano (Ciudad Real) : Estudio preliminar

Ceramic properties of the Puertollano carboniferous basin shales (Ciudad Real): A preliminary study

J. Parras (*), C.J. Sánchez (**), V. Sánchez (***) y P. Higuera (*)

(*) Dep. Ingeniería Geológica y Minera. E.U.P.A. Univ. Castilla-La Mancha. Pza. Manuel Meca, s/n. 13400-Almadén (Ciudad Real).

(**) Lab. Mineralogía Aplicada. Fac. Químicas. Univ. Castilla-La Mancha. Campus Universitario, s/n. 13071-Ciudad Real.

(***) c/ Esparteros, 5-1º. 45006 - Toledo.

ABSTRACT

This paper deals with the preliminary study of the possible ceramic applications of wastes generated in the coal mines of Puertollano (Ciudad Real - Spain). The mineralogical and chemical composition, as well as the technological tests, of shales interbedded with the coal, point that these shales are suitable raw materials for their use in the ceramic tile industry of white or light colored types.

Key words: Ceramic raw materials, coal mining wastes, shales, firing properties, Carboniferous basin, Puertollano.

Geogaceta, 20 (3) (1996), 717-720
ISSN:0213683X

Introducción

La cuenca carbonífera de Puertollano se localiza en el cuadrante SE de la provincia de Ciudad Real, al sur de la localidad de Puertollano. Queda delimitada al N por los cerros de Santa Ana y San Sebastián, mientras que por el S lo hace por las sierras de Hinojosa y Cabezarrubias, que las separan respectivamente de los valles de Almodóvar del Campo - Argamasilla de Calatrava y el valle de Alcudia. Abarca una superficie aproximada de 100 Km², con su eje mayor orientado en dirección E-O, que alcanza una longitud máxima de 12 Km (Figura 1).

El inicio de su explotación minera data del siglo pasado (1873), centrándose en la extracción de carbón (hulla) y pizarras bituminosas. Actualmente la explotación más importante se concentra en la mina Emma, (ENCASUR), con una producción de carbón en torno a las 700.000 Tm/año brutas, a las que corresponde un movimiento de estériles de 6×10^6 m³.

Desde el punto de vista geológico, la cuenca de Puertollano se enclava en la Región Alcuadiense, encuadrada en el sector meridional de la Zona Centroibérica (Julivert *et al.*, 1972), ocupando un sinclinal de edad carbonífera, con un marcado control tectónico. Desde el inicio de su explotación, la secuencia carbonífera ha sido datada en diferentes ocasiones, la última ha sido realizada por Soler-Gijón (1993) quien le atribuye una edad Estefaniense C inferior.

Sobre el paleozoico inferior se sitúa la secuencia carbonífera, formada por materiales pi-

zarrosos (con niveles bituminosos) en la base de edad Estefaniense. Sobre estas pizarras se sitúa un conjunto de materiales formado por pizarras ampelíticas, areniscas y sedimentos arcillosos, que alternan con las capas explotables de carbón. Estos materiales se encuentran cubiertos por una delgada cobertera pliocuaterna (en torno a 6 m), constituida por sedimentos arcillosos y margas de carácter continental, junto a materiales volcánicos de naturaleza eruptiva con morfología de coladas y depósitos de cenizas y lapilli.

Materiales y Métodos

El muestreo se ha realizado en el flanco S de la cuenca, obteniéndose dos muestras representativas. La muestra PE-1 corresponde a una

secuencia pizarrosa situada entre las capas 2ª y 3ª de explotación de carbón, de aproximadamente 30 metros de espesor. La muestra PE-2, que se sitúa a muro de la capa 3ª (Figura 2). Además de estas materias primas arcillosas, se han añadido otras para modificar convenientemente las características del producto final. Estas materias primas complementarias han sido: cenizas volantes y feldespato sódico-potásico. Las características composicionales de estos aditivos, así como su efecto sobre la materia prima arcillosa, han sido descritos en trabajos previos (Parras *et al.*, 1995, 1996).

Las muestras obtenidas se secaron y trituraron hasta un tamaño aproximado <1 mm. Sobre la muestra triturada se han llevado a cabo la caracterización mineralógica y química.

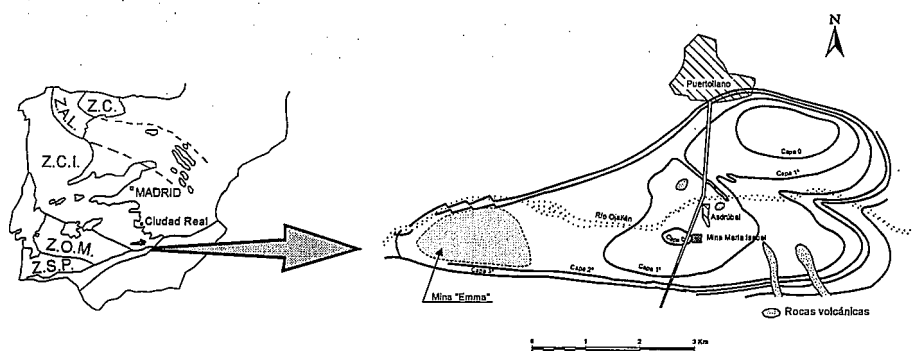


Fig. 1.- Situación geográfica y esquema geológico de la cuenca carbonífera de Puertollano, (modificado de Soler Gijón, 1993).

Fig. 1.- Geographic and geological location of the Puertollano carboniferous basin (modified from Soler Gijón, 1993).

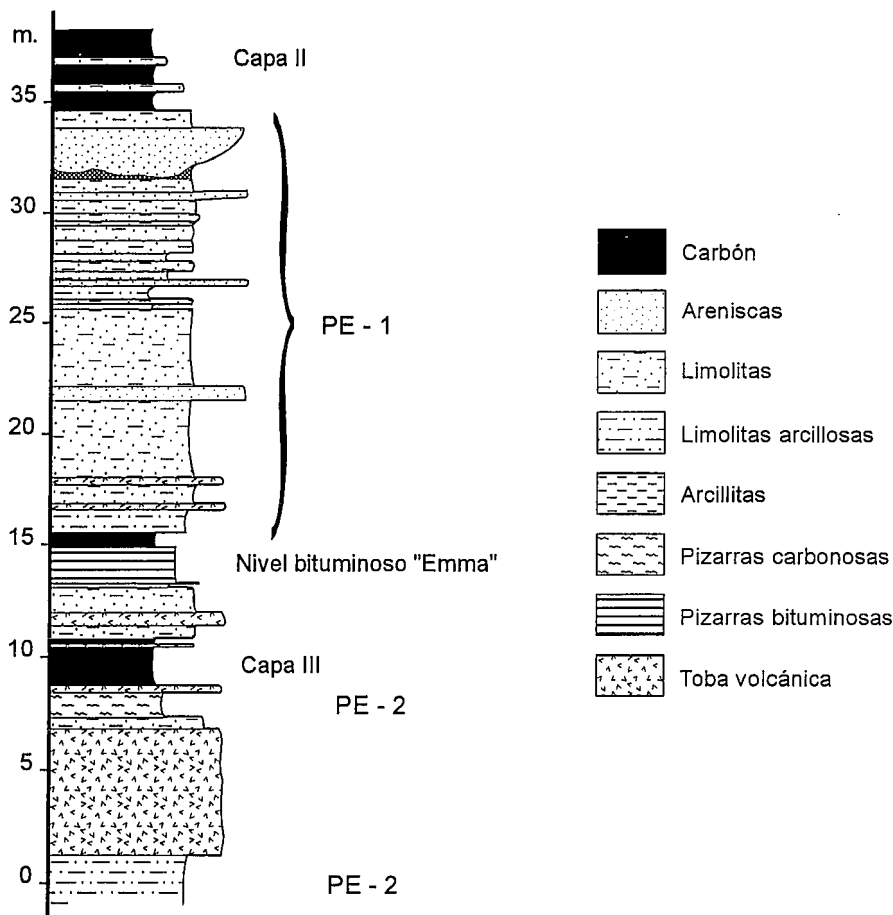


Fig. 2.- Columna esquemática de la secuencia carbonífera (modificado de Soler Gijón, 1993). Localización de las muestras.

Fig. 2.- Schematic section of the carboniferous sequence (modified from Soler Gijón, 1993). Samples location.

ca, así como los ensayos cerámicos.

La composición mineralógica, tanto de la fracción total, como de las fracciones comprendidas entre 2-20 micras (fracción limo) y <2 micras (fracción arcilla), se ha determinado mediante difracción de Rayos X (Philips PW-1710; radiación CuK) según el método de los poderes reflectantes (Martín Pozas, 1968). La composición química se ha obtenido por espectrofotometría de fluorescencia de Rayos X (Philips 1404/10), utilizando tetraborato de litio como fundente.

Los ensayos cerámicos comprenden tanto los ensayos físico-químicos de la materia prima (granulometría, plasticidad, densidad en seco, etc.), como los ensayos de cocción, realizados en un intervalo de temperaturas comprendido entre 800 y 1150 °C, en horno eléctrico, y una secuencia de cocción de 50 °C, determinándose los siguientes parámetros: contracción lineal (CL), absorción de agua (AA), densidad aparente (DA) y porosidad abierta (PA). Sobre las probetas cocidas se ha analizado el color de cocción con un colorímetro Dr. Lange microcolor-LMC, obteniéndose los valores L* a* b*. Estos ensayos de cocción se han realizado sobre probetas prensadas (300 Kg/cm²).

Resultados y Discusión

La mineralogía de la fracción total (tabla 1a) está formada básicamente por cuarzo (10-14%) y filosilicatos (86-90%). El análisis de las fracciones comprendidas entre 2-20 micras y <2 micras, muestra que la ilita es el constituyente

| | a) COMPOSICION MINERALOGICA (%) | | | | | | b) C. QUIMICA (% Ox) | | | c) GRANULOMETRIA (%) | | | d) PLASTICIDAD | | |
|-----|---------------------------------|------|----------------|------|--------------|------|--------------------------------|------|------|----------------------|------|------|----------------|------|------|
| | Fracc. Total | | Fracc. 2-20 μm | | Fracc. <2 μm | | | PE-1 | PE-2 | | PE-1 | PE-2 | | PE-1 | PE-2 |
| | PE-1 | PE-2 | PE-1 | PE-2 | PE-1 | PE-2 | | | | | | | | | |
| Qtz | 14 | 10 | 9 | 8 | | | Si O ₂ | 55.3 | 54.5 | <2μm | 50 | 41 | L.L. | 29.7 | 25.7 |
| Phy | 86 | 90 | | | | | Al ₂ O ₃ | 26.8 | 25.5 | 2-20μm | 32 | 46 | L.P. | 18.4 | 16.7 |
| Ill | | | 50 | 64 | 60 | 70 | Fe ₂ O ₃ | 2.5 | 3.1 | 20-60μm | 15 | 7 | I.P. | 11.3 | 9 |
| Kln | | | 41 | 28 | 40 | 30 | Mg O | 0.6 | 0.7 | 60-200μm | 3 | 6 | | | |
| | | | | | | | Mn O | 0.1 | 0.1 | | | | | | |
| | | | | | | | Ca O | 0.4 | 0.5 | | | | | | |
| | | | | | | | Na ₂ O | 0.2 | 0.7 | | | | | | |
| | | | | | | | K ₂ O | 2.1 | 4.0 | | | | | | |
| | | | | | | | Ti O ₂ | 0.9 | 1.0 | | | | | | |
| | | | | | | | P ₂ O ₅ | 0.1 | 0.1 | | | | | | |
| | | | | | | | PPC | 10.9 | 9.7 | | | | | | |

Qtz: Cuarzo; Phy: Filosilicatos; Ill: Iilita; Kln: Caolinita; PPC: pérdida por calcinación; L.L: Límite líquido; L.P: Límite plástico; I.P: Índice de plasticidad

Tabla 1.- a) Composición mineralógica. b) Composición química. c) Análisis granulométrico. d) Ensayo de plasticidad.

Table 1.- a) Mineralogical composition. b) Chemical composition. c) Particle size analysis. d) Plasticity test.

| CONTRACCION LINEAL (%) | | | | | | TEMP. (°C) | ABSORCION DE AGUA (%) | | | | | |
|--------------------------|-------|--------|------|--------|--------|-----------------|-------------------------|--------|--------|-------|--------|--------|
| PE-1 | PE-1F | PE-1CV | PE-2 | PE-2-F | PE-2CV | | PE-1 | PE-1-F | PE-1CV | PE-2 | PE-2-F | PE-2CV |
| 0.00 | -0.15 | 0.00 | 0.60 | -0.60 | -0.42 | 800 | 19.13 | 19.04 | 19.75 | 17.57 | 16.89 | 17.24 |
| 0.07 | -0.02 | 0.12 | 0.47 | -0.55 | -0.35 | 850 | 19.18 | 19.00 | 19.46 | 17.27 | 16.94 | 17.02 |
| 0.57 | 0.37 | 0.62 | 0.00 | -0.15 | -0.05 | 900 | 19.15 | 18.80 | 19.42 | 16.64 | 16.64 | 16.62 |
| 1.07 | 0.85 | 0.87 | 0.74 | 0.60 | 0.77 | 950 | 18.43 | 18.18 | 18.71 | 15.58 | 15.47 | 15.56 |
| 1.37 | 1.19 | 1.54 | 1.52 | 1.19 | 1.44 | 1000 | 17.71 | 17.29 | 17.58 | 14.07 | 14.18 | 14.47 |
| 2.94 | 2.69 | 2.96 | 3.93 | 3.31 | 3.46 | 1050 | 14.48 | 13.99 | 14.53 | 9.20 | 9.35 | 10.11 |
| 5.36 | 5.57 | 5.13 | 6.80 | 6.38 | 6.19 | 1100 | 9.78 | 8.73 | 10.54 | 4.87 | 4.11 | 4.98 |
| 8.58 | 7.81 | 7.84 | 9.21 | 8.45 | 8.55 | 1150 | 5.43 | 3.58 | 4.82 | 2.22 | 0.00 | 0.21 |

PE-1-F: 90% Muestra PE-1 + 10% feldespato; PE-1-CV: 80% Muestra PE-1 + 20% de cenizas volantes

Tabla 2.- Ensayos de cocción: a) Contracción lineal. b) Absorción de agua.

Table 2.- Firing test: a) Linear shrinkage. b) Water absorption.

mayoritario en ambas fracciones (50-70%) seguido por la caolinita (28-41%). Las materias primas formadas por arcillas ílticas suelen ser muy apreciadas por la industria cerámica, debido a su facilidad de formación de mullita a temperaturas relativamente bajas (Espinoza de los Monteros *et al.*, 1979), la presencia de caolinita en porcentajes considerables, proporciona una mayor refractariedad a estos materiales (Kapur *et al.*, 1995).

Del análisis químico realizado (tabla 1b), destacan los altos contenidos en SiO₂ (55%) y Al₂O₃ (26%), mientras que el óxido de hierro presenta un contenido demasiado bajo para la fabricación de productos coloreados, por lo que en principio podría pensarse que estos materiales serían aptos para la fabricación de productos de pasta blanca porosa y gresificados. Este óxido, junto con los óxidos alcalinos

y alcalino-térreos, son los responsables de generar la fase vítrea fluida, encargada del proceso de vitrificación (Fiori y Fabri, 1985; Sánchez Soto *et al.*, 1994). Es de destacar la ausencia de elementos nocivos (F, Cl, S⁻) que perjudicarían las paredes del horno y por tanto el proceso de cocción.

El análisis granulométrico realizado (tabla 1c) pone de manifiesto que en estos materiales están representados la práctica totalidad de los tamaños de partícula inferiores a 80 µm (muestra PE-1) e inferiores a 200 µm (muestra PE-2), predominando las fracciones arcilla y limo fino-medio. La amplia dispersión granulométrica juega un importante papel, mejorando el proceso de prensado y aumentando el grado de compactación de la pieza cerámica. Este hecho reduce la posibilidad de variación en las dimensiones de la probeta en seco, dan-

do lugar a valores de contracción lineal en seco del orden de 0.13% (muestra PE-1) y -0.02% (muestra PE-2).

En relación con la plasticidad, los valores obtenidos (tabla 1d) de límite líquido para ambas muestras son inferiores a 40, mientras que el índice de plasticidad oscila en torno a 10. Esto indica que son materiales poco aptos para su moldeo por extrusión, salvo que se aumente la plasticidad con la adición de arcillas más plásticas. Sin embargo, los ensayos realizados manifiestan una buena aptitud para su moldeo por prensado, resultando unos materiales óptimos para su empleo en soportes de pavimento y revestimiento cerámicos.

Los ensayos de cocción muestran el comportamiento de las probetas a distintas temperaturas (tablas 2 y 3). A temperaturas inferiores a 1000°C se observa una absorción de

| DENSIDAD APARENTE (gr/cm ³) | | | | | | TEMP. (°C) | POROSIDAD ABIERTA (%) | | | | | |
|--|-------|--------|------|--------|--------|-----------------|-------------------------|-------|--------|-------|--------|--------|
| PE-1 | PE-1F | PE-1CV | PE-2 | PE-2-F | PE-2CV | | PE-1 | PE-1F | PE-1CV | PE-2 | PE-2-F | PE-2CV |
| 1.81 | 1.56 | 1.51 | 1.83 | 1.65 | 1.59 | 800 | 34.70 | 29.74 | 29.89 | 32.10 | 27.90 | 27.46 |
| 1.85 | 1.56 | 1.51 | 1.85 | 1.66 | 1.58 | 850 | 35.40 | 29.73 | 29.40 | 32.00 | 28.10 | 26.86 |
| 1.85 | 1.64 | 1.57 | 1.61 | 1.66 | 1.59 | 900 | 35.40 | 30.76 | 30.40 | 31.70 | 27.68 | 26.40 |
| 1.83 | 1.78 | 1.61 | 2.07 | 1.71 | 1.62 | 950 | 33.60 | 32.41 | 30.15 | 32.20 | 29.53 | 25.15 |
| 1.92 | 1.82 | 1.70 | 2.13 | 1.77 | 1.67 | 1000 | 34.00 | 31.47 | 29.95 | 29.90 | 25.10 | 24.12 |
| 1.93 | 1.91 | 1.72 | 2.42 | 1.93 | 1.89 | 1050 | 27.80 | 27.56 | 25.00 | 22.20 | 29.06 | 19.13 |
| 2.06 | 2.02 | 1.92 | 2.40 | 2.22 | 1.93 | 1100 | 20.20 | 17.60 | 20.25 | 11.60 | 9.10 | 9.60 |
| 2.40 | 2.35 | 2.97 | 2.80 | 2.45 | 2.18 | 1150 | 13.00 | 8.41 | 10.96 | 7.90 | 0.00 | 0.46 |

PE-1-F: 90% Muestra PE-1 + 10% feldespato; PE-1-CV: 80% Muestra PE-1 + 20% de cenizas volantes

Tabla 3.- Ensayos de cocción: a) Densidad aparente. b) Porosidad abierta

Table 3.- Firing test: a) Bulk density. b) Open porosity.

agua elevada y una baja contracción lineal. Sin embargo, a partir de esta temperatura, se acelera el proceso de vitrificación, debido principalmente al aporte de óxidos fundentes procedentes de la destrucción de la ilita, dando como resultado un incremento paulatino de la contracción lineal y densidad aparente, así como, una disminución de los valores de absorción de agua y porosidad abierta. A la temperatura de máxima cocción (1150 °C), ambas muestras presentan una contracción superior al 8% y una absorción de agua de 5.4% y 2.2%, en las muestras PE-1 y PE-2 respectivamente. Este hecho hace recomendable la adición de determinadas materias primas complementarias, que actúen rebajando la C.L. y la A.A., para así poder obtener un producto gresificado.

Este objetivo se ha conseguido añadiendo a la pasta arcillosa sustancias como cenizas volantes y feldespatos, con una proporción del 20% y 10% respectivamente, que aportan la sílice necesaria para disminuir la C.L. y que aumente la cantidad de óxidos fundentes para acelerar el proceso de vitrificación. Como se observa en la tabla 2, el aporte de estos materiales no modifica sustancialmente las características del producto a baja temperatura, obteniéndose valores similares de C.L. y A.A. Sin embargo, a la temperatura de máxima cocción (1150 °C) la A.A. y P.A. son menores en las muestras con aditivos. A esta misma temperatura, los valores de contracción lineal se reducen a porcentajes inferiores al 8%.

Por último, el color de cocción para ambas muestras varía (tabla 4) desde tonos grises, en las muestras en verde, hasta coloraciones más claras a temperaturas de 1000 °C, con un incremento en los valores de L* (>80) y de b*, lo que daría a las probetas unas tonalidades gris-amarillentas. Este hecho se muestra más patente en el intervalo de temperaturas de 1000 - 1050 °C, donde tiene lugar la ruptura total de la estructura de la ilita, que libera el contenido en hierro existente en la muestra, dando una coloración gris-clara, con matices rosados. Al añadir las materias primas complementarias, no se aprecia variación significativa con los feldespatos, mientras que la adición de cenizas volantes incrementa los valores de b*, debido al aporte de hierro presente en las cenizas.

Conclusiones

Los materiales estudiados están constituidos mayoritariamente por arcillas del tipo ilitico caolínicas, con baja proporción de Fe₂O₃, por lo que en principio podrían emplearse en la fabricación de productos cerámicos de pasta blanca.

La distribución granulométrica es adecuada para el moldeo por prensado. Así mismo, los resultados de plasticidad obtenidos hacen a estas

| PE-1 | | | TEMP. (°C) | PE-1 CV | | |
|------|-----|------|-----------------|---------|-----|------|
| L* | a* | b* | | L* | a* | b* |
| 50.7 | 0.9 | 4.4 | VERDE | 50.8 | 0.6 | 5.1 |
| 81.9 | 4.2 | 7.9 | 800 | 78.2 | 5.2 | 10.8 |
| 83.4 | 4.1 | 7.5 | 850 | 79.3 | 4.6 | 10.8 |
| 84.2 | 3.9 | 7.3 | 900 | 80.4 | 4.7 | 10.9 |
| 83.3 | 4.0 | 7.4 | 950 | 80.9 | 4.6 | 10.9 |
| 83.7 | 3.9 | 8.0 | 1000 | 80.8 | 5.0 | 11.0 |
| 84.0 | 3.9 | 7.7 | 1050 | 80.1 | 5.2 | 11.7 |
| 81.8 | 4.1 | 9.9 | 1100 | 76.9 | 6.1 | 14.0 |
| 72.6 | 4.6 | 12.7 | 1150 | 69.0 | 7.0 | 14.6 |

PE-1-CV: 80% Muestra PE-1 + 20% de cenizas volantes

Tabla 4.- Análisis del color de las muestras PE-1 y PE-1-CV, en verde y a las distintas temperaturas de cocción.

Table 4.- Colour test of samples PE-1 and PE-1-CV, at green and different firing temperatures.

materias primas más adecuadas para el moldeo por prensado que por extrusionado, siendo también aptas para modificar convenientemente la plasticidad de otras arcillas más plásticas.

Los ensayos de cocción realizados sobre estos materiales a temperaturas comprendidas entre 950-1050 °C, ponen de manifiesto que pueden ser empleados como soporte para la fabricación de revestimiento de pasta blanca porosa, ya que su absorción de agua es superior al 10%, quedando incluidos dentro del grupo B-III de la normativa europea C.E.N. A temperaturas superiores (1150 °C) la adición de feldespatos y cenizas volantes reducen la contracción lineal y la absorción de agua, aunque no lo suficiente como para considerarlos aptos para la fabricación de productos gresificados, cuya absorción de agua no debe superar el 0.5%.

Agradecimientos

Los autores desean agradecer a D. Miguel Colomo, Ingeniero de Minas de la Empresa ENCASUR, la colaboración prestada en el acceso y muestreo en la explotación "Mina Emma". Este trabajo ha sido parcialmente financiado por el programa "Lineas precompetitivas" de la Universidad de Castilla-La Mancha.

Referencias

- Espinosa de los Monteros J.; Alvarez-Estrada D.; Morales Poyato F.; Rio Sanchez M.A. (1978). *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, Vol. 17, 2. pp: 73-78.
- Fabbri B.; Fiori C. (1985). *Miner. Petrogr. Acta*. Vol. 29-A, pp: 535-545.
- Julivert M.; Fonbote J.M.; Ribero A.; Conde L.S. (1972). *I.G.M.E.*
- Kapur S., Sakarya N., Karaman C., Fitzpatrick E.A., and Pagliai M. (1995). *Br. Ceram. Trans.*, 94 (1), pp: 33-37.
- Martín Pozas J.M. (1968). *Tesis Doc. Univ. Granada*, 194 pp.
- Parras J.; Sánchez C.; Luque F.J.; Rodas M.; Acosta A. (1995). *Geogaceta*, 18, pp: 153-154.
- Parras J.; Sánchez C.; Rodas M.; Luque F.J. (1996). *Applied Clay Science (en prensa)*.
- Sanchez-Soto P.J.; Diaz Hernandez J.L.; Raigon Pichardo M.; Ruiz Conde A.; Garcia Ramos G. (1994). *British Cer. Trans. Vol. 93. n°5*, pp: 196-201.
- Soler Gijón R. (1993). *Tesis Doctoral. Univ. Comp. Madrid*. 239 pg.