

# La cianita de O Pino (Santiago). Caracterización, purificación y aplicaciones

CAMPILLO, G. (\*), GUITIAN RIVERA, F. (\*), VARELA, A. (\*\*).



## RESUMEN

Se caracteriza e identifica un tipo de cianita de aluvión «canto rodado» localizado en el Ayuntamiento de O Pino próximo a Santiago.

Se estudia la purificación de la cianita después de su calcinación a temperaturas del orden de los 1.400-1.450 °C para su estabilización mediante transformación en mullita. El método seguido fue una separación electromagnética de alta intensidad del todo-uno previo acondicionamiento de las fracciones granulométricas.

Las impurezas que acompañan a la cianita, principalmente óxido de hierro, funden rodeando los granos y dando lugar a especies de baja susceptibilidad magnética. Se propone otro método de purificación basado en hacer la separación magnética antes de la calcinación con lo que se logran mejores resultados obteniéndose una cianita de alta pureza pero con una granulometría por debajo de 1 mm.

Se estudian las variables que influyen principalmente en la transformación a mullita durante la calcinación.

Por último se ensaya el empleo de esta cianita en la preparación de diversas composiciones de cerámica técnica y la fabricación de piezas de aplicación en los laboratorios de control de la industria siderúrgica que en la actualidad están ya comercializándose.

## ABSTRACT

One type of alluvial kyanite (rolling stones) located at the region around O Pino, near of Santiago in A Coruña province, is characterized and identified.

Refining of kyanite after heating in at temperatures ranging 1400-1450 °C for to stabilize it by transformation into mullite is studied. The method employed was an high intensity magnetic separation after size classification. The impurities of this kyanite, mainly iron oxides, melt surrounding the grains which are of low magnetic susceptibility. An alternative way of purification is proposed. This second method is based on making magnetic separation before calcination, and it gives better results obtaining an high purity kyanite, but with grain size below 1 mm.

Variables with main influence over the conversion into mullite during heating are studied.

Finally compositions made with this kyanite are tested. These pastes are employed in technical ceramics and in making pieces for use in tests of iron and steel industries and that actually are in the market.

## 1. DESCRIPCION DE LA ZONA

El presente trabajo tiene por objeto el estudio de las cianitas localizadas en los ayuntamientos de O Pino y Touro de la provincia de A Coruña y ambos próximos a Santiago.

El mineral se presenta en fragmentos sueltos de formación aluvial, eluvial y filoniana y un 20 % presenta la forma de «canto rodado» y aparece principalmente en las terrazas a orillas de los ríos que circundan la zona como son el Mera, Tambre, Brandelos y Ulla.

(\*) Departamento de Edafología. Facultad de Farmacia. Santiago.

(\*\*) Instituto Minerales de Sargadelos. Lugo.

## 2. CONSIDERACIONES GENERALES

Se denominan convencionalmente como «minerales del grupo de la silimanita» a una serie de silicatos de alúmina naturales conocidos con los nombres de andalucita, cianita y silimanita y que tienen la misma composición química.

Fórmula química .....	$Al_2O_3 \cdot SiO_2$
Composición teórica (%) ..	62,8    37,2

Este grupo se caracteriza por su transformación por calentamiento a temperaturas por encima de los 1.300 °C en mullita y sílice según una reacción que puede representarse como:



este rendimiento no se alcanza en la práctica por la presencia de impurezas, principalmente óxidos de hierro, titanio, álcalis o un ciclo de calentamiento insuficiente.

la sílice libre se combina con estas impurezas para dar una fase vítrea y si está presente en exceso puede cristalizar en forma de cristobalita. La transformación se realiza a distintas temperaturas y va acompañada de un aumento de volumen.

mineral	temperatura transformación(°C)	incremento volumen(%)
cianita	1200 - 1500	16 - 18
andalucita	1350 - 1450	4
silimanita	1530 - 1650	6

la cinética de la reacción varía de unos minerales a otros influida por variables diversas tales como la granulometría, ciclo de calentamiento e impurezas.

Este grupo de silicatos se emplea con frecuencia en la fabricación de refractarios para hornos en la industria siderúrgica, vidrio y cerámica, como materias primas para la incorporación de mullita. Este componente presenta una buena resistencia a la abrasión, choque térmico, ataque de las escorias junto a un bajo coeficiente de expansión, propiedades todas ellas de gran interés. En los refractarios la cianita se emplea casi siempre calcinada y con una granulometría variada pero que oscila entre los 0 - 3 mm. aunque predomine la fracción gruesa mientras que las finas son aconsejables para corregir los balances granulométricos, para la fabricación de refractarios monolíticos y morteros, así como también para composiciones de cerámica blanca en la que sea necesaria la presencia de  $Al_2O_3$ .

Modernamente se está estudiando este grupo como materia prima para la obtención de alúmina como fase previa a la obtención del aluminio.

A veces, se utiliza la cianita en su estado crudo y aprovechando su expansión para corregir las contracciones producidas en la cocción.

### 3. PLANTEAMIENTO DEL TRABAJO

Se comienza por la caracterización de la cianita mediante su análisis químico y composición mineralógica. Seguidamente se estudian dos alternativas para su purificación y calcinación según los esquemas propuestos en la página 7. Por último, se estudia su aplicación como componentes de diversas composiciones cerámicas para la fabricación de porcelana técnica.

### 4. PARTE EXPERIMENTAL

#### 4.1. Identificación (ver tabla I página 5)

##### 4.1.1. *Análisis químico*

Se lleva a cabo por espectrofotometría de absorción atómica con un equipo VARIAN/AA-6. En la tabla se indica un análisis promedio de las distintas muestras analizadas.

##### 4.1.2. *Análisis mineralógico*

Por difracción de rayos X según el método del polvo cristalino con radiación  $K_2$  del Cu en un equipo PHILIPS PW - 1010/30.

##### 4.1.3. *Densidad*

Por picnometría se obtiene un valor de 3,485 gr/cc frente al de 3,630 gr/cc que correspondería al mineral puro.

##### 4.1.4. *Estado del hierro presente.*

Con vistas a la posterior purificación de la cianita era necesario determinar el estado del hierro existente lo que se hizo utilizando un método de extracción selectiva con ditionito de cinc seguida de una solubilización en medio ácido fuerte. Los resultados obtenidos indican que del total del hierro presente que expresado como óxido y según el análisis químico es de un 0,63 %, el 13 % se encuentra como tal óxido y un 48 % en minerales accesorios, ambos con posibilidades de poder ser separados mediante tratamiento magnético de alta intensidad. El 39 % restante no es susceptible de ser separado y corresponde al hierro asociado a la red de la cianita.

#### 4.2. Purificación de la cianita

Se proponen dos caminos como se indica en el esquema de la página 7 identificados con las letras A y B. La diferencia fundamental estriba en que en el primero la purificación es posterior a la calcinación, mientras que en el segundo se purifica la cianita cruda y después se calcina.

A continuación describiremos las etapas comunes a ambos procesos que son la molienda y fraccionamiento granulométrico, la separación magnética y la calcinación a temperaturas del orden de los 1.400 °C.

##### 4.2.1. *Molienda y fraccionamiento granulométrico*

Se trata de un preacondicionamiento de las muestras para conseguir un espectro granulométrico cerrado con lo que la separación magnética es más eficaz. La molienda se realiza en

Análisis Químico

SiO <sub>2</sub> .....	38 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	60 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	0,63 %
TiO <sub>2</sub> .....	0,1 %
CaO .....	0,17 %
MgO .....	0,6 %
K <sub>2</sub> O .....	1,0 %
Na <sub>2</sub> O .....	0,5 %
p. 1.000 °C	0,1 %

Análisis Mineralógico

Cianita .....	90 - 95 %
Cuarzo y micas .....	5 - 10 %

Densidad3,485 gr/cm<sup>3</sup>Estado del Fe presente

Amorfo .....	13 %
Minerales acesorios .....	48 %
Fe asociado a la cianita .....	39 %

Tabla 1.- Características medias de la cianita.

un molino de rodillos y el fraccionamiento en una multicriba vibrante de frecuencia controlada-tipo Baltar obteniéndose cuatro fracciones:

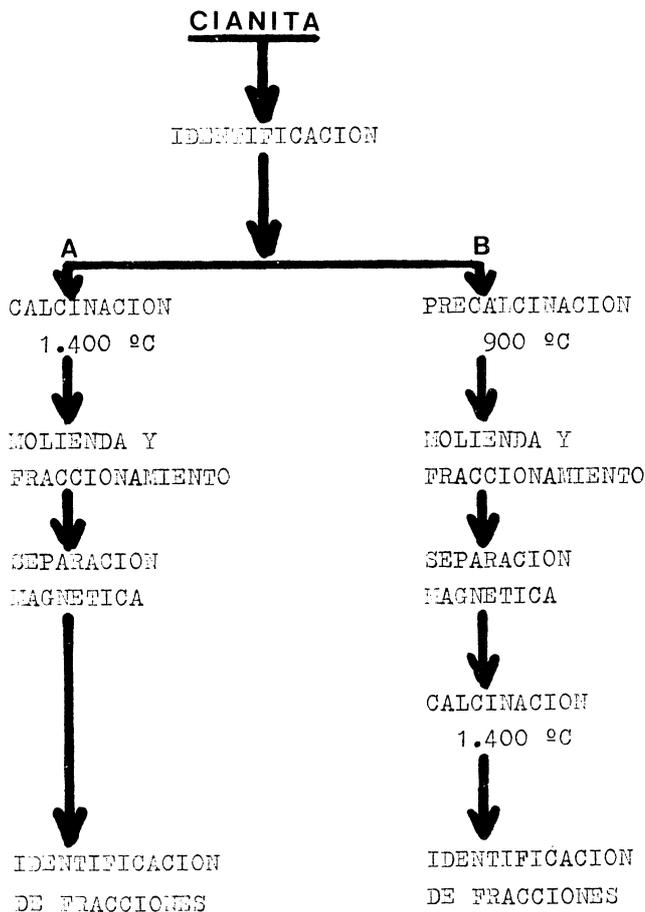
-1,5 mm + 0,5 mm., - 0,5 mm + 0,25 mm.- 0,25 + 0,10 mm, y - 0,10 mm.

4.2.2. *Tratamiento magnético*

Una vez la muestra acondicionada granulométricamente se pasa cada fracción por una separadora magnética de alta intensidad y lecho fluido — tipo BALTAR— de donde salen dos fracciones, una magnética que son las impurezas y la otra no-magnética que mayoritariamente es cianita.

### 4.2.3. Calcinación

Se lleva a cabo en un horno túnel industrial — tipo MONOLUME— con un techo máximo de temperatura de 1410-1335 °C (conos Seger 14-15) y un tiempo de residencia en el intervalo máximo de temperatura de 90 minutos. La cianita en forma de canto rodado aumenta de volumen y resquebraja lo que facilita su posterior quebrantamiento.



### 4.2.4. Proceso A

El material calcinado presenta el característico aumento de volumen y los cantos rodados están resquebrajados profundamente. En las grietas puede observarse parte de las impurezas fundidas con un aspecto marrón negruzco, y por razones aparece una película de color marrón muy claro producida por la fusión del óxido de hierro pero en bajas concentraciones. Una vez hecho el fraccionamiento a la granulometría deseada se pasa por la magnética observándose que aquellos granos de color oscuro que corresponden a impurezas con un contenido en

óxido de hierro relativamente alto se separan perfectamente, mientras que en aquellas otras en que la concentración es menor no se separa porque predomina la masa volumétrica del mineral no-magnético.

#### 4.2.5. *Proceso B*

Para que las impurezas no fundan sobre la superficie de los granos de cianita manchándolos se pensó en eliminarlos antes de la calcinación siguiendo el mismo tratamiento magnético. El problema se presentó a la hora de reducir el tamaño de grano por debajo de 1 mm, ya que los cristales de cianita son tabulares, largos y agrupados en hojas que tienen una dureza aproximadamente de 5 en su dirección longitudinal y de 7 en la perpendicular a ella. Al pasar los granos de cianita por un molino de rodillos se aplastan y compactan impidiendo obtener una granulometría correcta por tamizado.

Para evitar esta dificultad se sometieron los cantos rodados a una precalcación a 800-900 °C durante 2 horas en un horno intermitente y a continuación se quebrantaron en una machacadora de mandíbulas con lo que en apariencia aumenta su fragilidad y hace posible una posterior reducción del tamaño en el molino de rodillos. Conseguida la granulometría deseada, la separación magnética y calcinación se hicieron según el tratamiento ya descrito.

A simple vista se puede observar ya que los granos de cianita calcinados estaban mucho más limpios que los del proceso **A** y que había desaparecido en su mayor parte esa película de óxido de hierro que los recubría e impurificaba.

## 5. INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS (Tablas 2 y 3)

### 5.1. *Purificación de la cianita*

Comparando los resultados de ambas tablas, observamos en la 2 que el total de minerales magnéticos separados oscila entre un 4 - 5 % y apenas varía con la granulometría. El contenido de hierro final separado expresado en forma de óxido, varía entre un 18 - 22 % y tampoco se observa influencia de la granulometría.

En la tabla 3 —proceso B— la cantidad de magnéticos separados oscila entre un 3-7,5 % ya que descartamos el valor más alto que puede ser debido a un arrastre anormal de mineral no-magnético. El contenido de hierro oscila entre un 37,5-55,5 y va aumentando a medida que disminuye la granulometría. El último valor es un poco superior al determinado como límite (48 %) lo que es debido a algunos granos de mineral no-magnético que pueden ser arrastrados por el plato.

En resumen se puede decir que el proceso **B** es de mayor eficacia y rendimiento, en la separación de minerales magnéticos como lo confirma el contenido en óxido de hierro de las respectivas fracciones separadas.

### 5.2. *Variación del contenido de álcalis (Tabla 4)*

En la fracción magnética se observa la presencia de micas y para tratar de cuantificarlas se determinó el contenido en álcalis de las fracciones magnéticas separadas en el proceso **B** y se comparó con los resultados antes del tratamiento magnético.

Como puede deducirse de los valores de la tabla el contenido en álcalis disminuye un 35 -45 % del existente inicialmente lo que sin duda es un hecho de interés ya que las micas actúan como fundente disminuyendo la refractariedad de la cianita calcinada.

5.3. Variación del contenido de mullita (tabla 5)

El contenido de mullita después de la calcinación a que fue sometida la cianita en ambos procesos apenas varía de uno a otro y tampoco tiene mayor influencia la granulometría por lo que puede preverse que el factor que va a estar afectando más la transformación cianita a mullita va a ser el ciclo de calentamiento. Se llega a un contenido máximo de mullita de un 68 % lo que representa un 78 % del teórico calculado.

Tabla 2.- Separación magnética de cianita calcinada.  
(Proceso 1)

Granulometría	% No magnéticos.	% Magnéticos	% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Extraído
			Inicial	Final	
+0,5 mm.	35	5	0,64	0,5	22
-0,5 + 0,25	95,5	4,5	0,62	0,5	19,5
-0,25+0,10	95,6	4,4	0,61	0,5	18
-0,10mm	95,7	4,3	0,61	0,5	18

Tabla 3.- Separación magnética de cianita precalcificada. (Proceso 1)

Granulometría	% No magnéticos.	% Magnéticos	% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> preparado
			Inicial	Final	
+0,5 mm	92,6	7,4	0,64	0,40	37,5
-0,5+0,25	85	15	0,62	0,39	37
-0,25+0,10	91	9	0,61	0,29	52,5
-0,10mm	96,3	3,3	0,61	0,27	55,5

Tabla 4.- Variación del contenido en álcalis con el tratamiento magnético

Fracción	Inicial			Final			Reducción
	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Total	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Total	
+0,5 mm	1,0	0,5	1,5	0,67	0,30	0,97	35,5
-0,5 + 0,25	1,0	0,5	1,5	0,55	0,27	0,82	45,5
-0,25 + 0,10	1,0	0,5	1,5	0,55	0,28	0,83	45
-0,10 mm	1,0	0,5	1,5	0,55	0,28	0,83	45

Tabla 5.- Variación del contenido en mullita en los procesos A y B (%)

Fracción	Mullita A	Mullita B
-0,5 mm	60	64
-0,5 + 0,25 mm	65	66
-0,25 - 0,10 mm	65	66
< 0,10 mm	67	68

## 6. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA/TIEMPO EN LA CALCINACION DE LA CIANITA

Para concretar lo anteriormente expuesto sobre la influencia del ciclo de calentamiento hemos calcinado muestras de cianita a distintas relaciones temperatura/tiempo y determinado el contenido de mullita transformada mediante difracción de rayos X.

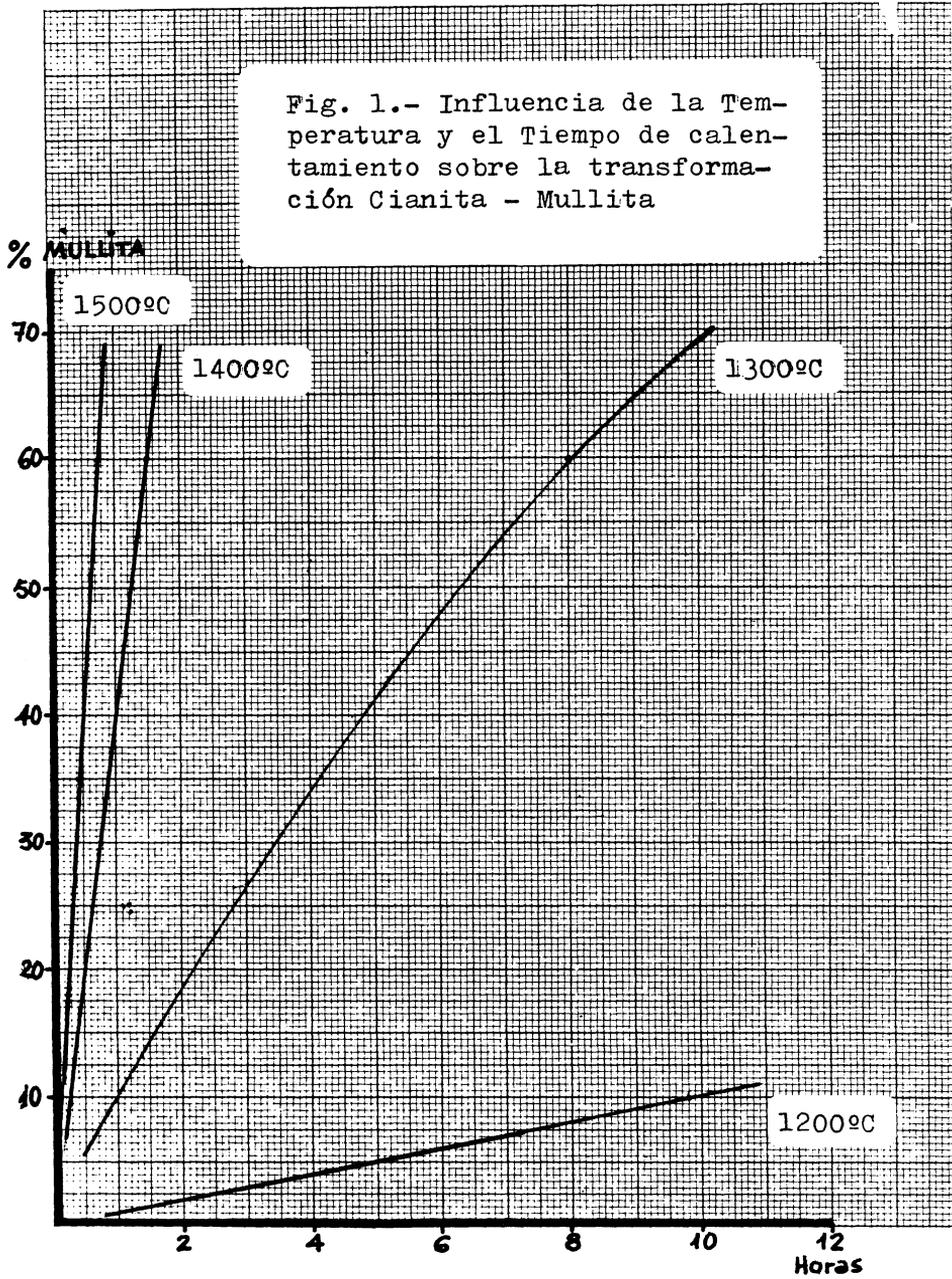
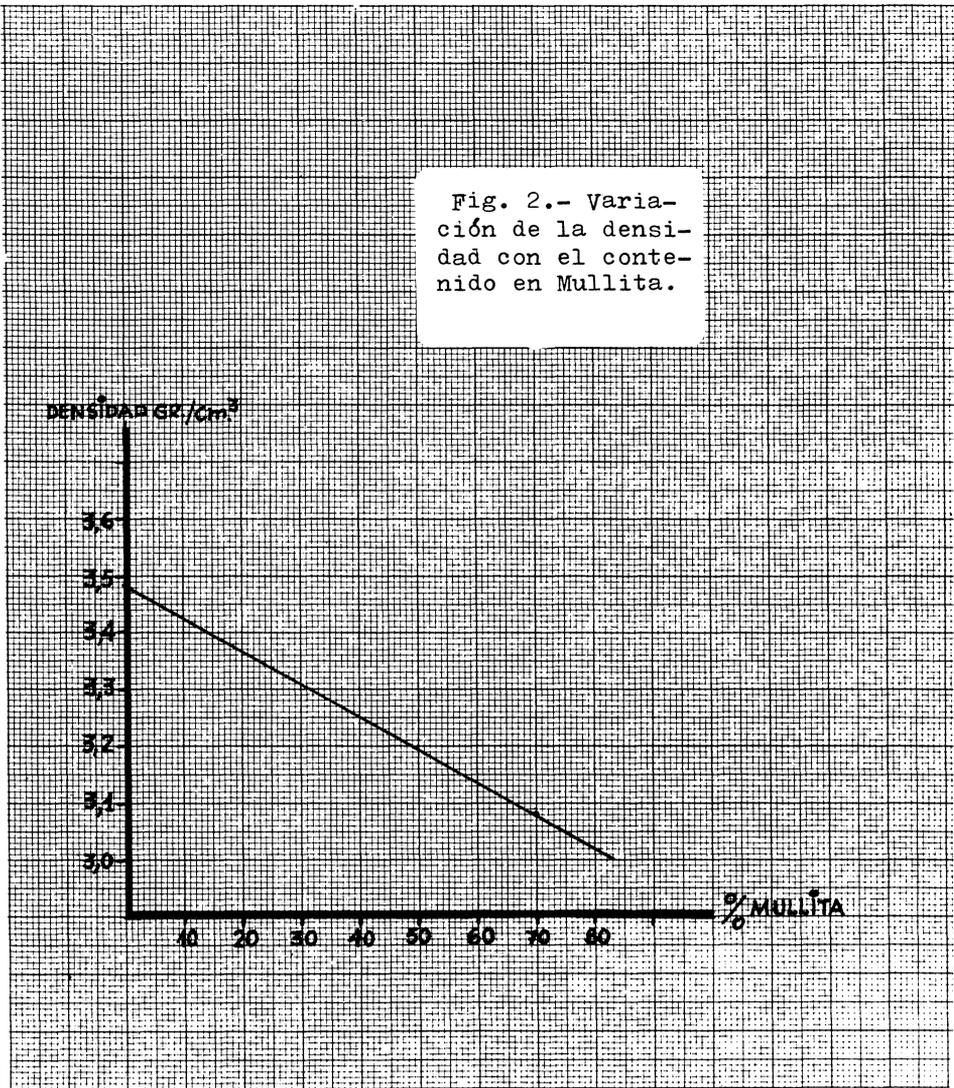


Fig. 2.- Variación de la densidad con el contenido en Mullita.



Las relaciones estudiadas fueron las siguientes:

- 1200 °C/10 horas en un horno eléctrico de laboratorio
- 1300 °C/10 " " " "
- 1400 °C/ 2 horas en un horno industrial tipo MONOLUME
- 1500 °C/ 1 en un horno a gas propano de laboratorio

En la figura 1 se han representado los resultados obtenidos poniendo en abscisas las horas de calentamiento y en ordenadas la mullita obtenida.

Como puede apreciarse la influencia es decisiva pues mientras a 1200 °C en 1 hora apenas se ha detectado mullita, para ese mismo tiempo a 1500 °C se tiene ya un 70 %. Puede concluirse que el contenido de mullita crece a medida que aumenta la temperatura en primer lugar y después viene favorecida por el tiempo que dure la transformación.

## **7. VARIACION DE LA DENSIDAD CON EL CONTENIDO DE MULLITA.**

La densidad se determinó por picnometría y el contenido de mullita por difracción de rayos X. Los resultados obtenidos se llevaron a una gráfica (fig. 2) representando en ordenadas la densidad y en abscisas el % de mullita. Como puede apreciarse la gráfica es una recta en la que se observa que la densidad disminuye a medida que aumenta el contenido de mullita. Este valor es de gran importancia en la fabricación de refractarios por lo que constituye un método rápido y sencillo para el control de la transformación a mullita.

## **8. PREPARACION DE COMPOSICIONES CERAMICAS CON LA CIANITA OBJETO DE ESTE ESTUDIO**

Una de las aplicaciones que se estudió fue la fabricación de navecillas y tubos de combustión, materiales de laboratorio típicos de la industria siderúrgica para la determinación del carbono y azufre de los aceros por el método Stróhleim.

Se prepararon diversas composiciones en base a la cianita y caolín a la vez de mineralizadores al objeto de obtener la máxima cantidad de mullita posible y proporcionar a las pastas cerámicas una buena resistencia al choque térmico y elevada refractariedad. De las numerosas composiciones estudiadas se eligió una cuyas características químicas y técnicas se indican en la tabla 6.

Se obtuvieron piezas con esta composición, las navecillas por prensado y los tubos por extrusión y se enviaron a diversos laboratorios industriales para su ensayo antes de emplearlos. Las navecillas mostraron un buen comportamiento especialmente su resistencia al ataque del acero fundido. Los tubos de combustión mostraron buen comportamiento pero susceptible de mejora ya que presentaban un principio de deformación con flecha a las 150 horas de empleo debido a que las temperaturas del ensayo se acercaron a las de vitrificación de la pasta.

## **9. CONCLUSIONES**

Después de estudiar los dos procesos propuestos para la purificación de la cianita —canto rodado— y a la vista de los resultados obtenidos, puede deducirse que es más eficaz e interesante el proceso B que implica la separación de las impurezas magnéticas antes de la calcinación a temperaturas por encima de los 1400 °C. Tanto el contenido en hierro como el de álcalis disminuye lo que va a repercutir en la calidad de la cianita y en consecuencia en su precio lo que posiblemente justificaría la precalcinación a 800-900 °C que se ha hecho.

En cuanto a la transformación de la cianita en mullita la variable que tiene una mayor influencia es la relación temperatura/tiempo, siendo preferible un aumento de aquélla y no del tiempo trabajando a temperaturas más bajas.

En este trabajo se ha estudiado la purificación de cianita de tamaño 1 mm lo que puede tener interés para la fabricación de algún tipo de refractario específico, así como la fabricación de masas y morteros refractarios, pero queda fuera del campo de empleo de los refractarios de medio y alto contenido en alúmina que son los de mayor aplicación ya que las granulometrías son superiores. Es preciso, pues, no dar por terminado este trabajo y seguir investigando la purificación de la cianita según el método propuesto, pero para granulometrías comprendidas entre 1-3 mm.

Otra idea que puede tener interés es moldear la forma refractaria añadiendo la cianita cruda y hacer una única cocción tratando de conseguir la transformación de la cianita al mismo tiempo que las características técnicas exigidas a este tipo de refractarios.

Tabla 6.- Composición y propiedades de la pasta cerámica técnica.

<u>Composición</u>	<u>Análisis Químico</u>
Cianita calcínada ..... 50 %	SiO <sub>2</sub> ..... 48
Caolín ..... 40 %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ..... 47
Arcilla Porriño 5 %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ..... 0,98
Talco ..... 5 %	CaO ..... 0,30
	MgO ..... 2,16
	K <sub>2</sub> O ..... 1,50
	Na <sub>2</sub> O..... 0,47

Propiedades Técnicas

Agua amasado .....	33%
Contracción verde-seco .....	3%
"    seco-cocido .....	7%
% Absorción de agua .....	2%

Composición mineralógica de las piezas cocidas

Mullita .....	55%
Fase vítrea .....	45%

## BIBLIOGRAFIA

- ANONIMO: «Sillimanite minerals. Synthetics encroaching on markets» Junio, p. 41-59.
- JAIN, D. C., BROWN JR, J. J. and KAY, C. B. (1974): «Study of thermal decomposition of kyanite using Density Measurements». Ceram. Bull. vol. 53, n° 9, p. 650-653.
- JOURDAIN, A. (1966): «La Technologie des Produits Céramiques Refractaires». ed. Gauthier-Villars. París.
- MUCHART, H. and KOEGEL, H. (1976): 2nd «Industrials Minerals». International Congres-Munich.
- OJEA, R. (1971): Propaganda comercial. O Carballiño (Ourense).
- VARLEY, E. R. (1965): «Sillimanite». Ed. Her Majesty's Stationery Office. London.