Caracterización físico-química y mineralógica de la escoria de fundición de ferroníquel de Moa

Yaritza Ramírez-Cruz Arturo Luis Rojas-Purón José Alberto Pons-Herrera

Resumen

La escoria de fundición de ferroníquel obtenida a escala piloto a partir del mineral saprolítico del yacimiento Moa Occidental, se caracterizó desde el punto de vista físico, químico y mineralógico con el objetivo de evaluar sus posibilidades de utilización industrial. Mediante Espectrometría por Fluorescencia de Rayos X y Difracción de Rayos X se constató que en su composición existen fundamentalmente óxidos de silicio y magnesio, con valores promedios de 46% el primero y 37 % el segundo. El olivino, la forsterita y la clinoenstatita se identificaron como sus fases mineralógicas principales. La densidad es de 3,20 g/cm³; temperatura de fusión de 1 650°C y viscosidad de 6,5 poises. Estos resultados evidenciaron similitud con escorias de ferroníquel obtenidas en otras partes del mundo, que son usadas como material abrasivo, material de construcción y refractario.

Palabras clave: Escorias; fundición; olivino; forsterita; enstatita.

Physical, mineralogical and chemical characterization of Moa ferronickel slags

Abstract

A pilot experiment was carried out by obtaining ferronickel casting slag from the saprolitic ore contained in Moa Occidental ore body for characterization of its physical, mineralogical and chemical composition in order to prove it has potential to be used on a large scale basis. With the application of X-ray fluorescence spectrometry and X-ray diffraction, it was confirmed that it is composed of mainly silica and magnesium oxides of 46% and 37%; respectively on average. Olivine, forsterite and clinoenstatite were identified as the main mineralogical phase. Density, casting pressure and viscosity were 3,20 g/cm³, 1 650°C and de 6,5 poise; respectively. The results indicated there it is similar to the ferronickel slags obtained and used in construction as abrasive and refractory material (sandblasting) in other countries.

Key words: Slags; casting; olivine; forsterite; enstatite.

1. INTRODUCCIÓN

A inicios de la década del noventa la industria del níquel en Cuba inició estudios para la producción de ferroníquel en Moa, como parte del aprovechamiento integral de los yacimientos ferroniquelíferos. En las investigaciones iniciales se caracterizaron los horizontes inferiores de serpentinita, remanentes de la explotación de los horizontes lateríticos, los cuales mostraron contenidos de níquel, sílice y magnesio, aptos para ser utilizados en la esfera metalúrgica cubana actual. Los resultados preven la utilización de 1 410 millones de t/año de mineral saprolítico para obtener aproximadamente 68 000 t/año de ferroníquel (Ramírez & Pons 2008).

Como residuales del proceso metalúrgico se generará un volumen de escorias de más de un millón de t/año, lo que significa un reto para la industria por los elevados impactos ambientales que causarán. En la búsqueda de solución a este problema, se han realizado investigaciones con el objetivo de encontrar aplicaciones para este material residual, para lo cual se requiere la caracterización de las escorias resultantes del proceso de fundición de ferroníquel.

Al nivel mundial las escorias de ferroníquel han sido evaluadas según las propiedades mecánicas para su utilización en la industria de la construcción como áridos y material de relleno, así como en la producción de pigmentos para pinturas anticorrosivas y cemento (Mongomery & Wang 1991; Zevgolis & Mposkos 1993; Takayuki & Nobuaki 1998; Shoya & Sugita 1999; Dourdounis & Stivanakis 2001; Batis & Zagogiannis 2001). Juzga et al. (2009) valoran el uso de la escoria de ferroníquel, de forma complementaria, como sustituto de la arena en la limpieza de superficies metálicas, con aceptables resultados. Sin embargo, desde el punto de vista composicional, los resultados más precisos lo presentan Cogollo & Hernández (2006) que caracterizan muestras de escorias provenientes de la planta de ferroníquel de Cerro Matoso (Colombia), estableciendo que los sólidos analizados eran ricos en Fe₂O₃ y NiO, compuestos por enstatita (piroxeno), con una matriz vítrea ferrosa compleja. Pérez Rodríguez & Pérez Villamil (2007) detectaron además en la escoria colombiana MgO, SiO_2 , AI_2O_3 y FeO, estando representadas fundamentalmente por piroxenos y cristobalita.

Los primeros trabajos sobre la producción de ferroníquel en Cuba fueron realizados por Hernández & Castellanos (1978) y Onishin & Castellanos (1986), pero estos no contemplan el estudio de las escorias que genera el proceso. En el 2003, Calzada-Pompa y Pons determinaron desde el punto de vista teórico, por balance de materiales, las características químicas y los posibles usos de las escorias de fundición de ferroníquel en Moa, proponiendo su utilización como polvos abrasivos para máquinas de

sandblasting. Ninguno de estos estudios previos ofrece resultados experimentales de caracterización de las escorias cubanas.

Los trabajos realizados con muestras de escorias del proceso de fundición de ferroníquel, han demostrado las posibilidades de utilización como material refractario. Adicionalmente se realizaron estudios que incluyen análisis de mercado para su uso como material abrasivo (*sandblasting*) y áridos (Barroso *et al.* 2007).

El objetivo de la presente investigación es mostrar los resultados de la caracterización química, física y mineralógica de las escorias de fundición de ferroníquel en Moa, que permitan evaluar sus posibilidades de utilización industrial.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

La caracterización de la escoria de fundición de ferroníquel en Moa requirió de la aplicación de un conjunto de métodos a las muestras seleccionadas, en diferentes laboratorios y equipos, así como la aplicación de varios software. Los procedimientos seguidos y los métodos aplicados se exponen a continuación.

2.1. Obtención de las muestras

Las muestras de escorias utilizadas en la investigación fueron obtenidas de pruebas de fundición realizadas en el Centro de Desarrollo e Insumos Tecnológicos (D`Sit) de Nicaro. El mineral saprolítico original se obtuvo del yacimiento Moa Occidental, previsto para la explotación industrial.

Se fundió una tonelada de mineral reducido (calcinado) en un horno Herreshoff del Centro de Investigaciones del Níquel (CEDINIQ) en Moa y se obtuvo un volumen de escorias, con las que se conformó una muestra compósito de 200 kg, las que se trasladaron al laboratorio de beneficio de los materiales del Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa para su preparación mecánica e investigación.

2.2. Análisis granulométrico

Las muestras de escorias fueron caracterizadas inicialmente desde el punto de vista granulométrico, teniendo en cuenta los diámetros medios de los fragmentos, mediante la ecuación 1 (Andreiev 1980):

$$d = l \cdot a \cdot h$$

Donde:
$$l - l \arg o(mm)$$

$$a - ancho(mm)$$

$$h - altura(mm)$$

d - diámetro(mm)

(1)

Los fragmentos fueron separados por clases, empleando los tamices: 100; 35; 20; 13; 6,3; 3 y 1 mm y luego pesados. La Figura 1 muestra una fotografía de las escorias obtenidas.



Figura 1. Muestra de escoria de fundición de ferroníquel obtenida en las pruebas piloto.

Posteriormente fueron sometidas a un proceso de preparación mecánica, mediante trituración, clasificación y molienda; la reducción de tamaño se realizó en dos etapas de trituración, determinadas a partir de la ecuación 2 (Mitrofanov 1982):

(2)

$$S = \frac{D_1}{d_2}$$

Donde:

D₁- dimensión máxima de la muestra de entrada (mm)

d₂- dimensión máxima después de la trituración (mm)

La trituración primaria se realizó por aplastamiento, empleando un triturador con superficie ranurada, según las siguientes características:

Longitud de la quijada ----- 320 mm.

Boca de alimentación:

Ancho ---100 mm. Largo -----165 mm. Boca de descarga ----30 mm

La trituración secundaria se efectuó en un triturador de mandíbula con superficies planas, provisto de suspensión superior y movimiento simple, con las características siguientes:

Longitud de la quijada-----150 mm.

Boca de alimentación: Ancho ----55 mm. Largo -----75 mm.

Boca de descarga----- 6,3 mm

El proceso de molienda se realizó en un molino de bolas de laboratorio de 19,5 cm de diámetro interior y 24 cm de longitud con una velocidad de rotación de 70 r.p.m, aplicando un tiempo de 25 minutos y un coeficiente de llenado de 50% de la carga de bolas.

2.3. Temperatura de Fusión

Para la determinación de esta propiedad física se emplearon los diagramas ternarios establecidos por Zevgolis & Mposkos, 1993.

2.4. Determinación de la dureza

La dureza del material se determinó con un durómetro por el método de Brinell, con una acción de carga de 100 kgf y un penetrador de bola de acero **(ASTM E10 - 12 STANDARD)**. Empleándose muestras de la escala de dureza de Mohs para su verificación.

2.5. ANÁLISIS QUÍMICO

Se utilizó la técnica de Espectrometría por Fluorescencia de Rayos X, empleando un equipo Philips PW 1404 de 1986. Se procesó las muestras con un régimen de voltaje de 100 Kw y 100 mA de corriente, para determinar: Fe, Ni, Co, Cu, Mn, Si y Mg. Se empleó el Software X-40, con análisis de control externo en los laboratorios del Centro de Investigaciones Metalúrgicas ELKEME, en Grecia.

2.6. ANÁLISIS MINERALÓGICO

Para la determinación de fases cristalinas se utilizó un difractómetro alemán modelo HZG-4, empleando una radiación $CoK\alpha$, bajo las siguientes condiciones de trabajo:

- Velocidad del goniómetro: 2 ⁰/min.
- Rendija utilizada (detector): 0,79 mm.
- Constante de tiempo: 2 segundos.
- Condiciones eléctricas: 30 mA. y 40 kV.

En la identificación de las fases se utilizó el software de procesamiento *Analyze* para la identificación de las fases, instalado en el laboratorio de Roentgenografía del Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa. Los análisis de control externo se realizaron en los laboratorios del Centro de Investigaciones Metalúrgicas (ELKEME), Grecia, mediante el empleo de un difractómetro Phillips modelo PW-1729 X + PW-1820 del año 2005, con monocromador de grafito y radiación CuK α 1, utilizando como fichero de referencia el JCPDS del *International Centre for Diffraction Data*. En la obtención y procesamiento de datos se utilizó el programa *APD-Identify* que permitió la interpretación y representación gráfica de los difractogramas.

Las propiedades físicas como la densidad, viscosidad, basicidad, temperatura y otras, se determinaron utilizando el software Metsim V 14.09 del Centro de Proyectos del Níquel (CEPRONIQUEL de Moa, Cuba), apoyado en la composición química de las escorias y en los diagramas triples que relacionan estas propiedades.

3. RESULTADOS

3.1. Análisis granulométrico

La muestra inicial posee una granulometría inferior a 130 mm (Figura 2), en la cual el 80% es de grano entre 40 y 45 mm, y el 50% de los granos están entre los 80 y 100 mm, lo que concuerda con los resultados presentados por Mitrofanov (1982), para las escorias.



Figura 2. Granulometría de la muestra inicial de escoria de fundición de ferroníquel.

Una vez sometido el material al proceso de reducción de tamaño mediante la trituración, se obtiene una mayor homogeneidad en los granos, con una representación lineal (Figura 3) con buen coeficiente de correlación, donde el 100% del material posee un tamaño de grano inferior a 13,81 mm, el 80% inferior a 3 mm y el 50% una granulometría entre 5 y 10 mm.



Figura 3. Característica granulométrica de las escorias de fundición después de la trituración.

3.2. Composición química

La escoria de fundición de ferroníquel en Moa está compuesta principalmente por óxidos de silicio y magnesio en el orden de un 35 a un 45% (tabla 1); además de ciertas cantidades de FeO, Al₂O₃ y CaO, que en total representan el 75%.

Componentes	Rango de contenido (%)
NIO	0,04 - 0,2
CoO	0,01 – 0,02
FeO	6 - 8
MgO	34 - 38
SiO ₂	35 - 46
Cr ₂ O ₃	0,5 - 2
Al ₂ O ₃	3 - 4
CaO	2 - 3
Р	0,1 - 0,4
S	0,08 – 0,1
С	0,08 – 0,3

TABLA 1. COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LAS ESCORIAS DE FUNDICIÓN DE FERRONÍQUEL EN MOA

Están presentes también en la composición de las escorias los óxidos de níquel y cobalto que no se redujeron y constituyen pérdidas del proceso, con contenidos que pueden llegar hasta un 0,2 y 0,02 % respectivamente. Además se pierde cierta cantidad de hierro, en el rango de 6-8 %, por lo que es recomendable recuperar, mediante separación magnética, estos componentes antes de cualquier otro tratamiento con las escorias.

Estas escorias se parecen, de acuerdo a su composición química, a las de la planta de Loma de Níquel en Venezuela, y Falcondo en República Dominicana, las que se emplean en la industria de la construcción, y teniendo en cuenta sus contenidos de sílice y magnesio permite incluirla dentro de los materiales refractarios según Kribandin (1989), que sugiere la posibilidad de utilizar estas escorias en la elaboración de mezcla refractaria.

En general, las escorias de plantas productoras del mundo están formadas por óxidos de silicio, hierro y magnesio en más del 90 %, con

excepción de las escorias de Larco, en Grecia, las cuales poseen mayor contenido de óxido de hierro y más bajo contenido de óxido de magnesio (Tabla 2).

Plantas	Daío	Compuestos Óxidos						
productoras	Pais	NiO	CoO	FeO	MgO	SiO ₂	CaO	AI_2O_3
ferroníquel Moa	Cuba	0,14	0,015	7,6	35,03	44,28	2,85	3,7
Aneka	Indonesia	0,07	0,01	4,5	32,7	56,7	7,51	2,05
Cerro Matoso	Colombia	0,25	0,02	14,7	20	55,5	ND	2,3
Falcondo	Rep. Dominicana	0,14	0,01	13,9	29,3	43,4	ND	2,6
Hyuga	Japón	0,07	0,002	10,9	31,1	50,9	0,52	ND
Larco	Grecia	0,15	0,02	32,7	3,1	36,8	ND	7,9
Loma de Níquel	Venezuela	0,11	0,02	11,8	36,6	45,3	0,55	2,1
SLN Eramet	Nueva Caledonia	0,14	0,02	5,74	31,4	55,8	ND	0,9
Nippon Yakin	Japón	0,22	ND	7,17	25,6	48	5,4	1.23
Pacific Metals	Japón	0,07	0,02	11,6	32,6	49,6	ND	1,6

Tabla 2. Composición química promedio (%) de las escorias generadas en las principales plantas productoras de ferroníquel en el mundo.

ND: No determinada

3.3. Temperatura de fusión

Esta importante propiedad física de las escorias se determinó utilizando los diagramas ternarios, teniéndose en cuenta los compuestos que más influyen en la composición química, para este caso es el diagrama triple FeO-SiO₂-MgO, ya que estos compuestos alcanzan más del 90 % de la composición química de estas escorias, dando por resultado una temperatura de fusión para las escorias de Moa de 1 650 ⁰C, su ubicación para las condiciones del proceso se representa en la Figura 4.



Figura 4. Ubicación de la escoria de fundición de ferroníquel de Moa.

3.4. Dureza

El valor de la dureza fue de 95 HRB, y verificada según la escala de Mohs, con valores de 6 a 7, similar a las escorias japonesas utilizadas como material abrasivo, como lo expone Calzada-Pompa y Pons (2003).

De acuerdo con las propiedades físicas de estas escorias de Moa (tabla 3), se caracterizan por una adecuada manejabilidad, dados sus moderados valores de viscosidad (6,5 P), que garantiza su evacuación en el horno sin mucha dificultad y con posibilidades de ser manipulada en procesos posteriores como la difusión. Además, la adecuada fluidez de estas escorias puede permitir un proceso de colada eficiente.

Propiedades	Resultados		
Densidad	3,20 g/cm ³		
Viscosidad	6,5 P		
Tensión superficial	352 mN/m ²		
Conductividad eléctrica	0,4Ω ⁻¹ . cm ⁻¹		
Capacidad calorífica (Cp _{esp})	1,52 kJ / kg.K		
Basicidad	0,63		

Tabla 3.	Propiedades físicas de las escorias
de fu	undición de ferroníquel en Moa

La basicidad de las escorias permite conocer la relación entre la cantidad de óxidos básicos y ácidos que la forman y caracteriza la capacidad de las mismas de absorber y de retener las impurezas del metal (Smirnov 1984); para el caso de Moa, estas escorias han sido capaces de arrastrar hasta un 0,4% de fósforo y 0,1% de azufre.

La cantidad de óxido de silicio en las escorias de ferroníquel, hacen de ellas un material con características ácidas, lo que puede constituir una limitante para su utilización industrial. Las escorias de Moa no son de las más ácidas, pues poseen valores moderados (44,28% de SiO₂) comparadas con otras de su tipo.

Una importante característica tecnológica de las escorias de fundición es la tensión superficial, o sea, la capacidad de interactuar con el metal líquido, en el caso de las de Moa, presentan valores de 352 mN/m², lo que favorece su energía específica para la realización de procesos tales como: espumeo, la penetración de las inclusiones no metálicas absorbidas por la escoria, asimilación de las partículas sólidas, entre otras.

En los procesos de fundición de ferroníquel el calor se genera fundamentalmente a través de la escoria, siendo la capacidad calorífica de las muestras analizadas de 1,52 kJ/kg.K, garantizando el 80% del balance energético del horno de fusión. Otra característica de estas escorias es que permiten cubrir toda el área que ocupa el metal y garantizar el calor necesario para alcanzar la eficiencia energética de este proceso por los valores de densidad que presentan.

3.5. Composición mineralógica

Los resultados mineralógicos comprueban que la escoria está compuesta, principalmente, por silicatos de magnesio y hierro (figura 5), presentes generalmente en forma de clinoenstatita (Mg,Fe.O)SiO₃), además de minerales de olivino, fundamentalmente forsterita (Mg₂SiO₄).



Figura 5. Difractograma de muestra inicial de escorias de fundición de ferroníquel.

Estas fases silicatadas magnesiales son típicas de condiciones de formación a altas temperaturas, por encima de los 800°C, conocidos como minerales refractarios. La presencia del hierro justifica el tipo de silicato presente como el olivino, (fayalita (Fe₂.SiO₄)), y la clinoenstatita.

4. CONCLUSIONES

Las escorias de fundición de ferroníquel de Moa son silicatadas magnesiales, compuestas por olivino, forsterita y clinoenstatita, las cuales deben ser tratadas para recuperar sus componentes metálicos (Ni y Co).

La granulometría predominante de estas escorias de fundición es la menor de 45 mm, la cual es posible reducir mecánicamente hasta granos menores de 3 mm, lo que puede propiciar una mejor mezcla con otros materiales refractarios.

Las escorias de fundición de ferroníquel de Moa, de acuerdo a sus propiedades físicas, pueden ser utilizadas como material abrasivo, material de construcción y refractario, al ser similares a la de otras plantas de ferroníquel del mundo.

El uso de las escorias de fundición de ferroníquel en Moa permitirá el aprovechamiento de una parte del residual y por consiguiente disminuir el efecto negativo que sobre el ecosistema tendrá su vertimiento.

5. REFERENCIAS

- ANDREIEV, S. 1980: Trituración, desmenuzamiento y cribado de minerales. Mir, Moscú, 542 P.
- ASTM E10 12 STANDARD. Test Method for Brinell Hardness of Metallic Materials.
- RAMIREZ, Y, PONS, J, BARROSO-RODRÍGUEZ, D. 2007: Estudio preliminar para el mercado de las escorias de ferroníquel en Moa. Informe Técnico. Instituto Superior Minero Metalúrgico. Moa, 64 p.
- BATIS-PANTASOUPOLO, G. & ZAGOGIANNIS-HEATON, A. 2001: Properties of oxygen convertor slag as anticorrosive pigment. *Pigment & Resin Technology.* 30 (2): 88 – 94.
- BARROSO-RODRÍGUEZ, D.; J. PONS Y Y. RAMÍREZ 2007:Estudio preliminar para el mercado de las escorias de Ferrníquel en Moa. Informe Técnico. Instituto Superior Minero Metalúrgico. Moa, 62 p.
- CALZADA-POMPA, I Y J. PONS 2003: Características y posibles usos de las escorias del proyecto de ferroníquel en Moa. Informe Técnico. Instituto Superior Minero Metalúrgico. Moa, 46 p.
- COGOLLO-POWELL, R. & HERNÁNDEZ-HOLTHAM, Y. 2006: Caracterización de muestras arcillosas provenientes de la mina de níquel de Cerro Matoso (Córdova-Colombia). *Colombiana de Física*. 38 (1): 285 – 288.
- DOURDOUNIS, E. & STIVANAKIS, V. 2001: High-alumina cement production from FeNi-ERF slag, limestone and disporic bauxite. *Cement and Concrete Composites*. 34(2): 941–947.
- HERNÁNDEZ, A. & CASTELLANOS, J. 1978: Obtención de ferroníquel por electrofundición a partir de minerales serpentiníticos de Moa. *Minería y Geología*. IX (3): 3-8.
- JUZGA LEÓN, GIOVANNI A; VILLALBA RODRÍGUEZ, RUEDA SARMIENTO, R. 2009: Sustitución de la arena en procesos de chorreado en seco para la limpieza de superficies metálicas. *Ciencia & Tecnología de Buques 2 (4) :37-47.*
- KRIBANDIN, B. 1989: Trabajo térmico y construcción de los hornos de la metalurgia ferrosa, Editorial Metalurgia, 464p.
- MITROFANOV, I. 1982: *Investigaciones de la capacidad de enriquecimiento de los minerales.* Mir, Moscú, 412 p.

- MONGOMERY, D. & WANG, G. 1991: Instant-chilled steel slag aggregate in concrete, streng related properties. *Cement and concrete research*. 21(6):1083-1091.
- ONISHIN, B. & CASTELLANOS, J. 1986: Producción de aleaciones de FeNi a partir de la mena niquelífera de baja ley y el Cr_2O_3 y/o cromita. *Minería y Geología*. XVI (2): 4-9.
- PÉREZ-RODRÍGUEZ, H. A & PÉREZ-VILLAMIL, F.R. 2007: Estudio de las fases predominantes y caracterización de las escorias del proceso de obtención de ferro níquel. *Scientia et Technica*. XIII (36): 555-560. ISSN 0122-1701: 555 – 560.
- RAMÍREZ-CRUZ, Y; J.PONS . 2008: Caracterización de las escorias de fundición de la producción piloto de ferroníquel del yacimiento Moa Occidental y posible utilización. Tesis de Maestría de Metalurgia. Instituto Superior Minero Metalúrgico. Moa, 94 p.
- SHOYA, M. & SUGITA, S. 1999: Compactabilidad del concreto fresco con los agregados finos no ferrosos, escoria de ferroníquel y los agregados finos de escoria de cobre. *Cemento y Concreto*. 16(8): 579 – 590.
- SMIRNOV, N. 1984: *Producción de Acero*. Editorial Pueblo y Educación. La Habana, 424 p.
- TAKAYUKI, K. & NOBUAKI, T. 1998: Efectos de partículas finas sobre la resistencia para la acción de congelar y el deshelar del concreto con agregado fino de escoria de ferroníquel. *Cemento y Concreto*. 52(4): 468-473.
- ZEVGOLIS, E. & MPOSKOS, E. 1993: Study of Slags from Electric Furnaces for the reductive Smelting of Nickeliferous Laterites. *Mining and Metallurgical Chronical*. 2 (3): 122-128.

Yaritza Ramírez Cruz yramirezc@ismm.edu.cu

Arturo Rojas Purón artrojaspuron@ismm.edu.cu

Profesor Auxiliar. Doctor en Ciencias Geológicas. Departamento de Geología. ISMM, Moa, Cuba. Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa Dr. "Antonio Núñez Jiménez". Las Coloradas s/n. Moa, Holguín, Cuba.

José Alberto Pons Herrera jpons@ferroniquelminera.cu

Profesor Titular. Doctor en Ciencias Técnica. Ferroníquel Minera S.A. Moa, Holguín, Cuba

Profesor Asistente. Máster en Ciencias Metalúrgicas. Departamento de Metalurgia. ISMM, Moa, Cuba. Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa Dr. "Antonio Núñez Jiménez". Las Coloradas s/n. Moa, Holguín, Cuba.