

Producción industrial de sinter de magnesia a partir de magnesita enriquecida por flotación(*)

P. DURAN
D. A. ESTRADA

Departamento de Cerámica
Instituto de Cerámica y Vidrio
Arganda del Rey (Madrid).

75/2/0033A

RESUMEN

Después de exponer brevemente cada una de las etapas del proceso de explotación del yacimiento de magnesita, se estudian propiedades tales como análisis químico, composición mineralógica, densidad, tamaño de grano y microestructura del sinter obtenido.

Por medio de la difracción de rayos X de alta temperatura y por microscopía de luz reflejada, se ha estudiado la composición mineralógica y microestructura del sinter de magnesia a temperaturas elevadas.

Con composiciones granulométricas adecuadas se han fabricado probetas por prensado sobre las que se han determinado su densidad aparente, resistencia al choque térmico, resistencia bajo carga a temperatura elevada y a las escorias, de cuyos resultados se han considerado las posibilidades de aplicación industrial del sinter estudiado.

After describing briefly each of the stages in the exploitation process of a magnesite deposit, properties such as chemical analysis, mineralogical composition, density, grain size and the microstructure of the sinter obtained are studied.

The mineralogical composition and microstructure of the magnesia sinter at high temperatures are studied by means of high temperature X-ray diffraction and reflected-light microscopy.

By means of appropriate granulometric compositions, test tubes have been fabricated by pressing. Subsequently, these tubes were used to determine apparent density, temperature impact resistance, and load resistance, both at high temperatures and with respect to slag.

As a result of these tests, the industrial application possibilities for the sinter studied are examined.

SUMMARY

Une fois faite l'exposition brève de chacune des étapes du procès d'exploitation du gisement de magnésite, on fait l'étude de propriétés telles comme l'analyse chimique, la composition minéralogique, la densité, la grosseur de grain et la microstructure du sinter obtenu.

Par diffraction de Rayons X de haute température et par microscopie de lumière réfléctée, on a étudié la composition minéralogique et la microstructure du sinter de magnésie à des températures élevées.

Avec des compositions granulométriques adéquates, on a fabriqué des éprouvettes en pressant, sur lesquels ont été déterminés la densité apparente, la résistance au choc thermique, l'affaissement sous charge à température croissante, et la résistance à l'attaque des laitiers.

Les possibilités d'application industrielle du sinter étudié ont été considérées selon les résultats obtenus pour tous ces facteurs.

RÉSUMÉ

Nachdem eine jede Etape des Magnesitgrubenbaus dargestellt wurde, werden folgende Eigenschaften betrachtet: chemische Analyse, mineralogische Zusammensetzung, Dichte, Kerngrösse und Mikrostruktur des gewonnenen Sinterzeugs.

Die mineralogische Zusammensetzung und Mikrostruktur des Magnesia - Sinters bei hohen Temperaturen, wurden mittels hochgradiger Roentgenstrahlenbeugung und Reflektlichtmikroskopie erforscht.

Es wurden gepresste Probemuster mit Zusammensetzungen angemessener Korngroessenverteilung hergestellt, bei welchen die erreichte Dichte festgestellt wurde, wie auch die thermische Schockresistenz, Hochhitzebeständigkeit bei Ladung, sowie Schlackenbildungsresistenz bei hohen Temperaturen; von diesen Ergebnissen ausgehend wurden die Möglichkeiten einer industriellen Anwendung des erforschten Sinters erwogen.

ZUSAMMENFASSUNG

1. INTRODUCCION

En los últimos años se han venido realizando diversas mejoras encaminadas a la consecución de un material refractario básico, que cumpla con las exigencias impuestas por la industria. Las condiciones de trabajo a que han de estar sometidos los materiales refractarios, sobre todo en la industria siderúrgica, son cada vez más severas. Es por ello que los mismos han de reunir una serie de características que estén de acuerdo, al menos, con las que se especifican en las normas y que son tajantemente exigidas por el consumidor. Hasta hace pocos años, en lo que respecta al consumo nacional de magnesita calcinada, como materia prima

para la fabricación de refractarios básicos, procedía por completo de la importación de la misma, principalmente de Austria, Grecia, Inglaterra y de algún otro país en menores cantidades. La razón era contundente. En nuestro país no disponíamos de una materia prima calcinada que pudiera competir con la importada ni en calidad ni en precio. Los enormes yacimientos de magnesitas ubicados en Eugui (Navarra), no eran explotados con los medios técnicos que requerían una moderna planta de extracción y obtención de sinter y así, como se puso de manifiesto en estudios anteriores (1) (2), el que se obtenía no reunía las características tecnológicas adecuadas para su utilización en la fabricación de refractarios básicos de alta calidad.

En el trabajo presente se exponen el proceso de elaboración, constitución y propiedades de un sinter obtenido a partir de magnesita enriquecida por flotación.

(*) Trabajo presentado al II International Symposium on Ceramics, Bolonia, 2-4 octubre de 1974.

2. EXPLOTACION DEL YACIMIENTO

2.1. EXTRACCION

El yacimiento de magnesitas está ubicado en los Pirineos Occidentales, muy cerca de la frontera hispano-francesa. El mismo es de gran extensión pero actualmente sólo se explota una zona de él, lo que hace suponer que las reservas de mineral serán suficientes para cubrir las necesidades del mercado nacional durante muchos años. La figura 1 nos muestra una vista parcial de la cantera de donde se extrae la materia prima. La misma, de tipo macrocristalino, es parecida a la de los Alpes pero con la diferencia de tener menor contenido en hierro.



FIG. 1.—Vista parcial del yacimiento de magnesita de Eugui (Navarra).

La explotación se lleva a cabo a cielo abierto, lo cual facilita la extracción. La producción actual es de 400.000 toneladas/año, la cual es transportada a la fábrica para su tratamiento. El análisis químico medio de la materia prima antes de entrar en la planta de flotación, nos lo muestra la tabla I.

TABLA I
ANALISIS QUIMICO MEDIO DE LA MAGNESITA

Oxidos	% en peso
SiO ₂	4,00
CaO	6,00
Fe ₂ O ₃	1,50
Al ₂ O ₃	0,50
MgO	39,00
Pérd. calc.	49,00

2.2. FLOTACION

Gran parte del material que se recibe en fábrica, después de haber sido molido a grano fino en una planta de molinos, se somete a un proceso de flotación escalonado en tres etapas, utilizándose ácido oléico como agente de flotación en todas ellas. Por este proceso se obtiene un concentrado de magnesita con un contenido en SiO₂ y CaO que varía entre 0,40-0,45 y 0,90-1,20 respectivamente. Se ha de tener en cuenta que el rendimiento máximo a que se puede llegar en el proceso

es de 0,40 y 0,80 % en el contenido mínimo de dichos óxidos. También existe la posibilidad, según las condiciones de trabajo durante el proceso de flotación, de variar estos contenidos en márgenes muy estrechos de tal forma que se pueden obtener varios tipos de concentrados. Los obtenidos en esta nueva planta, arrojan el siguiente análisis químico al final del proceso (tabla II):

TABLA II
ANALISIS QUIMICO MEDIO DE LOS CONCENTRADOS

Oxidos	% en peso
SiO ₂	0,30
CaO	1,00
Fe ₂ O ₃	1,27
Al ₂ O ₃	ind
MnO	0,12
MgO	46,08
Pérd. calc.	51,23

con una distribución granulométrica como la que nos indica la tabla III.

TABLA III
COMPOSICION GRANULOMETRICA DE LOS CONCENTRADOS

Tamaño de partícula μ	% en peso
> 200	4,50
200-160	9,50
160-125	20,80
125-100	12,20
100-80	19,40
80-63	14,10
63-40	12,60
40-25	4,80
< 25	2,10

La nueva planta dispone también de una estación depuradora de agua, en la que el agua utilizada en el proceso de flotación es reacondicionada en aquélla, para su utilización nuevamente al comienzo de éste. La figura 2 nos muestra un aspecto parcial de las instalaciones.

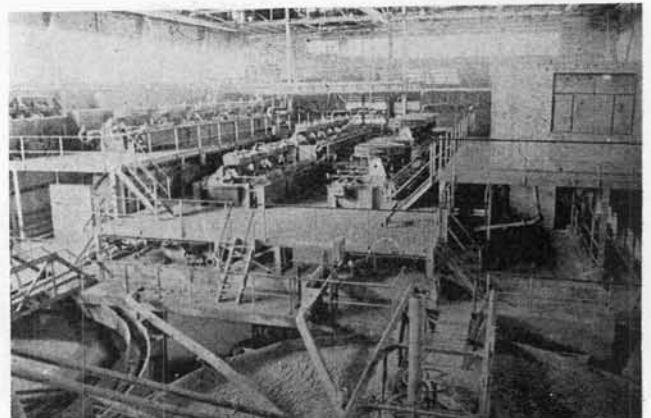


FIG. 2.—Un aspecto de la planta de flotación.

2.3. MOLIENDA

Los concentrados obtenidos por flotación que han sido filtrados y secados térmicamente, a pesar de ser de grano muy fino, son nuevamente remolidos con el fin de favorecer el *briquetado* del material antes de ser calcinado.

2.4. BRIQUETADO

En la tecnología para la consecución de un buen sinter, se hace necesario *briquetar* la magnesita enriquecida por flotación antes de ser introducida en el horno de calcinación. Con el fin de obtener *briquetas* con una buena resistencia mecánica, se le añade una determinada cantidad de magnesia cáustica con un alto contenido en óxido de magnesio. La influencia que ésta tiene sobre la densidad y resistencia mecánica de las *briquetas* es considerable, por lo que se requiere una estrecha vigilancia de la cantidad que se añade. Generalmente se obtiene una densidad y resistencia satisfactorias en el prensado de las *briquetas*, cuando la mezcla finamente molida de ambas está compuesta por 90-70 % de magnesita flotada y 10-30 % de magnesia cáustica. También es de tener en cuenta la cantidad de agua retenida por la magnesita enriquecida, la cual ha de variar entre 5-8 %. De todas formas, las *briquetas* que salen de las prensas son cribadas para volver a pensar la parte fina. Generalmente, la densidad de prensado de las *briquetas* suele variar entre 2,3 y 2,5 g/cm³, la cual garantiza una buena alimentación del horno de calcinación.

2.5. HORNOS

El material briquetado es calcinado en hornos rotativos de 2,80 m y 3,4 m de diámetro interno. Ambos son calentados por fuel-oil alcanzándose en la zona de sinterización una temperatura de 1.800-1.900° C aproximadamente. El proceso de sinterización de la magnesita se lleva a cabo con la llama próxima a un ambiente reductor. La despolvORIZACIÓN de los hornos se efectúa mediante ciclones y filtros de lecho de arena. La figura 3 nos muestra los hornos rotativos utilizados en la calcinación de la materia prima.



FIG. 3.—Hornos rotativos utilizados en la calcinación de la magnesita.

2.6. PREPARACION DEL SINTER

El sinter obtenido en los hornos se ha preparado, mediante una instalación de molinos y cribas, en la granulometría deseada entre 0 y 25 mm, llegándose a tener disponibles una gama de hasta 40 productos finales.

La producción actual de magnesita sinterizada de esta planta es de 80.000 Tm/año, entre material para refractarios, pisés, masas, etc.

3. PROPIEDADES DEL SINTER

3.1. ANALISIS QUIMICO

El efecto que las impurezas presentes en una magnesita comercial tienen sobre sus propiedades de alta temperatura, ha sido bien estudiado. Estas nos pueden dar una indicación de su refractariedad y de las características microestructurales de la misma a las temperaturas de trabajo y, por tanto, nos pueden dar una medida de su comportamiento en servicio.

Normalmente, éstas intervienen en el sentido de disminuir la resistencia mecánica en caliente de la magnesita, ya que disminuyen el grado de contactos sólido-sólido entre los granos de ésta. White (3) ha publicado un excelente trabajo sobre las fases formadas por las impurezas en magnesias comerciales calcinadas, su distribución y la temperatura de formación inicial de líquido.

En general, sobre todo para aquellas magnesias que van a ser utilizadas en hornos de producción de acero, se requiere una relación CaO/SiO₂ aproximadamente igual a 2, de tal forma que la fase silicato presente junto con la magnesita sea el silicato dicálcico, al mismo tiempo que los contenidos en Al₂O₃, Fe₂O₃ y B₂O₃ sean mínimos. Sin embargo, se ha de tener en cuenta que a alta temperatura el CaO entra en solución sólida en la red de la magnesita (4), por lo que en aquellas magnesias con contenidos bajos en SiO₂ puede variar considerablemente la relación CaO/SiO₂ y, por tanto, las fases presentes a alta temperatura pueden ser otras muy distintas de aquellas que teóricamente debieran formarse, teniendo en cuenta el análisis químico de la materia prima utilizada.

El sinter en estudio presenta el análisis químico que nos muestra la tabla IV:

TABLA IV
ANALISIS QUIMICO DEL SINTER
DE MAGNESIA

Oxidos	% en peso
SiO ₂	0,91
CaO	2,56
Fe ₂ O ₃	2,79
Al ₂ O ₃	ind
MnO	0,26
B ₂ O ₃	—
MgO	93,24
CaO libre	0,14
Pérd. calc.	0,22

en el que la relación CaO/SiO_2 en moles es ligeramente superior a 3, por lo que a alta temperatura este sinter debe estar teóricamente constituido por una mezcla de magnesiowustita, silicato tricálcico y cal.

Las briquetas del sinter obtenido presentan una densidad aparente que varía entre 3,13 y 3,32 g/cm^3 , con una porosidad aparente de 6 a 7 %. El sinter finamente molido presenta una densidad aparente de 3,26 g/cm^3 y una densidad real de 3,554 g/cm^3 .

3.2. CONSTITUCION MINERALOGICA

Mediante difracción de rayos X, se ha determinado que la constitución mineralógica del sinter a la temperatura ambiente, es la siguiente:

- Periclasa sol. sol. $a = 4,205 \text{ \AA}$.
- Silicato tricálcico.
- Silicato dicálcico.
- Magnesioferrita.
- Merwinita.

La presencia del último componente no es justificada más que suponiendo situaciones de no equilibrio durante el proceso de elaboración del sinter, o a una distribución no uniforme de las impurezas en sitios localizados del mismo.

3.3. TAMAÑO DE GRANO DE LA PERICLASA

Puesto que el tamaño de los granos de la periclasa nos puede dar una idea del grado de calcinación de la materia prima, su determinación fue llevada a cabo por microscopía de luz reflejada, obteniéndose un valor promedio de 39 μ sobre un número de 82 granos. La dispersión de tamaños no es grande, por lo que la calcinación parece haber sido suficiente y bastante uniforme.

3.4. RESISTENCIA A LA HIDRATACION

En cualquier discusión sobre magnesitas siempre se debe considerar el problema de la hidratación. La cantidad de cal libre de la magnesita calcinada puede reaccionar con la humedad ambiente y ocasionaría la rotura de las piezas fabricadas con ella. El grado de hidratación bajo unas condiciones atmosféricas dadas

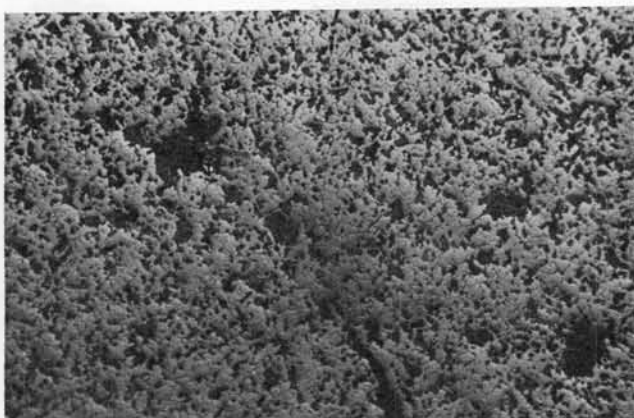


FIG. 4.—Microestructura a la temperatura ambiente de una briqueta calcinada. Luz reflejada (x 400).

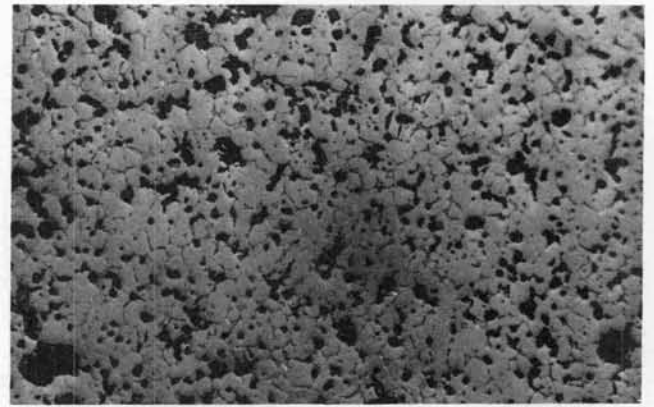


FIG. 5.—Microestructura del sinter de magnesita a temperatura ambiente. Luz reflejada (x 800).

depende directamente de la cantidad de cal libre y de las impurezas presentes y, naturalmente, de la temperatura de calcinación. Generalmente, las impurezas tienden a formar una capa protectora alrededor de los granos de periclasa, al mismo tiempo que favorecen el proceso de sinterización. Por ello es deseable una temperatura elevada, y un mantenimiento de la misma durante un tiempo razonable. Todo ello redundará en un aumento de la densidad del sinter, una disminución de la superficie específica y en el crecimiento de los granos de periclasa dentro de la microestructura del material.

Aun cuando existen métodos normalizados de ensayos para determinar la resistencia a la hidratación, el material se ha sometido a la acción directa del agua hirviendo durante siete horas, al cabo de las cuales la hidratación del sinter ha sido de 0,42 %, lo cual está de acuerdo con las demás propiedades del sinter.

3.5. MICROESTRUCTURA

La observación mediante el microscopio de luz reflejada de secciones pulidas del sinter de magnesita, nos pone de manifiesto que el mismo presenta una microestructura formada por granos de periclasa unidos entre sí directamente, es decir, el grado de contactos sólido-sólido entre los granos de ésta es muy alto. En la intersección de tres granos queda generalmente un hueco ocupado por líquido o por poros. El líquido, que en algunas zonas es de color blanco, sobre todo en la zona de contacto con el borde de grano de periclasa, nos indica que es bastante rico en Fe_2O_3 , el cual puede proceder de una exsolución desde los granos de periclasa durante el proceso de enfriamiento. La migración de los poros hacia los bordes de grano, nos indica que el proceso de crecimiento de éstos ha sido normal. Por otra parte, se puede observar que el tamaño de éstos es muy uniforme. Las figuras 4 y 5 nos muestran dos aspectos parciales de la microestructura del sinter estudiado.

4. PROPIEDADES DE LOS LADRILLOS DE MAGNESIA

El sinter recibido ha sido clasificado por tamizado en tres tamaños de grano diferentes, grano grueso (1-3 mm.), grano medio (1-0,12 mm.) y grano fino

(< 0,12 mm.). Con distintos porcentajes de estas fracciones de tamaño de grano, se han fabricado probetas de 50 por 50 mm. por prensado en semiseco a 800 Kg/cm², las cuales han sido calcinadas posteriormente a 1.500° C durante dos horas. Sobre dichas probetas, una vez enfriadas, se han determinado las siguientes propiedades que nos muestra la tabla V.

TABLA V
PROPIEDADES DE LOS LADRILLOS DE MAGNESIA

Densidad aparente	> 2,6 g/cm ³
Resistencia mecánica en frío	> 500 Kg/cm ²
Resistencia al choque térmico	> 20 ciclos
Resistencia bajo carga en caliente	> 1.700° C

Hay que hacer constar que el ensayo de resistencia al choque térmico se realizó sometiendo la probeta caliente a 900° C a la acción de un chorro de aire frío, y que las primeras grietas aparecieron después de 20 ciclos. En el caso del ensayo de resistencia bajo carga en caliente. éste se hizo con una presión de 2 Kg/cm² y de tipo dinámico.

4.1. MICROESTRUCTURA A ALTA TEMPERATURA

La figura 6 nos muestra la microestructura del material calentado a 1.730° C durante dos horas y enfriado bruscamente. La misma nos pone de manifiesto que a esta temperatura, el sínter de magnesita presenta un alto grado de unión sólido-sólido entre los granos de periclasa, y que la cantidad de líquido es todavía muy pequeña. Dicha microestructura está de acuerdo con el diagrama de fases MgO-CaO-SiO₂ (5) (figura 7), en el que para una relación CaO/SiO₂ como la que presenta el sínter en estudio, el material no debe empezar a fundir antes de 1.800° C, en cuya temperatura solamente deben estar presentes la periclasa y un líquido. En nuestro caso, el que a temperaturas más bajas se forme éste, sólo es una consecuencia de la

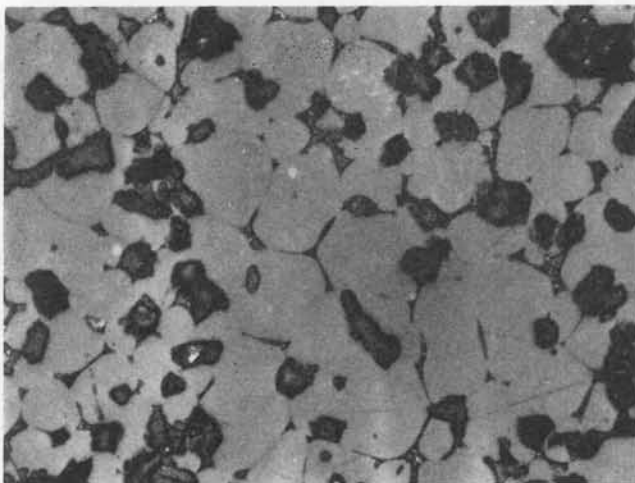


FIG. 6.—Microestructura del sínter a 1.730° C. Luz reflejada (x 1280).

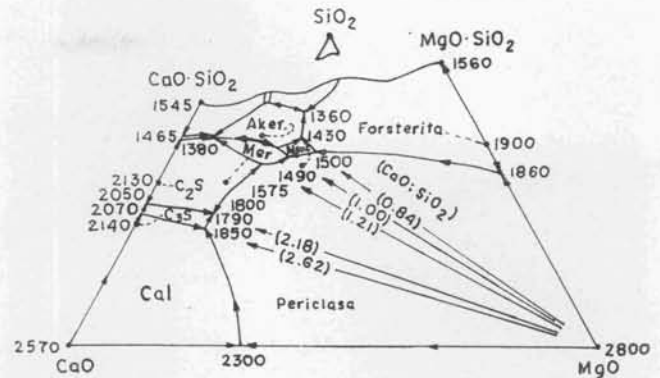


FIG. 7.—Diagrama de fases del sistema SiO₂-CaO-MgO. (ref. 5).

presencia de otras impurezas, las cuales influyen en el sentido de disminuir la temperatura de formación inicial de líquido. De cualquier forma, a esa temperatura la cantidad presente del mismo no debe ser superior a 2-3 %, por lo que el funcionamiento en servicio de los ladrillos fabricados con este sínter debe ser bueno en este nivel térmico.

El estudio del sínter mediante difracción de rayos X a temperatura elevada, nos muestra que cuando ésta es del orden de 1.600° C, las únicas fases detectables en el difractograma son periclase y silicato dicálcico.

4.2. RESISTENCIA A LAS ESCORIAS

Puesto que la posible aplicación de los ladrillos fabricados con este sínter, aparte de otras propiedades, depende en gran parte de su resistencia a las escorias, probetas de 50 por 50 mm. fueron sometidas a la acción de éstas a 1.500° C durante dos horas en ensayo estático. El análisis químico de las mismas fue el siguiente (tabla VI):

TABLA VI
ANÁLISIS QUÍMICO DE LAS ESCORIAS

Oxidos	% en peso
SiO ₂	11,75
FeO	21,28
Al ₂ O ₃ + TiO ₂	3,85
Mn ₂ O ₃	8,19
Fe ₂ O ₃	0,64
CaO	46,54
MgO	2,41
Na ₂ O	0,15
K ₂ O	0,05
S	1,42

Después del ataque, se han obtenido por corte y pulido preparaciones de la probeta que han sido observadas por microscopía de luz reflejada. La figura 8 nos muestra la microestructura de la probeta antes de ser atacada, en la que se observa una fuerte compactación de los granos de periclase unidos directamente. Las figuras 9 y 10 nos muestran dos estadios distintos del ataque. En el primero de ellos, dentro de la zona de

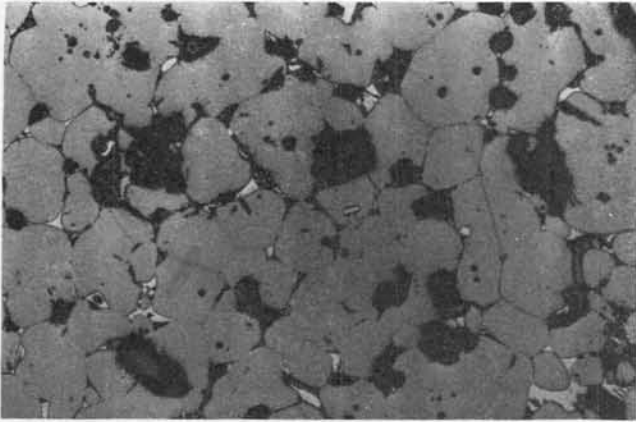


FIG. 8.—Microestructura del ladrillo de magnesia antes de ser atacado por escorias. Luz reflejada (x 1280).

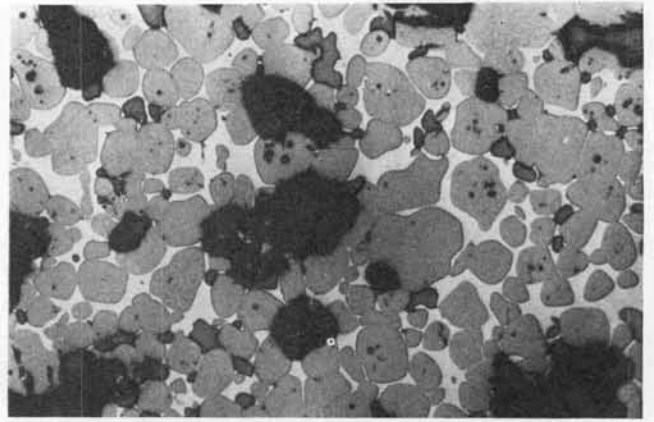


FIG. 10.—Microestructura del ladrillo de magnesia en la zona de ataque por escorias a 1.500° C. Luz reflejada (x 1280).

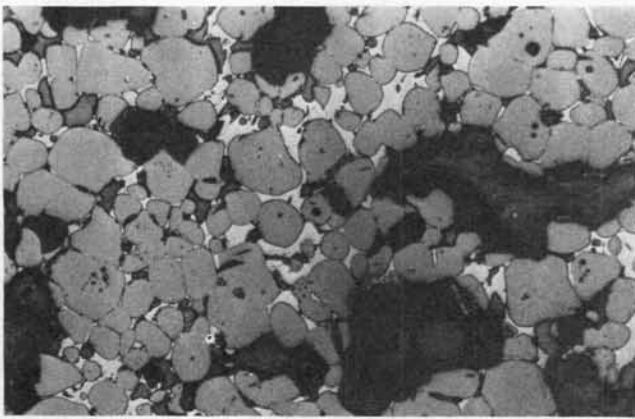


FIG. 9.—Microestructura del ladrillo de magnesia en la zona de impregnación por escorias a 1.500° C. Luz reflejada (x 1280).

impregnación, las escorias no han dañado seriamente la matriz estructural inicial, por lo que la unión MgO-MgO se mantiene casi intacta. En el segundo, las escorias han penetrado más profundamente en la microestructura y la fase silicato se interpone entre los granos de periclasa, quedando separados unos de otros, es decir, la formación de una mayor cantidad de fase líquida ha ido destruyendo la microestructura original de la probeta, y los granos de periclasa han quedado esparcidos en una matriz de escoria. El *direct-bonding* entre los granos de periclasa ha sido destruido en gran parte y éstos han quedado encapsulados por la escoria. Es posible que se haya producido una disolución parcial de la periclasa, como lo demuestra el hecho de que el tamaño de los granos de ésta haya disminuido.

5. CONSIDERACIONES FINALES

A la vista de los resultados obtenidos se pueden hacer algunas consideraciones sobre el sinter estudiado.

Teniendo en cuenta los resultados de densidad real, resistencia a la hidratación y tamaño de los granos de

periclasa, se puede considerar que el sinter de magnesia está bien calcinado.

Su composición química, con una relación CaO/SiO₂ ligeramente superior a 3, es óptima si se considera que su contenido en SiO₂ es bajo, ya que aquélla es suficiente para compensar la solución sólida de CaO en periclasa a temperaturas elevadas. Sin embargo, puesto que la presencia de otras impurezas actúan en el sentido de disminuir esta solución sólida, convendría rebajar la relación CaO/SiO₂ con el fin de evitar que a temperatura ambiente quedase alguna cantidad de cal libre.

Su composición mineralógica, formada fundamentalmente por magnesiowustita y silicato dicálcico a alta temperatura, le hacen apto para su utilización en la fabricación de refractarios básicos de alta calidad.

El alto grado de *direct-bonding* entre los granos de periclasa, que presenta su microestructura a alta temperatura, le hacen muy resistente a las escorias.

Con una tecnología adecuada, de tal forma que se logre una situación de compromiso entre las propiedades de estabilidad de volumen, porosidad, resistencia al choque térmico y módulo de rotura a temperatura elevada, de los ladrillos fabricados con este sinter, éstos pueden ser utilizados con garantía en las condiciones de trabajo más severas.

BIBLIOGRAFIA

1. D. A.-ESTRADA y P. DURÁN: Estudio de magnesitas españolas. *Bol. Soc. Esp. Cerám.* 4 (1965), 355-375.
2. D. A.-ESTRADA y S. DE AZA: Análisis y estudio tecnológico de un sinter de fabricación nacional. *Bol. Soc. Esp. Cerám.* 6 (1965), 585-603.
3. J. WHITE: *Refractory Materials*. Volume 5-1 Ed. by A. M. Alper, Academic Press, New York and London (1970).
4. J. W. HENNEY y J. W. S. JONES: The Solid Solubility of CaO and SiO₂ in MgO and its effects on the MgO-CaO-SiO₂ System at 1.750° C. *Trans. Brit. Ceram. Soc.* 4 (1969), 201-203.
5. *Phase Diagrams for Ceramists*: Ed. Margie K. Reser, The American Ceramic Society (1964). Page 210.