

ESTUDIO DE LAS FASES PREDOMINANTES Y CARACTERIZACIÓN DE LAS ESCORIAS DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE FERRO NÍQUEL

Study of the predominant phases and characterization of slags of the process to obtaining Ferro Nickel

RESUMEN

En el procesamiento de mineral laterítico de Níquel el proceso de fusión se realiza en un Horno de Arco Eléctrico, de donde se obtienen dos productos: metal y escoria. La escoria es del orden de 16 veces la cantidad de Metal, lo que equivale a 3.800 toneladas diarias. La operación de este reactor depende de las propiedades de la escoria, en especial su temperatura de fusión. La escoria contiene principalmente 4 especies, $MgO-SiO_2-Al_2O_3-FeO$ (MSAF). Muestras típicas de escoria se caracterizan, y se ubican en el diagrama cuaternario y a partir de este se obtiene un pseudobinario, con las regiones de estabilidad de los diferentes componentes y con las fases predominantes.

PALABRAS CLAVES: Diagrama Ternario, Escoria, Fase, Mineral Laterítico, Pseudobinario, Sistema Cuaternario.

ABSTRACT

In the processing of lateritic Nickel ore; the fusion process is done in an Electric Arch Oven, where two products are obtained: metal and slag. The production of slag is 16 times the quantity of the Metal, which adds up to 3.800 tons per day. The operation of this reactor depends on the properties of the slag, particularly its fusion temperature. Most of the time, the slag contains 4 species $MgO-SiO_2-Al_2O_3-FeO$ (MSAF). Typical samples of slag are, placed on the specific quaternary diagram; from this, a pseudobinary system is obtained, with the stability regions of the different components and the predominant phases.

KEYWORDS: Lateritic Ore, Phase, Pseudobinary System, Quaternary System, Slag, Ternary Diagram.

1. INTRODUCCIÓN

En el proceso de mineral laterítico para la producción de FerroNíquel, la etapa de fusión del material calcinado y prerreducido representa la operación más importante del tratamiento pirometalúrgico a óxidos de mineral de Níquel. La calcina fundida en el horno de arco eléctrico forma grandes cantidades de escoria, su composición y correspondiente punto de fusión constituye uno de los más importantes factores que afectan el modo de operación del horno eléctrico.

Los diagramas ternarios de los componentes de una escoria han demostrado ser una herramienta útil en la determinación de temperaturas de fusión, y conocimiento de qué fases y constituyentes están presentes en diferentes escorias y a diferentes temperaturas, bajo condiciones de enfriamiento lento. Con ayuda del diagrama cuaternario $MgO-SiO_2-Al_2O_3-FeO$ (MSAF) y con una relación de SiO_2/MgO de 2.70 y a 2.8% de Al_2O_3 se obtiene el pseudobinario, y sobre el, se ubican las regiones de estabilidad y las fases con sus respectivas composiciones y temperaturas de transformación.

2. METODOLOGÍA

Fecha de Recepción. 10 Mayo de 2007

Fecha de Aceptación. 10 Agosto de 2007

HÉCTOR ALIRIO PÉREZ RODRÍGUEZ

Ingeniero Metalúrgico, M. Sc. Profesor Titular. Investigador Grupo de Materiales Siderúrgicos. Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia hperez@tunja.uptc.edu.co

FABIO RAÚL PÉREZ VILLAMIL

Ingeniero Metalúrgico, Esp. Docente de Cátedra. Investigador Grupo de Materiales Siderúrgicos. fperez@tunja.uptc.edu.co

2.1 OBTENCIÓN DE DIAGRAMAS TERNARIOS

Para el ajuste de los diagramas iniciales se tomaron los ternarios $MgO-FeO-SiO_2$; $MgO-FeO-Al_2O_3$; $MgO-SiO_2-Al_2O_3$ y $FeO-SiO_2-Al_2O_3$; y sobre cada uno de ellos se ajustaron las composiciones y temperaturas de transformación con ayuda de los sistemas binarios respectivos. La revisión de literatura permite tener en cuenta estudios realizados por autores modernos, que basados en los diagramas base de Bowen y Anderson desarrollados en los años 1914 hasta 1935, modifican algunos puntos específicos de los diagramas. Todo el manejo gráfico se realiza con Autocad Versión 2007.

Los cambios tenidos en cuenta para el análisis, son los siguientes:

- Diagramas Ternarios base iniciales: autores Bowen, Andersen, Greig, Foster, Scharier, y Atlas ex Muan.
- Compuesto de Punto de fusión incongruente II a $1562^{\circ}C$, $MgSiO_3$ a 60.6% de SiO_2 [Chen y Presnall, (1975)]
- Eutéctico binario e2, entre la enstantita Ψ y la SiO_2 cristobalita a $1547^{\circ}C$ y a 65.07% de SiO_2 [Chen y Presnall, (1975)]
- Eutéctico binario e1, entre Mg_2SiO_4 y periclasa a

- 1860°C en 38% de SiO_2 [Schlaudt y Roy, (1965)]
- Eutéctico binario e4, a 1177°C en 38% de SiO_2 y e3, a 1178°C en 24% de SiO_2 [Bowen y Scharier, (1932)]
 - Compuesto de Punto de fusión congruente J3, MgOAl_2O_3 a 2135°C, a 28.4% de MgO [Rankin y Meriwin, (1916)]
 - Eutéctico binario e8 a 2050°C en 45% de MgO . [Rankin y Meriwin, (1916)].
 - Punto ternario peritético invariante U11 a 1305°C en 9% de MgO ; 46% de FeO ; 45% de SiO_2 . [Bowen y Scharier, (1935)]

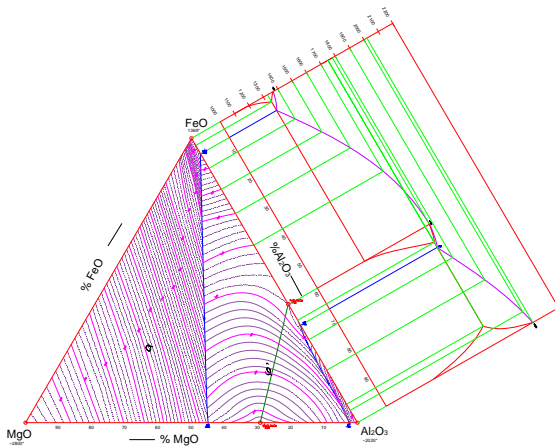


Figura 1. Ajuste de composición y Temperaturas del diagrama ternario a partir del sistema binario.

2.2 DESARROLLO DEL CUATERNARIO

Con los cuatro ternarios ajustados MgO-FeO-SiO_2 ; $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$; $\text{MgO-FeO-Al}_2\text{O}_3$; $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-FeO-SiO}_2$, se procede a armar el cuaternario respectivo.

La figura 2, ilustra el acople de los cuatro diagramas ternarios en el desarrollo de la figura tetraédrica; observándose el ajuste perfecto de todos los puntos de transformación y de las isotermas que se acoplaron cada 20°C.

2.3 CONSTRUCCIÓN DEL TETRAEDRO

Con el desarrollo ajustado y acoplado, se procede a armar el tetraedro, tomando la Al_2O_3 como cúspide del diagrama principales, lo anterior en razón a que, esta figura se va a cortar a la composición constante de 2.8% de Al_2O_3 , correspondiente al punto de interés de la investigación; su base estará conformada por el ternario MgO-FeO-SiO_2 .

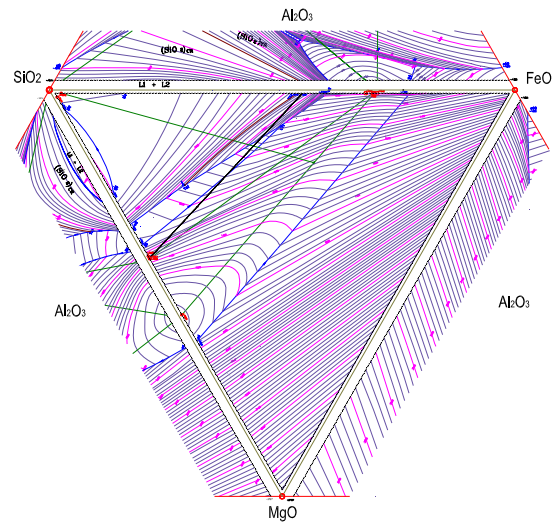


Figura 2. Cuaternario MgO-FeO-SiO_2 ; $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$; $\text{MgO-FeO-Al}_2\text{O}_3$; $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-FeO-SiO}_2$

En la figura 3, se observa la disposición tetraédrica, principal, donde los ternarios colindantes al MgO-FeO-SiO_2 , se elevan geométricamente hasta acoplarse en un centro o cúspide del tetraedro, correspondiente a la Al_2O_3 .

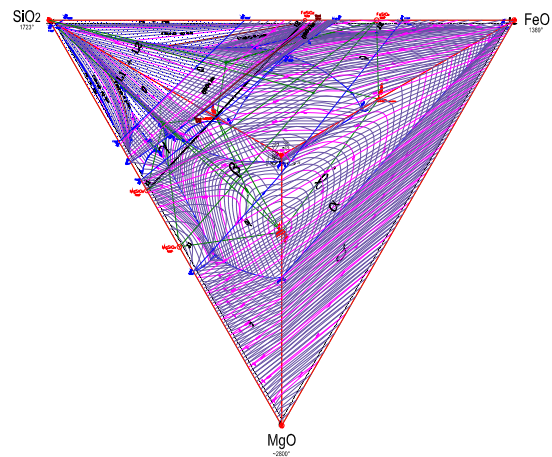


Figura 3. Tetraedro del sistema cuaternario con ternario base MgO-FeO-SiO_2 y cúspide tetraédrica Al_2O_3

2.4 OBTENCIÓN DEL PSEUDOTERNARIO

Una vez conformado el tetraedro se procede a hacer el corte basal para la composición de 2.8% de Al_2O_3 , como composición de interés; el corte con las superficies isotermas proyecta sobre tal plano basal MgO-FeO-SiO_2 , obteniéndose un pseudoternario, acoplado a cada uno de los puntos de transformación y temperaturas respectivas, presentes en las caras laterales del tetraedro; para el

cálculo de las temperaturas, se hace interpolación teniendo en cuenta que, el diagrama se diseño con isoterms cada 20°C.

En la figura 4, se observa el pseudoternario ya modificado, en este caso para el corte a 2.8% de Al₂O₃. Allí se nota el desplazamiento de algunas transformaciones hacia zonas de menor temperatura, respecto al ternario original MgO-FeO-SiO₂, originado por el respectivo porcentaje de Al₂O₃.

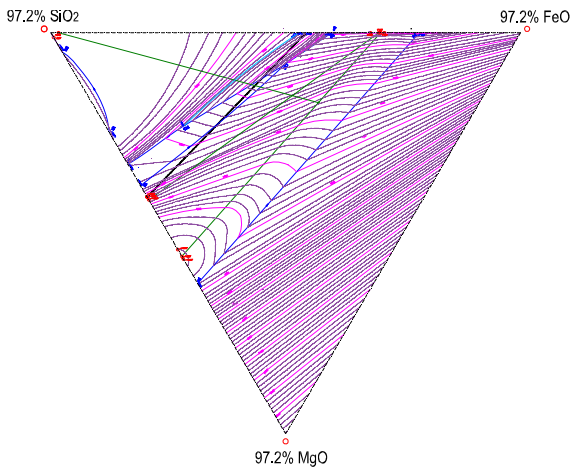


Figura 4. Pseudoternario para 2.8% de Al₂O₃

2.5 TRAZO DEI CORTE VERTICAL PARA UNA RELACIÓN SiO₂/MgO DE 2.70

Con el pseudoternario respectivo para la composición de interés, se traza un corte desde FeO hasta la relación de SiO₂/MgO de 2.84 (72.18% de SiO₂ y 25.42% de MgO); luego se procede a trazar líneas de referencia desde las fases que cristalizan hacia los puntos del corte que interceptan las superficies de liquidus. En este caso, se trazan líneas de referencia siguiendo las siguientes trayectorias:

- Líneas desde SiO₂ hacia puntos del corte vertical que se hallan sobre la superficie de SiO_{2CR} y SiO_{2TR}, hasta la línea que representa la transformación eutéctica e2 y el punto invariante peritético ternario U11.
- Líneas desde el compuesto intermetálico de punto de fusión incongruente I1 hasta la conodal sobre la superficie y entre la línea que representa la transformación eutéctica e2 y el punto invariante peritético ternario U11 y la línea que representa la transformación peritética R1 y punto invariante peritético ternario U11.
- Líneas desde el compuesto intermetálico de punto de fusión congruente J1 hasta la conodal sobre la superficie b entre la línea que representa la transformación peritética R1 hasta el punto eutéctico e3

sobre el binario FeO-SiO₂ y además sobre la línea que representa la transformación eutéctica e1 sobre el binario MgO-SiO₂ hasta el eutéctico e4.

- Líneas desde MgO hasta la conodal sobre la superficie a entre la línea que representa la transformación eutéctica e1 sobre el binario MgO-SiO₂ hasta el eutéctico e4, y sobre el binario MgO-FeO hasta FeO.

Para una relación SiO₂/MgO de 2.70 y 2.8% de Alúmina se toma: 72.183333% de SiO₂ y 25.416667 de MgO y se traza la línea de igual relación hasta 100% de FeO. La Figura 5, presenta el pseudoternario con el trazado de la línea conodal a 2.70 en relación SiO₂/MgO y con el pseudoternario obtenido a 2.8% de Al₂O₃, además con el trazado de las líneas de referencia sobre la conodal a diferentes composiciones y según las superficies de influencia de los compuestos involucrados.

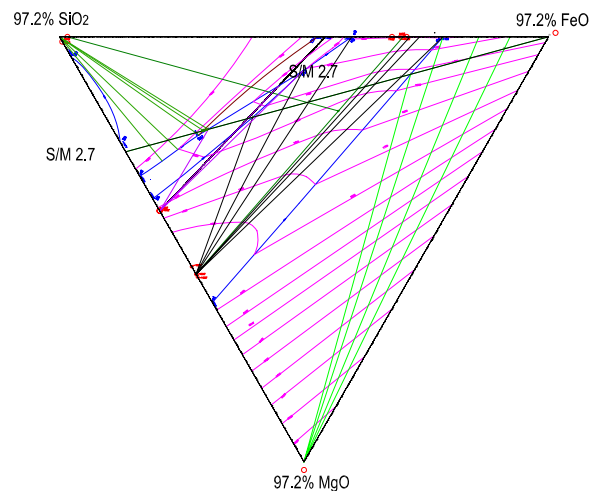


Figura 5. Trazado de corte vertical desde el FeO hacia el binario MgO-SiO₂, para la relación SiO₂/MgO de 2.70 de y a 2.8% de Al₂O₃, para las trayectorias de solidificación ilustrando las líneas de referencia.

2.6 OBTENCIÓN DE PSEUDOBINARIO

Con los trazos de las trayectorias de solidificación sobre el pseudoternario, se obtienen las temperaturas para los puntos críticos de transformación. Inicialmente, los datos de temperatura y composición sobre la línea de corte se llevan a la tabla 1.

Con los puntos sobre el diagrama se hace un barrido sobre el pseudoternario para conocer la interrelación entre los diferentes puntos que a su vez señalan los límites entre las fases de acuerdo a las transformaciones que se suceden, siguiendo las trayectorias de solidificación de los diferentes compuestos y la regla de las fases. En la parte inferior se ubican 3 escalas que representan la variación de los componentes MgO-FeO-

SiO₂ sobre el corte vertical de SiO₂/MgO y la que indica el valor desde 0 hasta 100% de FeO, con un porcentaje fijo de Al₂O₃ de 2.8%.

La Figura 6 muestra la unión de los puntos y las interrelaciones entre ellos y la definición de los límites de fases, que identifican las áreas de dominio de cada constituyente.

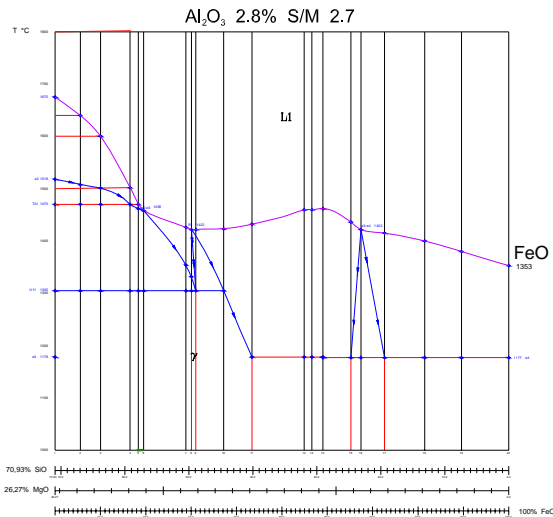


Figura 6. Líneas de liquidus y solidus del pseudobinario a 2.8% de Al₂O₃ y una relación de SiO₂/MgO de 2.70

2.6 ANÁLISIS DE MUESTRAS

Las probetas se obtuvieron directamente del proceso en un tomamuestras ubicado sobre el canal de transporte, por donde se desplaza la escoria; esta tiene forma granular por efecto del chorro de agua que recibe el fluido caliente a la salida del canal de sangrado de escoria del horno. Una vez obtenida la muestra se pulveriza a malla 200 y se monta en un portamuestras a presión. Por efecto de la presión se forma una probeta circular de 37 mm de diámetro y 3 mm de espesor, con estas dimensiones es llevada al equipo de fluorescencia de rayos X de la empresa CerroMatoso S.A. para su análisis. Las muestras pulverizadas se analizan en el equipo de difracción de rayos X de la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia.

Las muestras se preparan así:

- Pulverización a 200 mallas.
- Montaje en portamuestras por presión.
- Análisis vía difracción rayos X.

En el análisis vía difracción de rayos X, se obtiene inicialmente un difractograma de fases cristalinas objeto de análisis, obteniéndose un análisis semicuantitativo de identificación de las posibles especies químicas que posee el material y posteriormente, por el método RIETVELD se logra el análisis cuantitativo.

3. RESULTADOS

3.1 OBTENCIÓN DE PUNTOS DE COMPOSICIÓN Y TRANSFORMACIÓN

A partir del pseudoternario y con ayuda de las líneas de referencia, que pasan a través de los puntos del corte vertical, se obtuvieron las temperaturas críticas de transformación durante el enfriamiento y las composiciones de dichos puntos, relacionados en la Tabla 1.

PUNTOS Y TEMPERATURAS DE TRANSFORMACIÓN										
NUMERO	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
% FeO	0	5,59	10,04	16,54	18,37	19,54	28,85	30,06	31,02	37,19
REACCIONES										
PUNTO DE FUSIÓN	-1675	-1640	1600	-1502	1470	-1458	-1426	-1422	-1422	-1423
EUTÉCTICA BINARIA 1	-1518	-1508	-1501	1470	-1462	-1488	-1354	-1332	-1305	1305
PERITÉCTICA BINARIA										
PERITÉCTICA TERNARIA	1305	1305	1305	1305	1305	1305	1305	1305	1305	1305
TRANSFORMACIONES ALOTRÓPICAS	1470	1470	1470	1470	1470					
EUTÉCTICA BINARIA 2	1167	1167	1167	1167	1167	1167	1167	1167	1167	1167
TEMPERATURA DE SOLIDIFICACIÓN	1167	1167	1167	1167	1167	1167	1167	1167	1167	1167
CORTES	100% SiO ₂				TA1	I1 - e2	I1 - I2	I1 - R1	I2 - U11	J1 - U11
PUNTOS Y TEMPERATURAS DE TRANSFORMACIÓN										
NUMERO	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
% FeO	43,41	55	59,06	56,58	65,23	67,4	72,63	81,45	89,6	100
PUNTO DE FUSIÓN	-1432	-1460	-1460	-1462	-1436	-1422	-1415	1400	-1380	1353
EUTÉCTICA BINARIA 2	1167	1167	1167/1166	1166	1166	1166	1166	1166	1166	1166
TEMPERATURA DE SOLIDIFICACIÓN	1167	1167	1167/1166	1166	1166	1166	1166	1166	1166	1166
CORTES	J1 - e3		J1 - J2	T máx.	J2 - e4	e3 - e4	MgO - e4			100% FeO
CONVENCIONES										
TEMPERATURA EN °C										
TAi	TRANSFORMACIÓN ALOTRÓPICA i									
Ii	COMPUESTO DE PUNTO DE FUSIÓN INCONGRUENTE i									
ei	EUTÉCTICA BIFÁSICA TERNARIA i									
Ji	COMPUESTO DE PUNTO DE FUSIÓN CONGRUENTE i									
Ui	PERITÉCTICO TERNARIO INVARIANTE i									
Ei	EUTÉCTICA TRIFÁSICA TERNARIA i									

Tabla 1. Relación de las diferentes composiciones y temperaturas en los puntos de transformación para una relación de SiO₂/MgO de 2.70 y a 2.8% de Al₂O₃.

3.2 ELABORACIÓN DEL DIAGRAMA PSEUDO - BINARIO

Con los datos de la Tabla 1, se procede a ubicar los diferentes puntos en el diagrama composición contra temperatura dando como resultado una primera aproximación de la isopleta para un porcentaje de 2.8 de Al₂O₃ y con una relación SiO₂/MgO de 2.70. En la Figura 7, se muestran las líneas de liquidus y solidus obtenidas, para los diferentes porcentajes de FeO, manteniendo constante la relación de SiO₂/MgO y el porcentaje de

Al₂O₃.

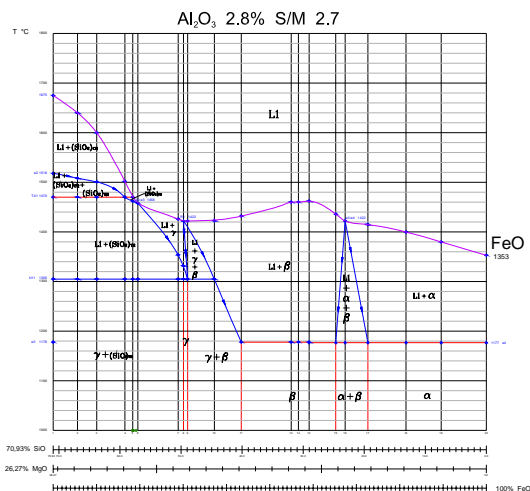


Figura 7. Isopleta con la identificación de las regiones de estabilidad de las fases para el corte vertical con una relación SiO₂/MgO de 2.70 y a 2.8% de Al₂O₃.

El diagrama pseudobinario se complementa indicando la presencia de fases SiO_{2(CR)} (Sílice Cristobalita), SiO_{2(TR)} (Sílice Tridimita), fase γ (Piroxeno), fase β (Olivino) y fase α (MagnesioWustita). Igualmente (siguiendo las trayectorias de solidificación), se encontraron las siguientes regiones de estabilidad.

L1 + SiO _{2(CR)}	L1 + SiO _{2(TR)}
L1 + SiO _{2(TR)} + SiO _{2(CR)}	L1 + γ
L1 + γ + β	γ + β
β	α + β
α + SiO _{2(TR)} + γ	L1 + L2
L1 + β	L1 + α + β
γ + SiO _{2(TR)}	L1 + α

Tabla 1. Relación de las diferentes regiones de estabilidad para una relación de SiO₂/MgO de 2.70 y a 2.8% de Al₂O₃.

Las fases encontradas responden a los resultados obtenidos por Bowen N. L. y Scharier J. F. referidos en el estudio por Chen Shengqi y Jak Eugene, del “The pyrometallurgy Research Centre” en la investigación solicitada por la empresa CerroMatoso S.A. y denominada por los autores como “Studies of Slag/Refractory and Phase Equilibria at Cerro Matoso Níquel Smelter January 4, 2002”. Donde se resaltan los trabajos de estos pioneros en la construcción de la gran mayoría de diagramas binarios y ternarios de compuestos de uso metalúrgico y se establece la presencia de estas fases. Los trabajos desarrollados entre 1918 a 1935 por estos investigadores sirven actualmente de base para el control de escorias siderúrgicas, sin embargo numerosos sistemas dan información de las temperaturas de fusión por contarse con la superficie de liquidus pero sobre las superficies de solidus y solvus no se cuenta con

información suficiente, de ahí la necesidad de contar con técnicas de la metalurgia física, para obtener como en este caso las isopletas en las composiciones específicas y de interés, donde se identifican las fases y las zonas de estabilidad de las mismas, desde temperaturas de liquidus hasta temperatura ambiente.

3.3 UBICACIÓN DE COMPOSICIÓN CARACTERÍSTICA

Análisis Vía Fluorescencia de Rayos X: el siguiente es el resultado composicional de una escoria realizado vía Fluorescencia de rayos X.

COMPONENTE	Al ₂ O ₃	Fe	FeO	Ni	SiO ₂	SiO ₂ MgO	MgO
FECHA	2,80	14,12	18,17	0,19	54,46	2,70	20,20
	04-Jun-06 00:42						

Tabla 2. Composición típica de una escoria con relación SiO₂/MgO de 2.70 y 2.8% de Al₂O₃.

Análisis Vía Difracción de rayos X: en la Figura 8, se presenta el resultado del análisis vía Difracción de Rayos X.

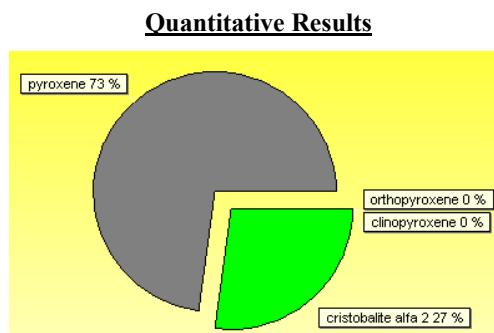


Figura 8. Análisis Cuantitativo de especies mineralógicas de una escoria típica con relación SiO₂/MgO de 2.70 y a 2.8% de Al₂O₃.

En el ensayo vía difracción de rayos X, se presenta como material predominante el piroxeno con respecto a la cristobalita. En ensayos realizados usando DTA (Análisis térmico diferencial) y HVM (Microscopia de Platina Caliente) a muestras de escoria sintética de mineral Laterítico realizados por Broadbent y Machigawuta^[1], se encontró que la primera fase que cristaliza es la Cristobalita, y escorias industriales de composición similar, mostraron que la fase principal es el piroxeno. Es de esperarse que la fase que cristaliza inicialmente sea la Cristobalita, pero esto no sucede. Como se menciona en ^[2] la nucleación y crecimiento de minerales silicios y escorias silicatadas, están asociadas a grandes enfriamientos que facilitan la nucleación y crecimiento

¹ BROADBENT C. P., MACHINGAWUTA N.C., The Physical Chemistry of Nickel Laterite Smelting Slags. 1994, Billiton Research B-V.
² Op. Cit

de piroxenos. Igualmente indica que la cristalización de cristobalita es inhibida (debida a factores cinéticos). La temperatura de pseudoliquidus del ternario MgO-FeO-SiO₂ también es deprimida cuando la escoria permanece fundida hasta la reacción del líquido a piroxeno, donde este reemplaza a la cristobalita como fase primaria.

Con los datos composicionales, se ubica la escoria sobre el pseudobinario Figura 9, para determinar las fases que experimentalmente atraviesa en su proceso de solidificación.

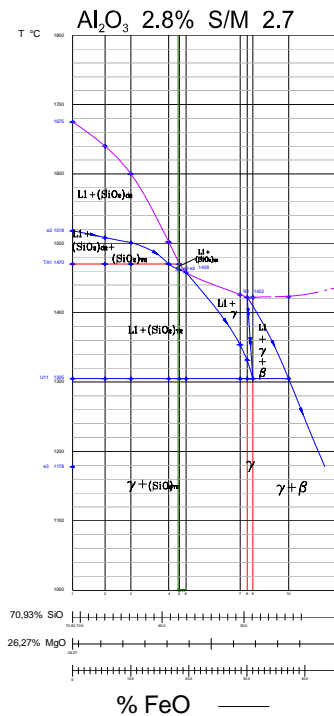


Figura 9. Trayectoria de solidificación de la escoria típica en la porción del diagrama pseudobinario con relación SiO₂/MgO de 2.70 y a 2.8% de Al₂O₃.

4. CONCLUSIONES

- La trayectoria de solidificación de una escoria con una relación SiO₂/MgO de 2.70 y con 2.8% de Al₂O₃, comprende las fases SiO_{2(CR)}, SiO_{2(TR)} y fase γ ; las regiones de estabilidad por las que descende son en su orden: L1 + SiO_{2(CR)}, luego L1+SiO_{2(TR)}, y por último γ + SiO_{2(TR)}.
- La superficie de liquidus de una escoria de mineral laterítico con una relación SiO₂/MgO de 2.70 y con 2.8% de Al₂O₃ se encuentra entre 1675°C a 0% de FeO y 1353°C a 100% de FeO.
- La escoria solidifica con 73% de piroxeno y un 27% de cristobalita, que corresponde en el caso del piroxeno a el último componente en solidificar y equivale a la fase obtenida en el pseudobinario, en el caso de la cristobalita el superenfriamiento según la revisión de literatura hace

que se encuentre a temperatura ambiente.

- El pseudobinario señala que la solidificación de esta escoria típica se realiza a 1305°C, que corresponde a su vez a una transformación peritética ternaria.
- los diagramas pseudobinarios se constituyen en una herramienta experimental fundamental en el control de temperatura de fusión y para conocer las fases que atraviesa una composición en su trayectoria de solidificación hasta temperatura ambiente.

5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Broadbent C. P., Machingawuta N.C., "The Physical Chemistry of Nickel Laterite Smelting Slags!" Billiton Research B-V, 1994.
- [2] Chang, Y. Austin. 2006. Phase Diagram Calculations in Teaching, Research, and Industry. *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, V 37A. p. 273.
- [3] G. Dominguesa, J.-B. Saulniera, S. Volzb, Thermal relaxation times and heat conduction in b-cristobalite and a-quartz silica structures, Ecole Nationale de Mécanique et Aéronautique, Laboratoire d'Etude Thermiques, UMR CNRS 6608, Superlattices and Microstructures, BP 40109, 86961 Futuroscope cedex, France, Laboratoire d'Energie Macroscopique et Moléculaire, Combustion, UPR 288 CNRS, Ecole Centrale Paris, Châtenay-Malabry, France.
- [4] Jennifer Kung, Baosheng Li, Robert C. Liebermann, Ultrasonic observations of elasticity changes across phase transformations in MgSiO₃ pyroxenes, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 67 (2006) 2051–2055, Department of Geosciences, Mineral Physics Institute, Stony Brook University, Stony Brook, NY 11794-2100, USA.
- [5] Science Direct, College Edition. Copyright © 2007 Elsevier B.V. ScienceDirect is a registered trademark of Elsevier B.V.
- [6] Stamboliadis, E.; Alevizos, G. and Zafiratos, J. 2004, Leaching residue of nickeliferous laterites as a source of iron concentrate. *Minerals Engineering*, Volume 17, Issue 2.
- [7] Szekely, Julian. Fenómenos de Flujo de Fluidos en Procesamiento de metales. Noriega Editores. Edit. Limusa. México, 1988.
- [8] Takashi Sawaguchia, Kazuhiko Ishiib, Three-dimensional numerical modeling of lattice- and shape-preferred orientation of orthopyroxene porphyroclasts in peridotites. Department of Earth Sciences, School of Education, Waseda University, Shinjuku, Tokyo 169-8050, Japan.