

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS
EXTRACTIVAS

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA EN METALURGIA Y MATERIALES

“RECUPERACIÓN DE PLATA DE ESCORIAS
DE HORNO DE SOPLO”

TESIS PROFESIONAL
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO EN METALURGIA Y MATERIALES

PRESENTAN:
EMMANUEL OLIVARES LÓPEZ
GUSTAVO ADOLFO RAMÍREZ HERNÁNDEZ

DIRECTOR DE TESIS:
DR. JOSÉ ANTONIO ROMERO SERRANO



México, D.F. Marzo 2014



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS
DEPARTAMENTO DE EVALUACIÓN Y SEGUIMIENTO ACADÉMICO



SECRETARÍA
DE
EDUCACIÓN PÚBLICA

T-023-14

México, D. F., 04 de marzo del 2014.

A los C. Pasantes:

EMMANUEL OLIVARES LÓPEZ
GUSTAVO ADOLFO RAMÍREZ HERNÁNDEZ

Boleta:
2010320768
2010320413

Carrera:
IMM
IMM


Generación:
2009-2013
2009-2013

Mediante el presente se hace de su conocimiento que este Departamento acepta que el C. **Dr. José Antonio Romero Serrano**, sea orientador en el tema que propone usted desarrollar como prueba escrita en la opción **Tesis Colectiva**, con el título y contenido siguiente:

“Recuperación de plata de escorias de horno de sople”.

- Resumen.
- Introducción.
- I.- Antecedentes.
- II.- Desarrollo experimental.
- III.- Resultados experimentales.
- IV.- Discusión de resultados.
- Conclusiones.
- Bibliografía.

Se concede un plazo máximo de un año, a partir de esta fecha, para presentarlo a revisión por el Jurado asignado.


Dr. José Antonio Romero Serrano
 Presidente de la Academia de
 Siderurgia y Fundición.


Dr. José Antonio Romero Serrano
 Director de Tesis
 Ced. Prof. 978975

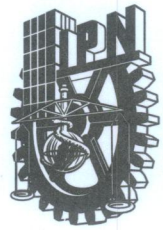

Lic. Guillermo Alberto de la Torre Arteaga
 Jefe del Departamento de Evaluación y
 Seguimiento Académico


Dr. Ricardo Gerardo Sánchez Alvarado
 Subdirector Académico Interino



SECRETARIA
DE
EDUCACION PUBLICA

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS
DEPARTAMENTO DE EVALUACIÓN Y SEGUIMIENTO ACADÉMICO



T-023-14

México, D. F., 14 de marzo del 2014.

A los C. Pasantes:	Boleta:	Carrera:	Generación:
EMMANUEL OLIVARES LÓPEZ	2010320768	IMM	2009-2013
GUSTAVO ADOLFO RAMÍREZ HERNÁNDEZ	2010320413	IMM	2009-2013
PRESENTE			

Los suscritos tenemos el agrado de informar a usted, que habiendo procedido a revisar el borrador de la modalidad de titulación correspondiente, denominado:

“Recuperación de plata de escorias de horno de sople”.

encontramos que el citado Trabajo de **Tesis Colectiva**, reúne los requisitos para autorizar el Examen Profesional y **PROCEDER A SU IMPRESIÓN** según el caso, debiendo tomar en consideración las indicaciones y correcciones que al respecto se le hicieron.

Atentamente

JURADO

Dr. José Antonio Romero Serrano
Presidente

Dr. Aurelio Hernández Ramírez
Vocal

Dr. Alejandro Cruz Ramírez
Secretario

c.c.p.- Expediente
GATA/rcr

Agradecimientos:

A mi familia gracias por todo el apoyo dado durante la carrera, así como la educación que me fue instruida en casa ya que sin ella no hubiera podido alcanzar este gran logro.

-Gustavo

A mis padres Gabriel y Rosario, por la educación impartida en casa y apoyo brindado en cada momento, sin ustedes no hubiera sido posible alcanzar este objetivo.

A mis hermanos Gabriel y David, por su ejemplo y consejos.

-Emmanuel

Al Dr. José Antonio Romero Serrano por la asesoría en el desarrollo de este trabajo.

Al M. C. Samuel Gonzales López, por su amistad y gran apoyo brindado.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	V
LISTA DE TABLAS	VII
RESUMEN	VIII
I. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Justificación.....	2
II. ANTECEDENTES	3
2.1 Propiedades del plomo	3
2.2 Minerales	3
2.3 Concentración de mineral de plomo.....	4
2.4 Proceso de sinterización	4
2.5 Fusión en el horno de soplo.....	5
2.6 Horno de soplo.....	5
2.7 Reacciones horno de soplo	7
2.8 Generación de óxidos ferrosilicálicos ^[2]	9
2.9 Refinación	11
2.9.1 Eliminación del cobre.....	12
2.9.2 Ablandamiento térmico (eliminación de antimonio, estaño y arsénico).....	12
2.8.3 Deplatado (proceso Parkes).....	12
2.8.4 Eliminación del zinc	13
2.8.5 Eliminación de bismuto.....	13
2.9 Producción de plomo	14
2.10 Principales usos del plomo	14
2.11 Escorias.....	16
2.12 Estudios mineralógicos de escorias industriales de plomo	18

2.13 Estudios de escorias en presencia de atmósferas reductoras	20
2.15 Técnica MEB-EDS (Microscopio Electrónico de Barrido - Espectrómetro de Dispersión de Energía)	21
III. DESARROLLO EXPERIMENTAL	22
3.1 Materiales.....	22
3.2 Clasificación de Reactivos.....	22
3.3 Reactivos utilizados.....	23
3.4 Equipo.....	23
3.5 Secuencia experimental	23
3.6 Diseño experimental	25
3.7 Preparación de los Crisoles de Zirconia.....	26
3.3 Crisoles de acero inoxidable 304.....	28
IV RESULTADOS EXPERIMENTALES	30
4.1 Caracterización por Difracción de Rayos X (DRX).....	30
4.2 Resultados experimentales.....	31
4.2.1 Prueba 1.....	31
4.2.2 Prueba 2.....	33
4.2.3 Prueba 3.....	39
4.2.4 Prueba 4.....	44
4.2.5 Resultado prueba N° 5.....	50
4.2.6 Resultado prueba N° 6.....	50
4.2.7 Resultado prueba N° 7.....	50
4.2.8 Resultado prueba N°8	52
V. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	58
5.1 Efecto del tipo de crisol	58
5.2 Efecto de la atmósfera reductora CO/CO ₂	58

5.3 Análisis de las muestras N° 1 y 2	59
5.4 Análisis de las muestras N° 3, 4	59
5.4.1 Uso de NaOH.....	60
5.4 Análisis de las muestras N° 5 y 6	61
5.5 Análisis de la muestra N° 7	61
5.6 Análisis de las muestras N° 2, 4 y 8 (muestras con plata)	62
5.7 Energía libre de Gibbs.....	65
5.8 Efecto del Pb	66
VI. CONCLUSIONES.....	67
VII. BIBLIOGRAFÍA	68

LISTA DE FIGURAS

Figura 2. Esquema de horno de soplo.....	6
Figura 3. Esquema de la disposición espacial de los cationes y aniones en silicatos	10
Figura 4. Enlaces posibles del oxígeno.....	10
Figura 5. Principales países productores de plomo ^[3]	14
Figura 6. Principales usos del plomo ^[3]	15
Figura 7. Rampa de calentamiento utilizada.....	24
Figura 8. Difractograma obtenido de la escoria.....	30
Figura 9. Micrografía - prueba 1.....	31
Figura 10. Mapeo de los elementos Zr, S, Cu, Fe, Ag y Pb de la muestra N° 1.....	32
Figura 11. Contaminación de la escoria con zirconia en la prueba N° 1.....	33
Figura 12. Micrografía-prueba 2 - zona 1.....	33
Figura 13. Mapeo por elementos en la prueba N° 2, zona 1.....	34
Figura 14. Análisis químico puntual - prueba 2- zona 1.....	34
Figura 15. Micrografía- prueba 2 -zona 2.....	35
Figura 16. Mapeo por elementos- prueba 2 – zona 2.....	36
Figura 17. Análisis químico puntual - prueba 2- zona 2.....	36
Figura 18. Micrografía y análisis químico puntual prueba 2-zona 3.....	37
Figura 19. Análisis químico puntual-Prueba 2 Zona 3.....	38
Figura 20. Micrografía completa de la prueba 3	40
Figura 21. Análisis químico puntual - prueba 3-zona 1	40
Figura 22. Mapeo por elementos - prueba 3- zona 2	42
Figura 23. Análisis químico puntual – prueba 3- zona 2	43
Figura 24. Micrografía por elemento- Prueba 4-Zona 1	44
Figura 25. Análisis puntual - prueba 4- zona 1.....	45

Figura 26. Micrografía- Prueba 4-Zona 2	46
Figura 27. Mapeo por elementos presentes –Prueba 4- Zona 2	47
Figura 28. Análisis químico puntual – Prueba 4 - Zona 2	47
Figura 29. Mapeo por elementos - Prueba 4- Zona 3	48
Figura 30. Análisis químico puntual - Prueba 4 - Zona 3	49
Figura 31. Mapeo por elementos – prueba 7-Zona 1	50
Figura 32. Análisis químico puntual - prueba 7-Zona 1.....	51
Figura 33. Mapeo por elementos –prueba 8-zona 1.	52
Figura 34. Análisis químico puntual-prueba 8-zona 1.....	53
Figura 35. Micrografías – prueba 8-zona 2.....	54
Figura 36. Análisis químico puntual -prueba 8-Zona 2.....	54
Figura 37. Micrografía - Prueba 8 - Zona 3.	55
Figura 38. Micrografía por elementos - Prueba 8 – Zona 3.....	56
Figura 39. Análisis químico puntual – Prueba 8 – Zona 3.....	56
Figura 40. Diagrama ternario $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ ^[11]	62
Figura 41. Diagrama de fases binario Ag-Sb ^[13]	65

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Minerales de plomo	3
Tabla 2. Energía de formación entre cationes.....	11
Tabla 3. Reactivos utilizados.....	23
Tabla 4. Características de las Pruebas realizadas.....	25
Tabla 5. Composición de la escoria utilizada.....	26
Tabla 6. Características del polvo de zirconia.....	27
Tabla 7. Composición química puntual – prueba 2-zona 1	35
Tabla 8. Composición química puntual- prueba 2-zona 2.....	37
Tabla 9. Análisis químico puntual-Prueba 2-Zona 3.....	39
Tabla 10. Composición química puntual prueba 3-zona 1	41
Tabla 11. Composición química - prueba 3 – zona 2	43
Tabla 12. Composición química de la figura 25-Puntos 1 a 5.....	45
Tabla 13. Composición química de la figura 25-Puntos 6 a 10.....	46
Tabla 14. Composición química puntual - Prueba 4 - Zona 2	48
Tabla 15. Composición química - Prueba 4 –Zona 3	49
Tabla 16. Composición química puntual – Prueba 7 – Zona 1.....	51
Tabla 17. Composición química puntual - Prueba 8 – Zona 1.	53
Tabla 18. Composición química puntual-Prueba 8-Zona 2	55
Tabla 19. Composición química puntual – Prueba 8 – Zona 3.....	57
Tabla 20. Comparación entre las pruebas N° 3 y 4.	59
Tabla 21. Análisis químico puntual- Prueba 2- Zona 3- Punto 3.....	63
Tabla 22. Comparación prueba 4 y 8	64
Tabla 23. Comparación prueba 2,4 y 8.	64
Tabla 24. Pruebas que incluyeron Pb como reactivo.....	66

RESUMEN

Los concentrados de plomo contienen una gran cantidad de valores metálicos, dentro de los que se encuentra el oro y la plata. Estos concentrados de plomo se procesan en un horno de soplo, en el cual se generan diferentes fases tales como escoria, mate, speiss y bullion. Las escorias industriales de plomo pueden contener entre 50 y 500 g de plata por tonelada de escoria.

La finalidad de esta tesis es desarrollar un procedimiento que permita recuperar la plata contenida en la escoria. En este trabajo se utilizó una escoria de horno de soplo con 431.97 g Ag /Ton. Se probaron reactivos oxidantes (KNO_3), fundentes (NaOH y Bórax), reductores (C y CO) y colectores de plata (Pb). Las pruebas se desarrollaron en un horno de tubo a 1300 °C bajo una atmósfera reductora (71% CO y 29 % CO_2) en crisoles de zirconia (ZrO_2) y de acero inoxidable 304.

Los mejores resultados mostraron la formación de una fase metálica formada aproximadamente con 75% Ag y 25 % Sb, la cual se obtuvo adicionando a la escoria una mezcla de KNO_3 , C, NaOH y Pb, y utilizando un crisol de acero inoxidable.

I. INTRODUCCIÓN

La plata, al igual que el oro y el platino, son considerados metales preciosos por su alto valor y su escasez en la naturaleza. México es el principal productor de plata a nivel mundial, seguido de Perú. La plata se obtiene como un subproducto de la producción de plomo al igual que el bismuto. En México el proceso principal de producción de plomo y consecuentemente de plata consiste en la preparación de concentrados de minerales seguido del sinterizado y del proceso de horno de sople. El principal producto que se produce en el proceso de horno de sople es el plomo de obra o bullion, el cual contiene el plomo líquido y una gran cantidad de solutos como la plata, cobre, arsénico, bismuto y antimonio.

Otras fases que se generan en el horno de sople son la escoria, constituida básicamente de óxidos de calcio, silicio y fierro, el matte formada por sulfuros de cobre, plomo y fierro, y una fase speiss formada por arsénico, antimonio, cobre y fierro. Las condiciones de operación de un horno de sople promueven que los metales preciosos se concentren en el plomo de obra; sin embargo, siempre se producen pérdidas de estos metales que quedan atrapados en la escoria, el matte o el bullion, ya sea por un proceso químico o por un proceso mecánico, debido al atrapamiento de partículas de plomo en la etapa de la separación de las fases a la salida del horno de sople.

En México se ha reportado que la concentración de plata en la escoria puede llegar a ser de hasta 450 g/ton. Cabe remarcar que esta escoria puede también contener cierta cantidad de las fases matte y speiss.

En este trabajo se estudia la separación de plata a partir de escorias, que provienen del proceso de horno de sople. El método utilizado es de tipo pirometalúrgico, con el fin de obtener algunas pautas para proponer un proceso que dé lugar a una recuperación de la plata contenida en la escoria.

1.1 Justificación

La plata tradicionalmente es considerada como un elemento valioso por sus propiedades físicas, químicas y estéticas, siendo actualmente un elemento muy importante para el desarrollo de la vida diaria.

Las aplicaciones de la plata son variadas y muy extensas, algunas de ellas son:

1. Tradicional: Joyería, Fotografías, Productos de hogar, etc.

2. Industrial: Pilas, Soldaduras, Catalizadores, Rodamientos, Electrónica, Medicina, Espejos y barnizados, Energía solar, Purificación de agua.

3. Monedas y medallas

4. Para uso médico.

Es por tantas aplicaciones de la plata, que su demanda crecerá en los siguientes años. Por esta razón es importante el recuperar la plata de desechos de la fundición de plomo.

El impacto económico de la recuperación de plata a partir de escoria de plomo se puede comprender si se considera que en promedio cada tonelada de escoria del proceso de producción primaria de plomo en México contiene 150 gramos de plata. Suponiendo que al año se producen 200,000 toneladas de escoria y que el precio de la plata es de 30 USD/onza (1 USD/g) se podría obtener un beneficio de 30 millones de dólares si se lograra recuperar toda la plata contenida en la escoria.

II. ANTECEDENTES

El Plomo es un metal blando conocido a través de los años por sus múltiples aplicaciones. Éste ha sido usado ampliamente desde el año 5000 A.C, sus aplicaciones actuales se basan en la fabricación de productos metálicos, cables y tuberías, pero también en pinturas y pesticidas.

2.1 Propiedades del plomo

El plomo es un metal blando, maleable y dúctil. Si se calienta lentamente puede hacerse pasar a través de agujeros anulares o troqueles. Presenta una baja resistencia a la tracción y es un mal conductor de la electricidad. Al hacer un corte su superficie presenta un lustre plateado brillante, que se vuelve rápidamente de color gris azulado y opaco, característico de este metal.

2.2 Minerales

El principal mineral que constituye la mena más importante del plomo es la galena, cuya fórmula química es PbS . Sin embargo, otros minerales pueden ser considerados como menas potenciales para la obtención del plomo. Minerales como la cerusita $PbCO_3$ o la anglesita $PbSO_4$, se consideran como posibles menas de plomo. La tabla 1 muestra el contenido de plomo en los minerales mencionados.

Tabla 1. Minerales de plomo

Mineral	Formula	% masa de plomo
Galena	PbS	86.4 %
Cerusita	$PbCO_3$	77.5 %
Anglesita	$PbSO_4$	68.32%

2.3 Concentración de mineral de plomo

Como se mencionó anteriormente, la galena es el mineral más importante de plomo. En la obtención del plomo es posible hacer las concentraciones del mineral por una serie de pasos que incluyen los medios mecánicos tradicionales (trituración y molienda) para la liberación de la partícula, posteriormente, por lo general se realiza la flotación de sulfuros. El concentrado obtenido por los pasos anteriores se envía al proceso de sinterización.

2.4 Proceso de sinterización

Al inicio del proceso se introduce en una máquina de sinterización una carga compuesta principalmente de concentrado de plomo en forma de sulfuro de plomo. Puede añadirse otras materias primas, como hierro, sílice, coque, sosa, ceniza, pirita, zinc, etc. Estas materias primas dan lugar a una estructura rígida y a la vez porosa necesaria para un sinter.

En la máquina de sinterización, la carga de plomo se somete a chorros de aire caliente que reacciona con el azufre, creando así dióxido de azufre (SO₂) y obteniendo como resultado el óxido de plomo (PbO) que constituye alrededor del 40% del sinter. Este proceso de “desulfurado” se le conoce como tostación.

Las reacciones en el proceso de tostación son:



2.5 Fusión en el horno de soplo

El producto sinterizado, junto con el coque, diversos materiales reciclados y fundentes se cargan para su reducción en un horno de soplo, donde el carbón actúa como combustible y funde el sinter de plomo. El plomo fundido fluye al fondo del horno, donde se forman cuatro capas: “speiss”, formado básicamente por hierro y arsénico, “mata” (sulfuro de cobre y otros sulfuros metálicos); escoria del horno de cuba (principalmente silicatos), y bullion (98 % de plomo en peso).

El siguiente paso es separar todas las fases. El speiss y la mata se venden a fundiciones de cobre para la recuperación del cobre y de los metales preciosos. La escoria del horno, que contiene zinc, hierro, sílice y cal, se almacena en pilas y se reciclan en parte. En los hornos de cuba se generan emisiones de óxido de azufre, el cual es posteriormente transformado en ácido sulfúrico. El bullion o plomo de trabajo obtenido en el horno de soplo requiere de una serie de operaciones de refinado.

2.6 Horno de soplo

La carga del horno de soplo se realiza por medio de carros, también integra una báscula para el control de la misma en el horno y está formada por sinter, coque para la reducción y calentamiento, así como otros materiales susceptibles de ser cargados en el horno como fundentes.

Las Zonas principales del horno de soplo son:

- **Zona superior, granular o de secado y de precalentamiento (200-300°C).**
- **La zona de reducción indirecta o cohesiva (900°C)** en donde el material sin fundir reacciona en contracorriente con el gas reductor, mayoritariamente CO. En la parte baja de esta zona comienza la fusión de los metales reducidos.

- **Zona de fusión (1200°C)** donde se forma la escoria a partir de los fundentes y de los componentes de la ganga. Esta zona está justo arriba de las toberas. El plomo funciona como colector de metales preciosos, tales como la plata y el oro. La sílice, el hierro, cal y zinc reaccionan entre sí formando la escoria que a su vez arrastra valores de plomo, oro, plata y cobre.
- **Zona de reducción directa** o de coque, en contacto con la anterior, se sitúa bajo las toberas.

La figura 1 muestra las zonas que se presentan en el horno de sople.

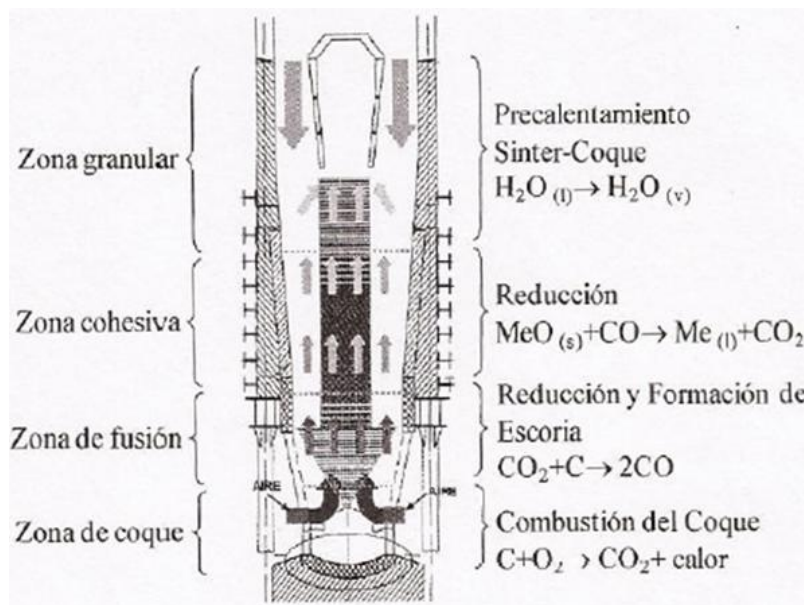


Figura 1. Esquema de horno de sople.

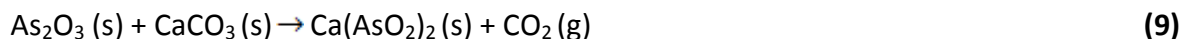
La mayoría de las reacciones que generan el metal se inician en la formación incipiente de la escoria, y terminan en la etapa de fusión. Los óxidos de plomo se reducen en la parte alta por reacción indirecta; éstos pueden reaccionar con silicatos, formando silicatos de plomo, estos silicatos a su vez se reducen en la zona de fusión con carbono sólido. Los metales como el cobre se unen al azufre para formar una mata o bien en ausencia de azufre, se disuelven con el plomo, los metales preciosos también se unen a la mata.

El antimonio se reduce al mismo tiempo que el plomo. El arsénico puede volatizarse y oxidarse con los gases, pero si hay presencia de cobre, hierro y níquel, puede formarse una fase fundida inmiscible llamada speiss.

Los materiales fundidos se descargan por gravedad a un tanque asentador, y por diferencia de densidades se separan quedando en la parte superior la escoria (3.7 g/cm^3), en la parte media el speiss (7.6 g/cm^3) y en la parte inferior el plomo (11 g/cm^3).

2.7 Reacciones horno de sople

Las principales reacciones desarrolladas en el interior del horno de sople son las siguientes:



En la zona de combustión el coque se convierte en dióxido de carbono (CO_2), con gran desprendimiento de calor, el gas inmediatamente asciende, produciéndose la reacción de Boudouard entre el mismo dióxido de carbono (CO_2) y el coque produciéndose monóxido de carbono (CO), el cual es el principal gas reductor de los óxidos metálicos.

La mayor parte de los gases que abandonan el horno son nitrógeno (N_2), monóxido de carbono (CO) y dióxido de carbono (CO_2). La generación de calor parte de la zona de combustión de coque y el calor de los gases se distribuye siendo utilizado en el calentamiento de los materiales y en las reacciones endotérmicas, aunque claro la mayoría de las reacciones son exotérmicas.

Las condiciones de reducción son mucho menores que las presentes en el alto horno de hierro, por lo cual el óxido de hierro (FeO) no se reduce, incorporándose a la escoria junto a la sílice y diversos componentes de la carga.

Un buen horno debe tener en su proceso dos características:

1.-Un sinter poroso, reactivo, resistente y uniforme para desplazarse hacia abajo, permitiendo la reducción metálica; no debe degradarse por presión-fricción al descender del horno.

2.-Un coque resistente y de reactividad que permita una combustión lo más ajustada posible y un óptimo desprendimiento de calor para que el proceso de reducción ocurra en la parte baja del horno. Si el coque es muy reactivo el calor asciende a mayor velocidad provocando la fusión de la carga y se produce un incremento de temperatura no deseable en el horno en la zona de fusión.

Cuando el coque tarda en arder la carga avanza lentamente hacia el crisol sin haberse calentado y reducido suficientemente, estos dos parámetros permiten un óptimo funcionamiento y un mayor consumo.

Como productos del horno de soplo se tienen:

- **Bullion**, el cual contiene impurezas de Fe, Cu, As, Sb, Bi y S.
- **Escoria ferrífera y zínquifera**, por lo cual debe de recuperarse el Zn de esta fase.

- **Mata**, que es una mezcla de sulfuros de metales pesados fundidos Fe, Cu y Ni con densidad de 5.5 g/cm^3 que contiene disuelta algunas cantidades de óxido. Bajo una consideración iónica, el anión mayoritario en la escoria es el oxígeno (O^{2-}) mientras que en la mata es el azufre (S^{2-}).
- **Speiss**, es una "mezcla" heterogénea con gran diversidad en su composición producido en la fundición reductora de minerales que contienen alta proporción de arsénico/antimonio. Los elementos se concentran en el speiss en orden a su afinidad por el arsénico/antimonio: hierro, níquel, cobalto, cobre, plomo, plata, oro, zinc y bismuto. Es decir, también actúa el speiss como colector de metales preciosos. Su punto de fusión está alrededor de los $950 \text{ }^\circ\text{C}$. Es duro, con fractura con lustre blanco metálico y estructura columnar.
- **Polvos de tragante**, en los que se acumula el cadmio si está presente. Se recuperan en un filtro de mangas al final del tragante.
- **Gas pobre de CO**, el cual debe ser manejado debajo del 3%.
- **Escoria ferroso-cálcica**, perteneciente al sistema $\text{SiO}_2\text{-FeO-CaO}$ y con composición que propicia una baja densidad, baja viscosidad y un bajo punto de fusión, las escorias son ácidas con excesos importantes de sílice.

2.8 Generación de óxidos ferrosilicálicos ^[2]

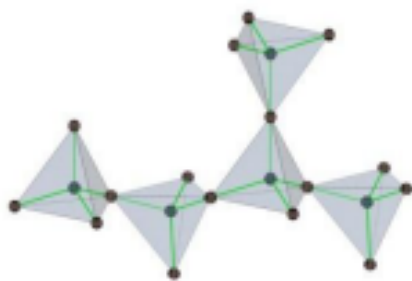
El silicio presenta la característica de formar cadenas poliméricas, la sílice (SiO_2) tiene como unidad básica fundamental al tetraedro de silicio (SiO_4), un catión de silicio (Si^{4+}) enlazado con 4 aniones de oxígeno (O^{2-}), los cuales se hallan dispuestos a su alrededor en las direcciones de los vértices de un tetraedro.



Figura 2. Esquema de la disposición espacial de los cationes y aniones en silicatos

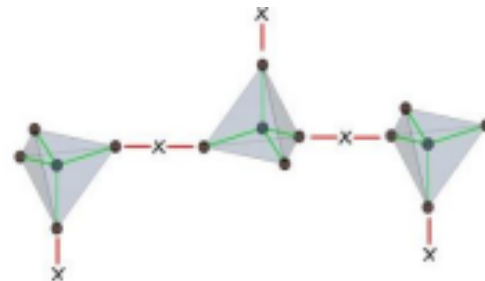
Cada uno de los 4 oxígenos situados en los vértices del tetraedro quedaría con un enlace por satisfacer por lo que, para compensar la carga negativa y garantizar una carga neta final nula, existen dos posibilidades: 1. Compartir oxígenos entre Tetraedros adyacente 2. Enlazar los oxígenos mediante cationes, como se observa en la figura 4.

1.



Oxígenos compartidos

2.



Cationes oxidados

Figura 3. Enlaces posibles del oxígeno.

La segunda opción se efectúa cuando se encuentra en el sistema un óxido básico, rompiendo el puente de oxígeno Si-O-Si sustituyéndolo por un catión. Es común encontrar que en los sistemas SiO₂-MO se identifican tres tipos de oxígenos:

1. O⁰ es un puente de oxígeno ligado a dos átomos de silicio
2. O²⁻ es oxígeno que pertenece al óxido metálico
3. O⁻ es oxígeno parcialmente ligado al silicio y al catión metálico.

La tabla 2 muestra la energía de formación que existe entre los cationes más comunes con el oxígeno. A mayor presencia de óxidos metálicos, mayor ruptura de enlaces Si-O-Si generando atracciones con otro tipo de elementos.

Tabla 2. Energía de formación entre cationes.

Ión	Kcal/mol
K ⁺	299
Na ⁺	322
Ca ²⁺	839
Mg ²⁺	912
Fe ²⁺	919
Al ³⁺	1793
Ti ⁴⁺	2882
Si ⁴⁺	3110

2.9 Refinación

El lingote de plomo se refina por métodos pirometalúrgicos para recuperar cualquier resto de material comercializable que no sea plomo por ejemplo: oro, plata, bismuto, zinc y óxidos metálicos tales como antimonio, arsénico, estaño y óxido de cobre. El contenido de estos metales depende mucho de la mena e incluso del proceso.

El cobre, arsénico, antimonio, bismuto y a veces estaño y plata pueden estar desde muy bajos contenidos (algunas decenas de partes por millón) hasta alcanzar el 2%; los otros metales normalmente no superan el 0.5%. Por medio de los tratamientos de afinado, se consigue bajar el contenido de los metales mencionados hasta niveles aceptables. Esta purificación se hace para conseguir ablandar el metal y otras veces, para evitar la coloración que los metales disueltos aportan.

2.9.1 Eliminación del cobre

El bullion se agita en una caldera especial y se enfría hasta justo por encima de su punto de solidificación (370 a 425 °C). Una espuma, compuesta de óxido de plomo, junto con cobre, antimonio y otros elementos flota hasta situarse en la parte superior y se solidifica por encima del plomo fundido. La espuma se retira y se lleva a un horno de espuma para recuperar los metales útiles que no son plomo. A fin de mejorar la recuperación de cobre, el lingote de plomo libre de espuma se trata añadiendo materiales portadores de azufre, zinc, y/o aluminio, con lo que el contenido de cobre se reduce al 0.01 % aproximadamente.

2.9.2 Ablandamiento térmico (eliminación de antimonio, estaño y arsénico)

Se denomina así el proceso por el cual se oxidan, a temperatura elevada, los elementos estaño, arsénico y antimonio contenidos en el plomo debido a su mayor afinidad por el oxígeno que el metal a purificar. La operación se puede realizar en un horno de reverbero al que se puede hacer llegar aire a presión, por medio de lanzas, para acelerar el proceso. Este proceso lleva asociada la formación de grandes cantidades de óxido de plomo (PbO) que se arrastran al desnatar con lo que las natas contienen, normalmente, más del 50% de PbO. El nivel de impurezas en el plomo, tras el tratamiento es del orden del 0.02% a 0.03% de antimonio y niveles inferiores de estaño y de arsénico.

2.8.3 Deplatado (proceso Parkes)

Al metal de plomo fundido se le añade de 1 a 2 % de zinc. El plomo y el zinc cuando están en estado líquido son prácticamente inmiscibles. La plata y el oro son mucho más solubles en zinc líquido que en plomo líquido. Por ello los metales nobles se encuentran en el zinc líquido, que flota en el plomo. Mediante una decantación controlada se separa el plomo ya sin metales nobles y la solución de zinc líquido.

2.8.4 Eliminación del zinc

El plomo ha disuelto en el proceso Parkes una cantidad determinada de zinc, de acuerdo con el diagrama de fases a la temperatura del proceso es alrededor de 0.6%. La extracción de zinc puede hacerse por vía oxidante, usando para ello aire, cloro o sales oxidantes, con lo que el metal se obtiene en forma de óxido, cloruro, etc. También se puede extraer utilizando la diferencia de presiones de vapor entre el zinc y el plomo a temperaturas no muy elevadas, ésta se lleva a cabo en un caldero, con tapa refrigerada por agua, en el que se introduce el plomo. Se aplica un alto vacío, alrededor de 0.1 Pascales, a la temperatura de 600 °C con lo que la mayor parte del zinc se extrae en forma de vapor que condensa sobre la tapa.

2.8.5 Eliminación de bismuto

Cuando el contenido de bismuto en el plomo es del 0.1-0.6% se debe proceder a su eliminación; no obstante dado que la afinidad del plomo por los diversos oxidantes es superior a la del bismuto es imposible retirarlo por esta vía. Se acude entonces a la formación de compuestos intermetálicos con Ca y Mg, en particular del compuesto CaMg_2Bi_2 a través del proceso Kroll-Betterton. Mediante este proceso se consigue bajar el contenido de bismuto hasta el 0.0025%. El proceso trata el plomo en una caldera a temperatura un poco superior a los 400°C, desnatándose el bismuto una vez producida la separación.

2.9 Producción de plomo

Durante el año 2011 se produjeron en el mundo 4.5 millones de toneladas de concentrados de plomo producto de las operaciones mineras. De estas, los seis países productores más importantes agrupan alrededor del 82% de toda la producción, siendo el más importante de ellos China con alrededor de 2.2 millones de toneladas de producción, (como se observa en la figura 5) le siguen Australia, Estados Unidos, Perú y México.

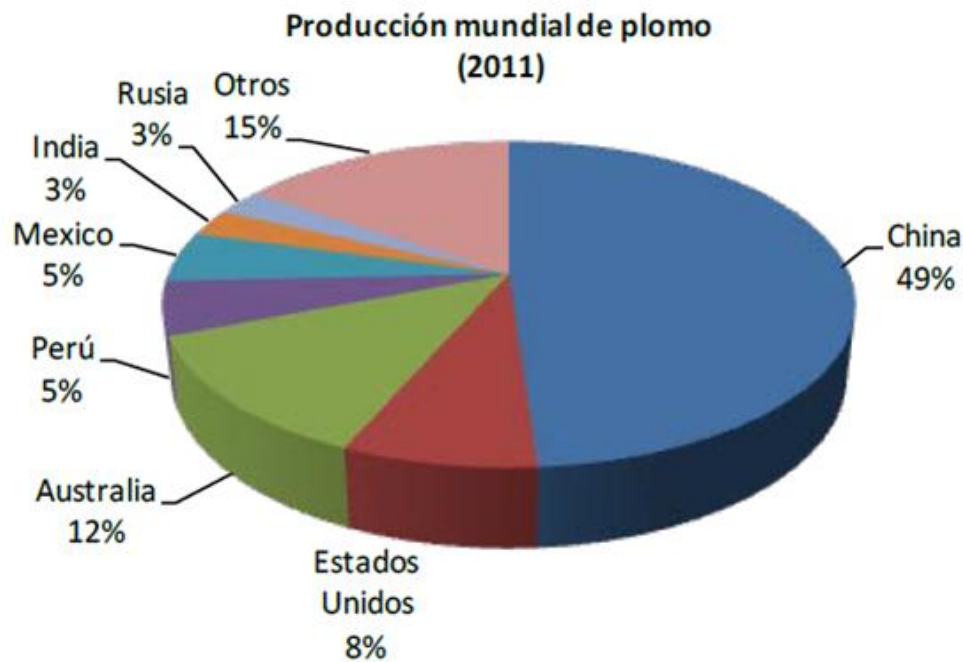


Figura 4. Principales países productores de plomo ^[3]

2.10 Principales usos del plomo

Sin duda, el mayor uso del plomo está en la fabricación de baterías para autos. La primera batería de plomo fue creada por Gaston Planté en 1859 y desde ese momento la demanda de plomo para este fin se ha incrementado. El Internacional Lead and Zinc Study Group ^[3] indica que alrededor del 80% de todo el plomo se destina a esta aplicación. Otro de sus usos más conocidos es en la medicina.

El plomo, debido a su alta densidad, es un buen protector contra la radiación producida por las máquinas de Rayos X. No obstante, el plomo también posee propiedades como elemento protector contra la radiación generada por otros tipos de energía atómica. Debido a su efecto anti-corrosivo el plomo es también usado en el sector químico. Su resistencia a los ácidos (debido a que forma una capa de compuestos óxidos) lo convierte en un elemento ideal para la fabricación y manejo de compuestos como el ácido sulfúrico y el ácido nítrico.

Otras aplicaciones importantes son la fabricación de forros protectores para cables (eléctricos, de televisión, internet, etc.), materiales de construcción, material de soldadura, municiones, fabricación de pigmentos sintéticos, como químico para la refinación del petróleo, entre otros, como se ilustra en la figura 6.

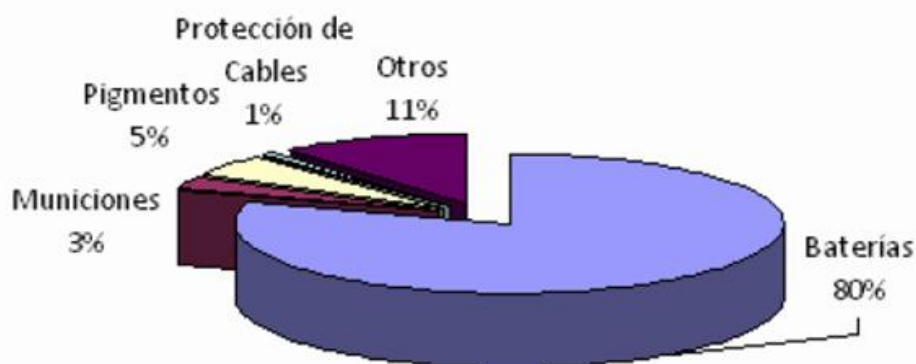


Figura 5. Principales usos del plomo ^[3].

Con las nuevas tecnologías, se han desarrollado compuestos órgano-plúmbicos para ser usados en catalizadores para la fabricación de espuma de poliuretano, para evitar la incrustación en los cascos de los barcos a través de las pinturas navales, en la protección de la madera contra el ataque de hongos marinos, como preservador del algodón contra la descomposición y el moho, inhibidor de la corrosión del acero, etc.

Finalmente, al combinar el plomo con otros metales (como el estaño, cobre, arsénico, antimonio, bismuto, entre otros) se obtienen los denominados compuestos del plomo. Los

arsenatos de plomo son usados como insecticidas para la protección de cultivos, el azuro de plomo $Pb(N_3)_2$ el cual sirve como detonador de explosivos, los silicatos de plomo se emplean en la fabricación de cerámicas y vidrios.

2.11 Escorias

En la actualidad se utilizan diversos procesos metalúrgicos para la obtención y recuperación de metales y en cada uno de ellos se producen residuos inevitables como la formación de escorias, tratándose de que tengan el menor contenido de metal. Las escorias tienen una serie de funciones tan importantes que cumplir en los procesos de fusión que sin su presencia en los hornos metalúrgicos, el desarrollo de los procesos no sería posible. Entre estas funciones se debe mencionar su papel purificador refinando los componentes de la ganga de la materia prima y facilitando la separación de la fase metálica valiosa dentro del horno.

La aplicación de las escorias depende obviamente de su composición química, que a su vez determina otras propiedades fundamentales: basicidad/acidez, viscosidad/fluidez, fusibilidad, etc. Todas ellas fundamentales para facilitar un funcionamiento adecuado de los hornos de fusión. Una escoria por ende es una mezcla de óxidos metálicos fundidos en los cuales destacan: SiO_2 , CaO , MgO , Al_2O_3 , FeO , Fe_2O_3 , Na_2O y K_2O .

Características de la escoria

- La naturaleza ácida o básica de la escoria en un proceso depende del revestimiento que tenga el horno. En los hornos ácidos las escorias se forman en base a SiO_2 y en los básicos a base de CaO .
- Debe tener una densidad menor que el metal líquido para poder flotar sobre el mismo.
- Protege al metal fundido de la oxidación y evita la pérdida de calor debido a su mala conductividad térmica.

- Su composición química debe ser capaz de retener todos aquellos elementos no deseados en el metal.
- Se origina a partir del fundente que neutraliza a la ganga y la retiene en forma de escoria.
- Son inmiscibles en el metal fundido.

Para lograr lo anterior, la escoria debe poseer cierto nivel óptimo de propiedades físicas:

- Bajo punto de fusión.
- Baja viscosidad.
- Baja tensión superficial.
- Alta difusividad.

Así como también propiedades químicas:

- Basicidad.
- Potencial de oxidación.
- Propiedades termodinámicas.

Las propiedades requeridas de escorias son controladas por la composición y la estructura. El conocimiento de diferentes propiedades químicas y físicas de la escoria es esencial con el fin de ajustarlos de acuerdo con la necesidad de los procesos.

Basicidad en la escoria

La basicidad es una medida de la proporción de los componentes básicos y ácidos en la escoria. La basicidad de la escoria está determinada por el equilibrio termodinámico y cinético entre los componentes iónicos de la escoria y el metal líquido.

Índice de basicidad

Las características químicas de una escoria pueden relacionarse con una expresión sencilla denominada índice de basicidad.

$$I_B = \frac{\%CaO}{\%SiO_2} \quad (11)$$

El concepto de ácido-base es que un aceptor de electrones es considerado como un ácido y un donador de electrones es considerado una base. En otras palabras un óxido básico libera O^{2-} y un óxido ácido recibe tales O^{2-} en óxidos fundidos como se describe en la ecuación (12).



2.12 Estudios mineralógicos de escorias industriales de plomo

Este tipo de estudios se realizan a las escorias generadas en los hornos de fusión de plomo. Entre los cuales destacan los siguientes:

Edwards ^[5] realizó un estudio sobre escorias producidas en la fundición australiana de Port Pirie de la Brooken Hill Smelted Pty. Ltd. El trabajo se realizó sobre tres escorias de diferente composición, obtenidas a su vez de tres formas diferentes, por granulación en agua, por enfriamiento rápido y la última por enfriamiento lento. De estas tres la tercera fue una escoria experimental obtenida mediante adición a la carga del horno de un 3% de hierro metálico, con la consiguiente reducción del contenido de plomo en la escoria. Del estudio de las secciones pulidas granulares se constató que estaban compuestas de 4 fases:

- Un vidrio de color amarillento sobre el cual aparecen dispersos los demás componentes.
- Un espinel aluminoso verde $(Fe, Zn)O (Al, Fe)_2 O_3$, que aparece en forma de cristales idiomórficos (tienen límites rectilíneos que corresponden a caras del cristal).

- Magnetita (Fe_3O_4)
- Plomo metálico, que aparece como gotas más o menos esféricas de tamaños entre 5 y 225 μm

En las escorias enfriadas rápidamente, aparecen las mismas fases que en las granuladas, además de melilita ($2\text{CaO}\cdot\text{ZnO}\cdot 2\text{SiO}_2$) y el plomo en gotas de diámetro de 200 μm distribuidas por toda la escoria asociadas con arseniatos, sulfuros de plomo y cobre metálico. Por último para las escorias enfriadas lentamente se observaron melilita, wilemita (Zn_2SiO_4), olivino (Ca_2SiO_4) y posiblemente silicato de plomo. Minoritariamente: plomo metálico y sulfuro de plomo.

También se determinó que la cristalización del espinel y de la magnetita aumentan la viscosidad e impiden la adecuada sedimentación del metal y sugiere que si la proporción de melilita en la escoria fundida crece, se podría reducir la formación de la magnetita, acomodándose ésta en los silicatos y reduciendo la densidad de la escoria.

Freni y colaboradores ^[6] mediante estudios por análisis microscópico concluyeron que las escorias estaban formadas por: Minerales del grupo de la melilita en forma de grandes cristales transparentes e incoloros. Cristales aciculares de unas 20 μm pertenecientes al grupo de la fayalita o wilemita. Dispersos en la masa de estos dos constituyentes se encontraron: cristales de wurcita (sulfuro de zinc), Cristales de espinela de color verde en los cristales de melilita, numerosos cristales de wustita (FeO). Concluyeron que los cristales de magnetita están aislados y bien definidos depositados alrededor de los cristales de espinel.

2.13 Estudios de escorias en presencia de atmósferas reductoras

Chao y colaboradores ^[7] y Karman y colaboradores ^[8] abordaron el tema de la influencia de los agentes reductores intentando realizar medidas de composición de gas, presión y temperaturas dentro de hornos de soplo industriales de Brunswick Mining and Smelting Ltd., Belledune, New Brunswick, Canadá y otros hornos industriales. Estas medidas fueron interpretadas en términos de potencial de oxígeno para varios sistemas metal/óxidos metálicos. Sin embargo se determinó que es necesario conocer a fondo las reacciones químicas del sinter y los agentes reductores en intervalos de temperatura superiores a 700°C. Chao y colaboradores ^[9] efectuaron mediciones de las variables mencionadas dentro del horno de soplo para producción de plomo mediante simuladores computarizados.

Morris y colaboradores ^[10] determinaron las composiciones de la fase condensada derivados de la alimentación de sinter en el horno de soplo reportaron que no existe reacción 3 m por encima de las toberas, a la cual la temperatura se registró cercana a 800°C. La zona de reacción fue predominante en una región de 1 a 2 metros arriba de las toberas acompañada por fusión y separación de fases.

Mansoor y Morris^[11] realizaron un estudio de reducción de minerales mediante mezclas reductoras CO/CO₂ utilizando modelos computarizados. De este trabajo se determinó que la reducción del silicato de calcio y plomo, la cual fue considerada la principal fase portadora de plomo, inicia a temperaturas cercanas a 750 °C, con una energía de activación de 161 kJ mol⁻¹.

2.15 Técnica MEB-EDS (Microscopio Electrónico de Barrido - Espectrómetro de Dispersión de Energía)

Las muestras obtenidas del proceso, son analizadas mediante el equipo MEB y la técnica EDS. El microscopio electrónico de barrido (MEB) es un instrumento que permite observar muestras con ayuda de un haz electrónico de sección transversal pequeña y de alta energía, para así generar una imagen punto a punto de ella. Permitiendo observar las características morfológicas y topográficas del objeto a analizar.

Supóngase que tenemos una superficie la cual bombardeamos con electrones, los electrones emitidos en un punto son recolectados por medio de detectores apropiados y utilizados para modular la polarización de la rejilla de un tubo de rayos catódicos (monitor de TV). De esta manera se establece una correspondencia uno a uno entre la cantidad de electrones detectada y la intensidad del punto correspondiente en la pantalla del tubo. Si repetimos la operación varias veces y empezamos a barrer la muestra, esa imagen punto a punto representara las características topográficas de la superficie de esta. Por lo tanto, la imagen en la pantalla de televisión en el microscopio electrónico de barrido es un mapa de las intensidades de los electrones emitidos por la superficie de la muestra en observación.

El analizador EDS es una técnica en donde se realizan diversos análisis representados con histogramas e imágenes de distribución de los elementos químicos presentes en la muestra. La formación de un espectro EDS de Rayos X se obtiene mediante un software que recolecta durante un determinado tiempo los fotones emitidos por la muestra, clasificándolos según su energía. El espectro se presenta como un histograma en donde el eje de las X tiene unidades de energía (Kiloelectrovolts) y el eje de las Y la intensidad.

Las características en las que fueron analizadas las muestras son:

Rango de energía del haz: 20 KeV

Acercamiento: De 25 μm a 300 μm

III. DESARROLLO EXPERIMENTAL

El método experimental consistió en fundir escorias de horno de soplo ricas en plata, y determinar la distribución de la plata en las fases empleando una atmósfera reductora y diversos reactivos como fundentes.

3.1 Materiales

Los materiales empleados en el desarrollo experimental son:

- Tubo de alúmina
- Malla #100 (ASTM)
- Mortero 20 cm de diámetro
- Escoria de horno de soplo con alta Ag: 431.97 g/T
- Gas argón
- Mezcla de gases 71% CO-29% CO₂
- Crisoles de Zirconia itria
- Crisoles de acero inoxidable 304

3.2 Clasificación de Reactivos

Los reactivos utilizados en este trabajo se clasifican de acuerdo a la función que cumplen en el proceso:

- Fundentes:** Disminuyen la temperatura de fusión de la escoria y aumentan su fluidez, tales como el NaOH y el bórax.
- Oxidantes:** Permiten transformar compuestos sulfurosos en especies ricas en oxígeno, para así formar óxidos o sulfatos. Dentro de estos reactivos se encuentra el nitrato de potasio (KNO₃) y carbonato de sodio (Na₂CO₃)
- Reductores:** Reactivo que permite reducir los óxidos metálicos y generar especies metálicas. El grafito se ubica en esta clase.

3.3 Reactivos utilizados

Los reactivos utilizados para la experimentación se presentan en la tabla 3.

Tabla 3. Reactivos utilizados.

Formula química	Nombre químico	Nombre común
$B_4H_{20}Na_2O_{17}$	Tetraborato de disodio decahidratado	Bórax- Bura- Ácido bórico
KNO_3	Nitrato de potasio	Nitrato potásico
$NaOH$	Hidróxido de sodio	Sosa Caustica
Pb	Plomo	Plomo
Na_2CO_3	Carbonato sodio	carbonato de sodio
C	Carbono	Grafito

3.4 Equipo

Los equipos empleados son:

Horno de tubo marca Lindberg / Blue M

*Programable hasta una temperatura de 1700°C

*Horno con atmósfera controlable

3.5 Secuencia experimental

El primer tipo de crisol utilizado fue de zirconia. Cabe mencionar que solo se realizaron dos pruebas con este tipo de crisol por los motivos que se expondrán posteriormente. Después de efectuar pruebas con crisoles de zirconia se decidió utilizar crisoles de acero

inoxidable 304. Para el análisis de todas las pruebas contenidas en este capítulo se empleó un microscopio electrónico de barrido (MEB), modelo JEOL 6300.

La fusión de la escoria y los fundentes se llevó a cabo en un horno de atmósfera controlada de acuerdo a la secuencia de calentamiento mostrada en la figura 7.

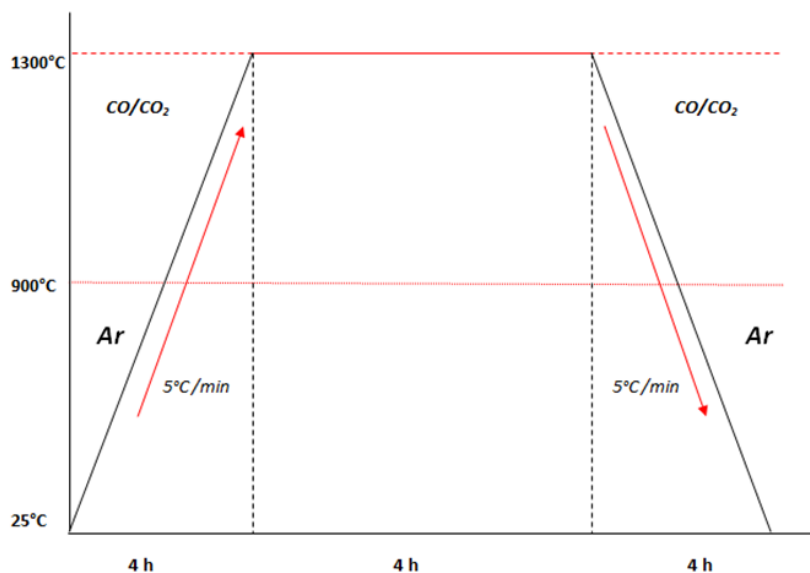


Figura 6. Rampa de calentamiento utilizada.

La figura 7 indica que se usó Ar cuando la temperatura era menor de 900 °C y una mezcla de CO/CO₂ arriba de dicha temperatura. Gradualmente la temperatura aumenta hasta 1300°C que es la temperatura final del proceso, en donde permanece por 4 horas.

Una vez concluido ese tiempo, la temperatura del horno comienza a descender, cuando alcanza los 900°C, el gas reductor es sustituido por el gas inerte de Argón y al disminuir la temperatura hasta 700°C, el horno se apaga y el flujo de gas de Argón se suspende, la muestra se enfría hasta la temperatura ambiente.

Una vez a temperatura ambiente, se extrae la muestra del horno de tubo para posteriormente realizar un corte transversal que permita el análisis de fases formadas en el crisol. El corte fue efectuado en una máquina de precisión de corte metalográfico con un disco de diamante, posteriormente fue montado en frío en resina epóxica para su

preparación metalográfica. La muestra ya preparada fue sometida a un baño ultrasónico para la eliminación de partículas que evitara una buena lectura en MEB. Culminando su preparación con una vaporización con partículas de paladio y oro, para generar una superficie conductora la cual pudiera ser leída en MEB.

3.6 Diseño experimental

Se realizaron ocho pruebas con diferentes reactivos, como se muestra en la tabla 4. La composición química de la escoria utilizada se presenta en la tabla 5.

Tabla 4. Características de las Pruebas realizadas.

Número de prueba	Material del crisol	Cantidad de escoria utilizada (g)	Reactivo utilizado	Cantidad de reactivo (%w)	Cantidad de reactivo (g)
1	Zirconia	15	Sin reactivo	-	-
2	Zirconia	15	$B_4H_{20}Na_2O_{17}$	20	3
3	Acero 304	15	KNO_3	10	1.5
			NaOH	10	1.5
4	Acero 304	15	KNO_3	10	1.5
			NaOH	10	1.5
			Pb	20	3
5	Acero 304	15	$NaHCO_3$	10	1.5
			Pb	20	3
6	Acero 304	15	$NaHCO_3$	10	1.5
			Grafito (C)	10	1.5
7	Acero 304	15	KNO_3	10	1.5
			Grafito (C)	10	1.5
8	Acero 304	15	KNO_3	10	1.5
			Grafito (C)	10	1.5
			NaOH	10	1.5
			Pb	20	3

Tabla 5. Composición de la escoria utilizada.

Componente	Composición
Ag	431.97 (g/Ton)
Au	1.56 (g/Ton)
Al ₂ O ₃	3.63 %
As	0.08 %
CaO	23.32 %
Cu	1.46 %
Fe ³⁺	22.45 %
Fe ²⁺	20.47 %
MgO	1.36 %
Pb	1.02 %
S	4.018 %
Sb	0.039 %
SiO ₂	16.83 %
Zn	10.8 %

3.7 Preparación de los Crisoles de Zirconia

Uno de los crisoles ensayados en la parte experimental fue de zirconia. Las características del polvo de zirconia que se utilizó para la preparación de los crisoles se desglosan en la tabla 6. Los materiales utilizados en la preparación de los crisoles por el método de vaciado de suspensiones son:

- Polvo de Zirconia estabilizada con 8% mol de Itria (91.6 g/sensor)
- Dispersante poliacrilato de Amonio (3.5 ml/ sensor)
- Solución de Nitrato de Sodio .01 M (50 ml/sensor)
- Pipeta graduada
- Vaso de precipitados
- Recipiente de plástico

- Bolas de Zirconia
- Ácido Nítrico
- Hidróxido de sodio

Tabla 6. Características del polvo de zirconia.

Formula química	ZrO ₂ - 8 % Y ₂ O ₃
Densidad	5.9 g/cm ³
Tamaño de partícula	250 Å
Y₂O₃	8% mol
Al₂O₃	0.006 % mol
SiO₂	0.004 %mol
Fe₂O₃	0.004 %mol

Preparación de la suspensión

1. Se mide la cantidad de solución de NaNO₃ 0.01 M y se coloca dentro del envase de plástico (el envase contiene las bolas de zirconia).
2. Se agrega la cantidad de polvo de ZrO₂- 8 % Y₂O₃ y de dispersante adecuado.
3. Se mide el pH de la suspensión, éste debe de ser de 8.5. En caso de que no sea el adecuado, se ajusta con HNO₃ o con NaOH.
4. Se cierra perfectamente el recipiente de plástico y se coloca en un molino durante 24 horas, esto se hace con la finalidad de que las partículas del polvo no se aglomeren.
5. Posteriormente esta suspensión se mantiene en un sistema de vacío 20 minutos con la finalidad de desgasificarla para que al momento de vaciarse no se formen poros.
6. La suspensión evacuada se vacía en moldes de yeso y se deja el tiempo necesario.

7. Las piezas obtenidas se sacan de los moldes y se dejan secar durante dos días en una estufa a 100°C.

Sinterización de los crisoles

Las piezas obtenidas por vaciado de suspensiones se sinterizaron a una temperatura de 1600°C.

- Se programa un horno carbolite para que aumente su temperatura 5°C/min hasta llegar a 1600°C
- Se dejan por 2 horas a esa temperatura, enfriándose a una velocidad de 5°C/min.

3.3 Crisoles de acero inoxidable 304

Los aceros inoxidables austeníticos constituyen la familia con el mayor número de aleaciones disponibles, en esta familia se incluye la serie 300 AISI. Su popularidad se debe a su excelente formabilidad y superior resistencia a la corrosión. Sus características son:

- Excelente resistencia a la corrosión.
- Endurecidos por trabajo en frío y no por tratamiento térmico.
- Excelente soldabilidad.
- Excelente factor de higiene y limpieza.
- Formado sencillo y de fácil transformación.
- Tienen la habilidad de ser funcionales en temperaturas extremas.
- Son no magnéticos.
- El cromo proporciona una resistencia a la oxidación en temperaturas aproximadas de 650 °C en una variedad de ambientes.

La serie 300 AISI (Aleaciones cromo-níquel), es la más extensa, mantiene alto contenido de níquel y hasta 2% de manganeso. También puede contener molibdeno, cobre, silicio, aluminio, titanio y niobio, elementos que son adicionados para conferir ciertas características. En ciertos tipos se usa azufre o selenio para mejorar su habilidad de ser maquinados.

La composición del acero 304 usado en este trabajo es la siguiente:

- C max. 0.08%
- Si max. 1.00%
- Mn max. 2.00%
- Cr 18.00% / 20.00%
- P max. 0.04%
- Ni 8.00% / 10.50%
- S max. 0.03%

IV RESULTADOS EXPERIMENTALES

4.1 Caracterización por Difracción de Rayos X (DRX)

La escoria antes de ser utilizada en la experimentación se analizó por medio de la técnica de difracción de rayos X (DRX). Esta técnica permite diferenciar los materiales cristalinos de los no cristalinos o amorfos, además que determina las especies mineralógicas formadas durante el proceso de fusión y solidificación. La técnica de difracción de rayos X genera un espectro con picos que se han formado a una intensidad (I) y un ángulo (2θ), los cuales son característicos de cada especie mineralógica. El difractograma obtenido por la utilización de esta técnica se presenta en la figura 8.

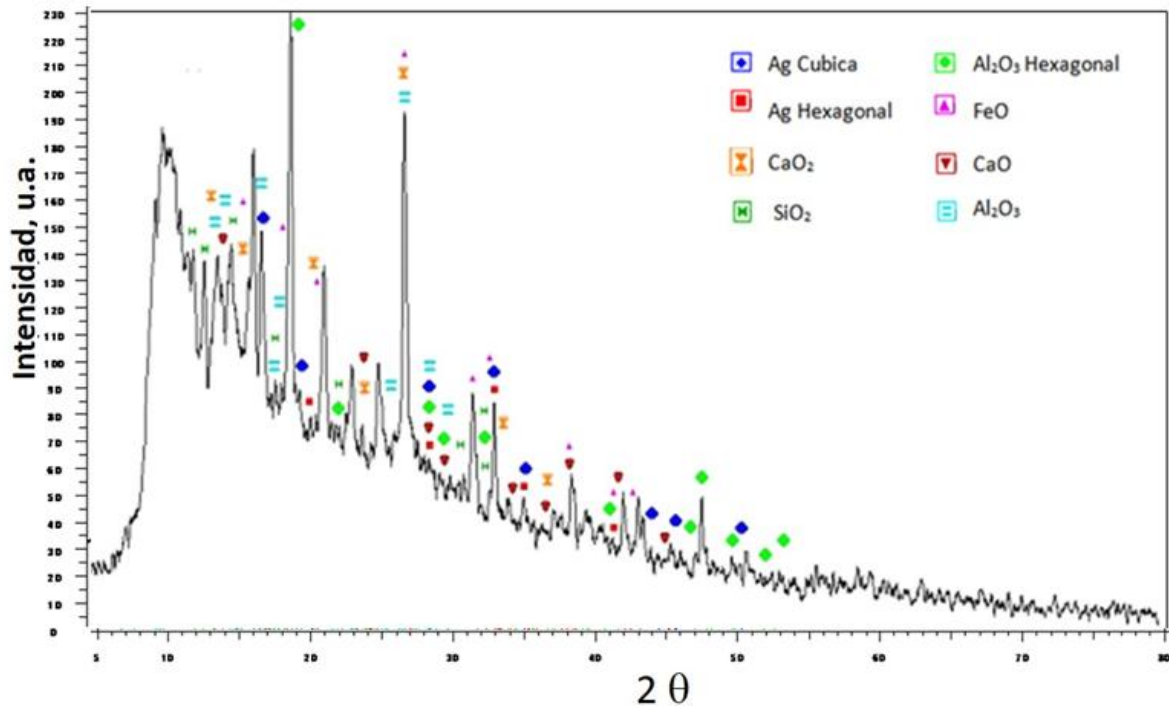


Figura 7. Difractograma obtenido de la escoria.

La presentación de resultados experimentales se llevará a cabo colocando las micrografías por elemento presentes en las fases, esto es debido a que en algunos casos, la energía emitida en algunos elementos es muy similar, prestándose a una confusión en los análisis.

4.2 Resultados experimentales

4.2.1 Prueba 1

La primera prueba se realizó sin ningún tipo de reactivo para poder coleccionar datos sobre la interacción crisol-escoria y saber si la mezcla de gases ayuda a formar una fase rica en plata. Cabe mencionar que la escoria industrial antes de ser sometida a cualquier prueba, se le efectuó una reducción de tamaño a 100 mallas (147 μm) y así poder favorecer la cinética de reacción con los reactivos agregados.

Las características de la prueba N° 1 se desglosan en la tabla 4. La figura 9 muestra una micrografía de la escoria después de ser calentada a 1300 °C en una atmósfera reductora. En esta micrografía se aprecia una zona con el crisol de zirconia así como la escoria obtenida en esta prueba. La figura 10 muestra el mapeo por elementos de Zr, S, Cu, Fe, Ag y Pb en la escoria de la prueba N° 1.

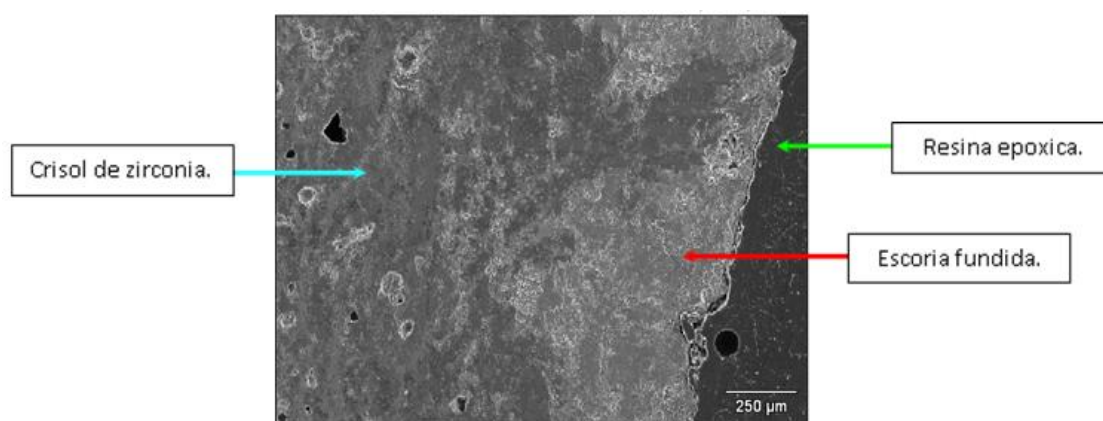


Figura 8. Micrografía - prueba 1.

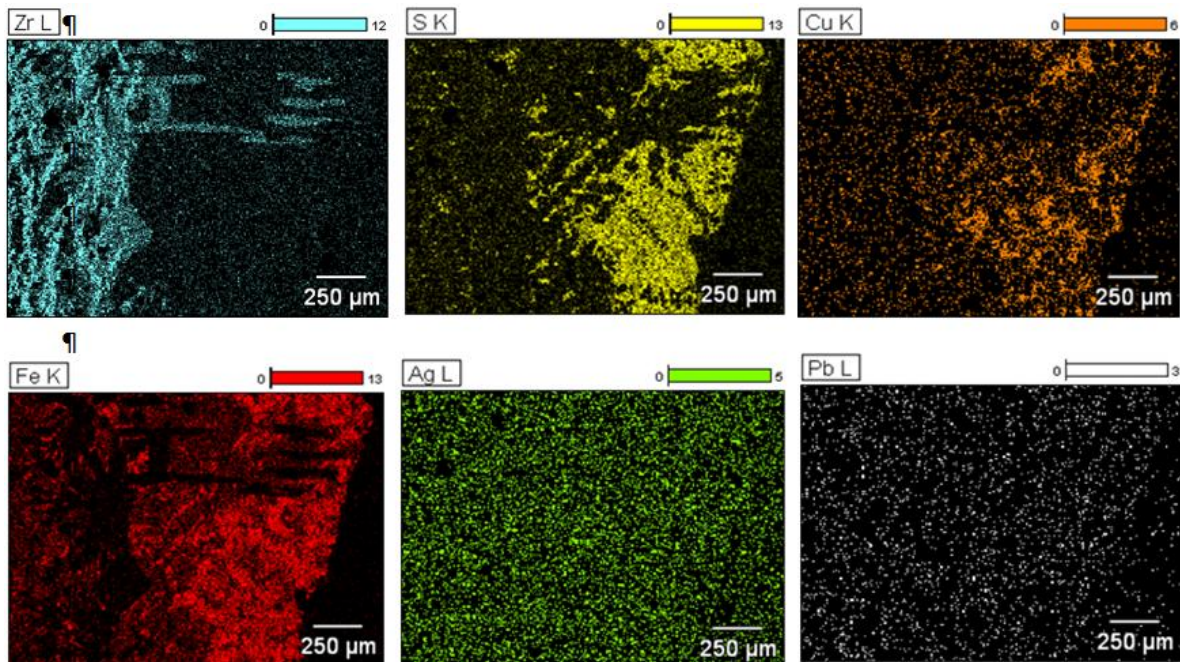


Figura 9. Mapeo de los elementos Zr, S, Cu, Fe, Ag y Pb de la muestra N° 1.

Esta prueba se realizó sin reactivo alguno, ocupando solamente las condiciones en el proceso de horno de soplo: alta temperatura (1300°C) y atmósfera reductora CO/CO₂.

Se descarta la formación de fases argentíferas, la plata está presente aún en forma homogénea y no se concentró en una fase metálica.

En esta muestra se observa una ligera solubilidad del crisol de zirconia en la escoria, lo cual debe tomarse en cuenta por la contaminación del baño ZrO₂. Este fenómeno permitió considerar que los crisoles de zirconia no son adecuados para fundir la escoria. La figura 11 muestra un ejemplo de la contaminación de la escoria con zirconia.

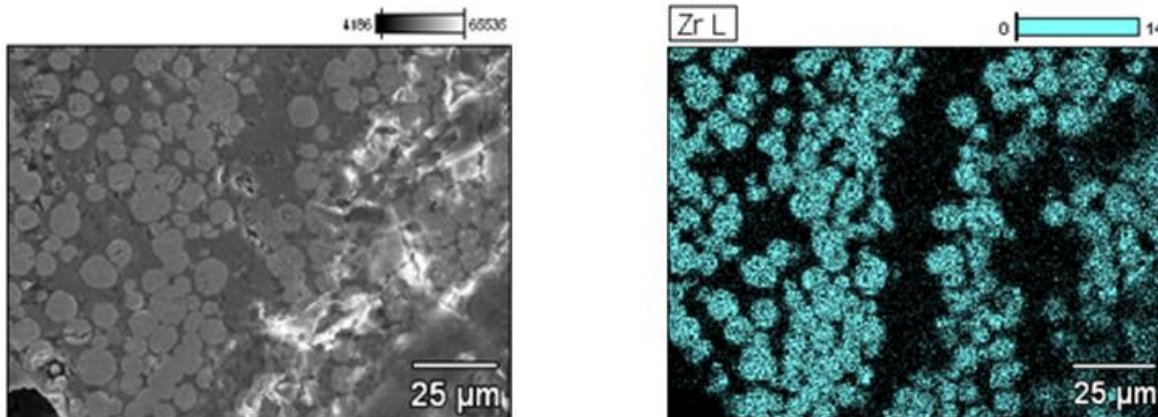


Figura 10. Contaminación de la escoria con zirconia en la prueba N° 1.

4.2.2 Prueba 2

A partir de esta prueba se comenzó a utilizar reactivos junto con la escoria. En primer lugar se utilizó “bórax”, reactivo que fungirá como fundente. Las características de la prueba se presentan en la tabla 4. Las figuras 12 a 19 se muestran las micrografías que se obtuvieron en esta prueba junto a sus análisis químicos puntuales realizados mediante la técnica MEB-EDS. De la tabla 7 a 9, se muestra la composición química de las zonas analizadas puntualmente.

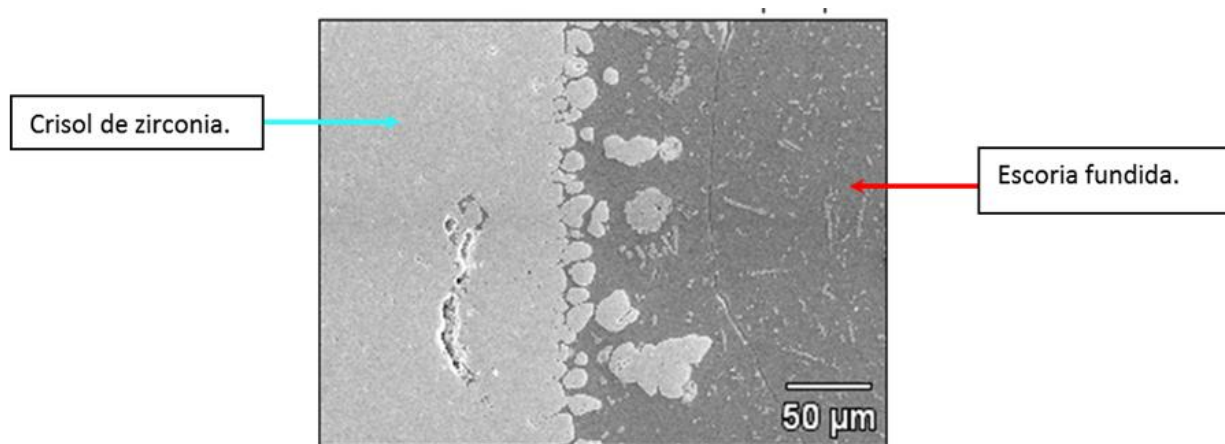


Figura 11. Micrografía-prueba 2 - zona 1.

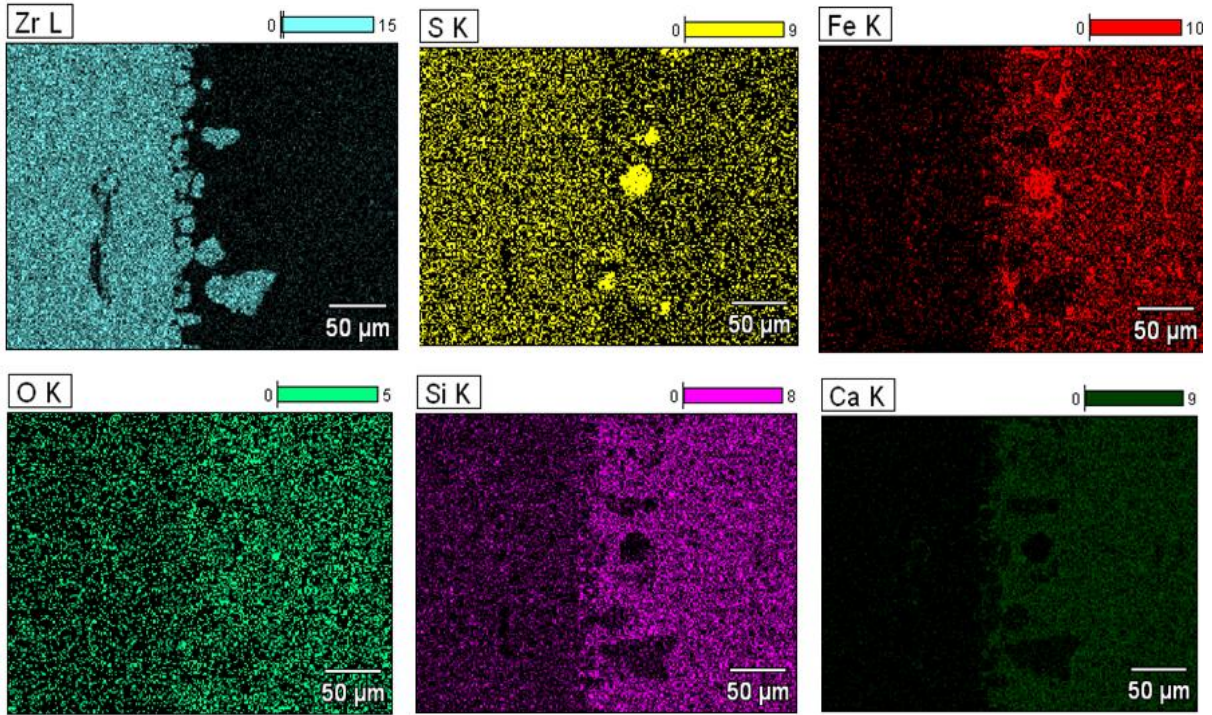


Figura 12. Mapeo por elementos en la prueba N° 2, zona 1.

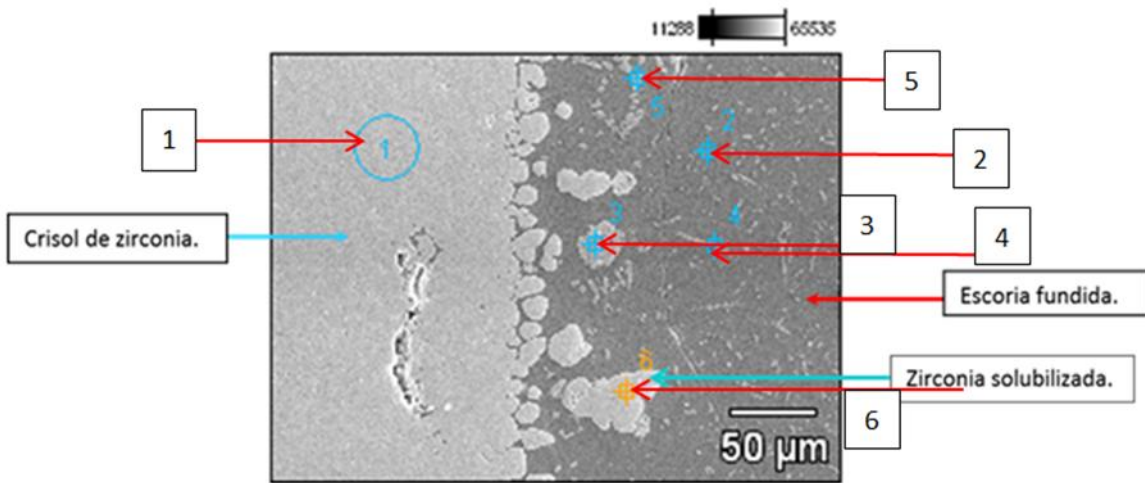


Figura 13. Análisis químico puntual - prueba 2- zona 1.

En esta prueba aún no hay presencia de fases argentíferas. Utilizando la técnica EDS del MEB se determina la proporción de los elementos los cuales se muestran en las tablas.

Tabla 7. Composición química puntual – prueba 2-zona 1

	% Masa					
	Punto 1	Punto 2	Punto 3	Punto 4	Punto 5	Punto 6
O	25.06	36.3	3.21	34.39	25.99	23.7
Al	0	2.49	0	2.36	0.88	0
Si	0	14.59	0.04	9.11	2.28	0
S	0	0	38.71	0	0	0
Ca	0	25.81	0.32	11.66	1.66	5.89
Fe	0	14.5	55.09	40.06	67.35	2.02
Cu	1.84	0	2.63	0.07	0.27	0
Zn	0	0.02	0	0.31	0	0
As	0	0.57	0	0	0.03	0
Zr	70.48	3.96	0	1.2	0	68.39
Ag	0	0	0	0	0	0
Sb	2.62	1.77	0	0.02	0.37	0
Pb	0	0	0	0.81	1.16	0

Los puntos 1 y 6, muestran Zr solubilizada en la escoria. Mientras que los puntos 2,4 y 5 son zonas de óxidos ferrocálcicos y por último en el punto 3 se aprecia S-Fe- Cu, en donde el Si y Ca no están presentes.

La figura 15 presenta una imagen en la zona 2 de la muestra de la prueba 2. La figura 16 muestra el mapeo de los elementos Zr, S, Fe y O en donde se pueden apreciar fases de Fe, y zirconia solubilizada en la escoria. En esta muestra se realizó el análisis EDS en tres puntos los cuales se muestran en la figura 17 y los resultados se presentan en la tabla 8.

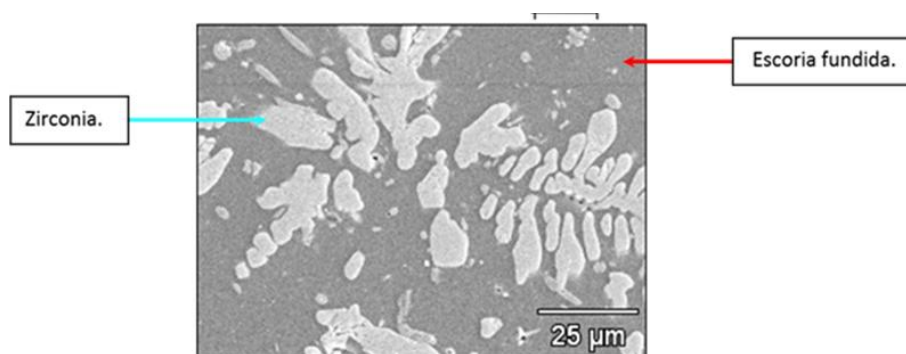


Figura 14. Micrografía- prueba 2 -zona 2.

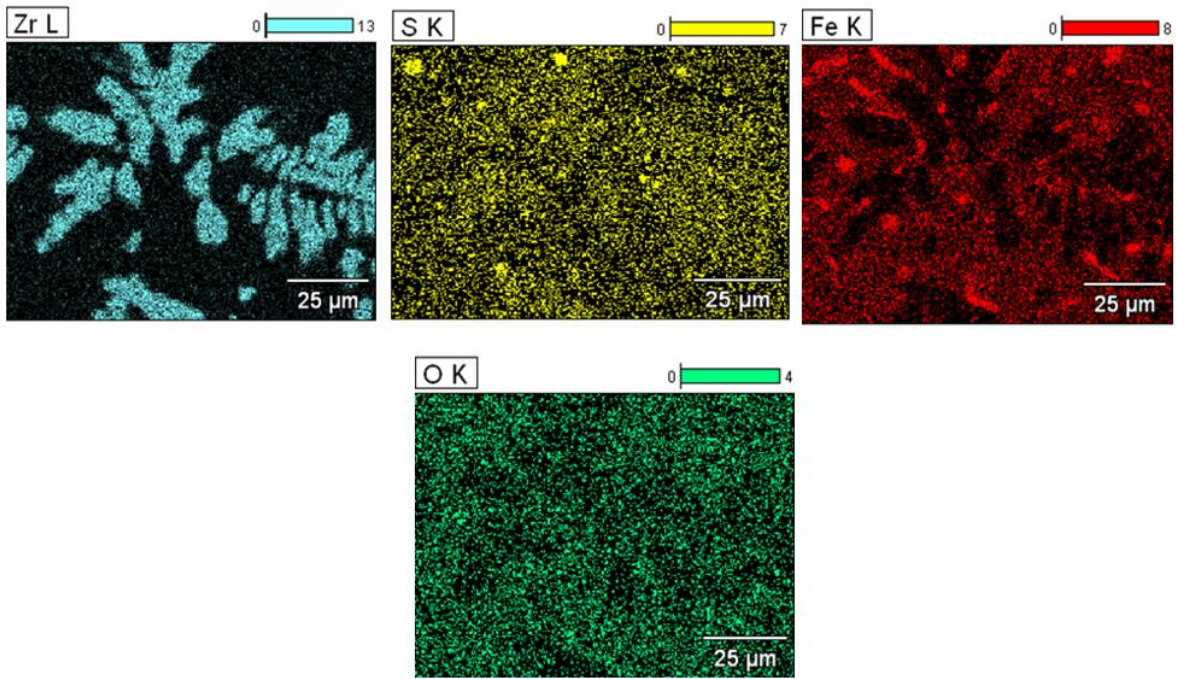


Figura 15. Mapeo por elementos- prueba 2 – zona 2.

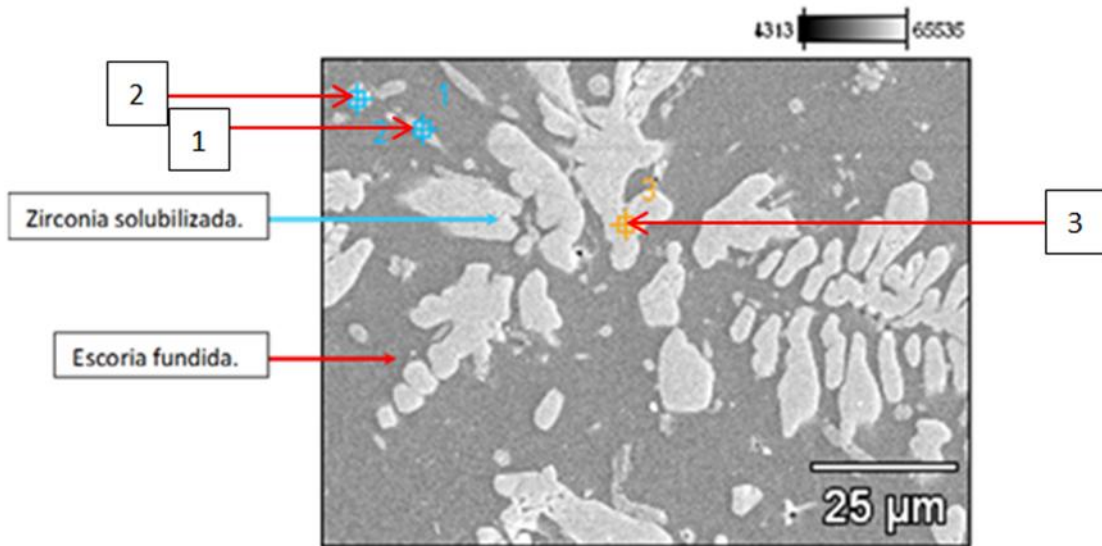


Figura 16. Análisis químico puntual - prueba 2- zona 2.

Tabla 8. Composición química puntual- prueba 2-zona 2.

	% Peso		
	Punto 1	Punto 2	Punto 3
<i>O</i>	27.59	2.56	20.99
<i>Al</i>	1	0.42	0
<i>Si</i>	3.69	0.29	0
<i>S</i>	0	36.91	0
<i>Ca</i>	3.59	1.09	5.94
<i>Fe</i>	63.82	55.88	1.67
<i>Cu</i>	0	1.47	0
<i>Zn</i>	0.1	0	0.51
<i>As</i>	0.07	0.87	0
<i>Zr</i>	0	0	69.83
<i>Ag</i>	0	0	0
<i>Sb</i>	0.13	0.52	0
<i>Pb</i>	0	0	1.06

El punto 1 pertenece a una especie oxidada de hierro, ligeramente cálcica. El punto 2 a “mata”, es decir una fase S-Fe-Cu. El punto 3 muestra la solubilización en la escoria de Zr.

La figura 18 muestra el mapeo por elementos de la escoria de la prueba N° 2 en la zona 3.

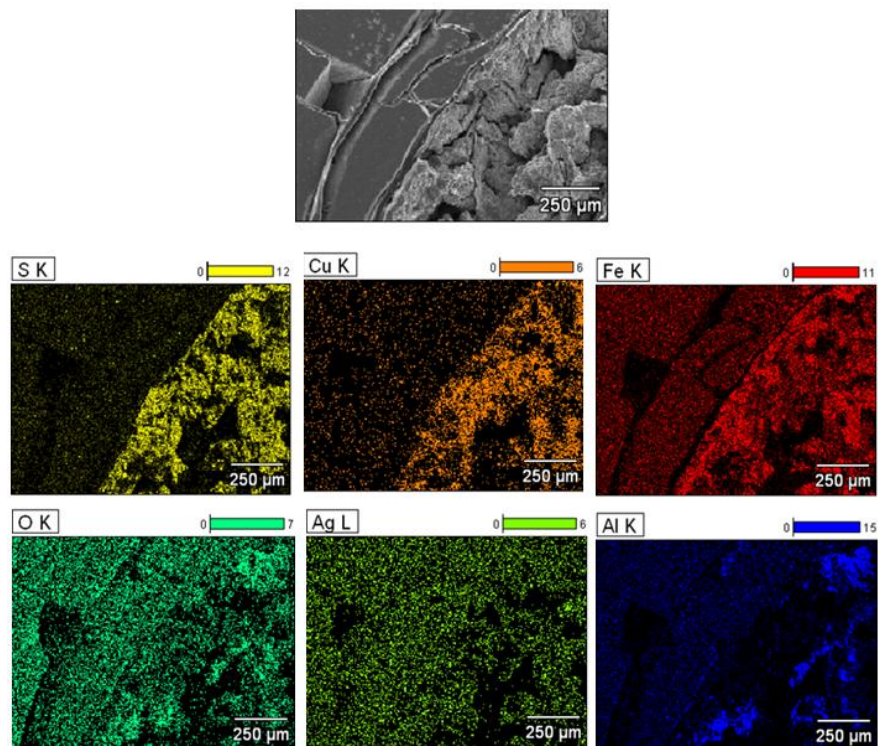


Figura 17. Micrografía y análisis químico puntual prueba 2-zona 3.

La figura 18 muestra zonas ricas en S-Fe-Cu, posiblemente existan zonas de óxidos de hierro. En el caso de la plata aunque se observa muy homogénea, sin embargo en el análisis puntual se detectó un punto de considerable cantidad en la fase mata. El Al observado es Al_2O_3 , ya sea perteneciente a la escoria o residuos de la preparación metalográfica.

La figura 19 muestra los puntos donde se efectuaron los análisis EDS; La tabla 9 muestra los resultados de los microanálisis.

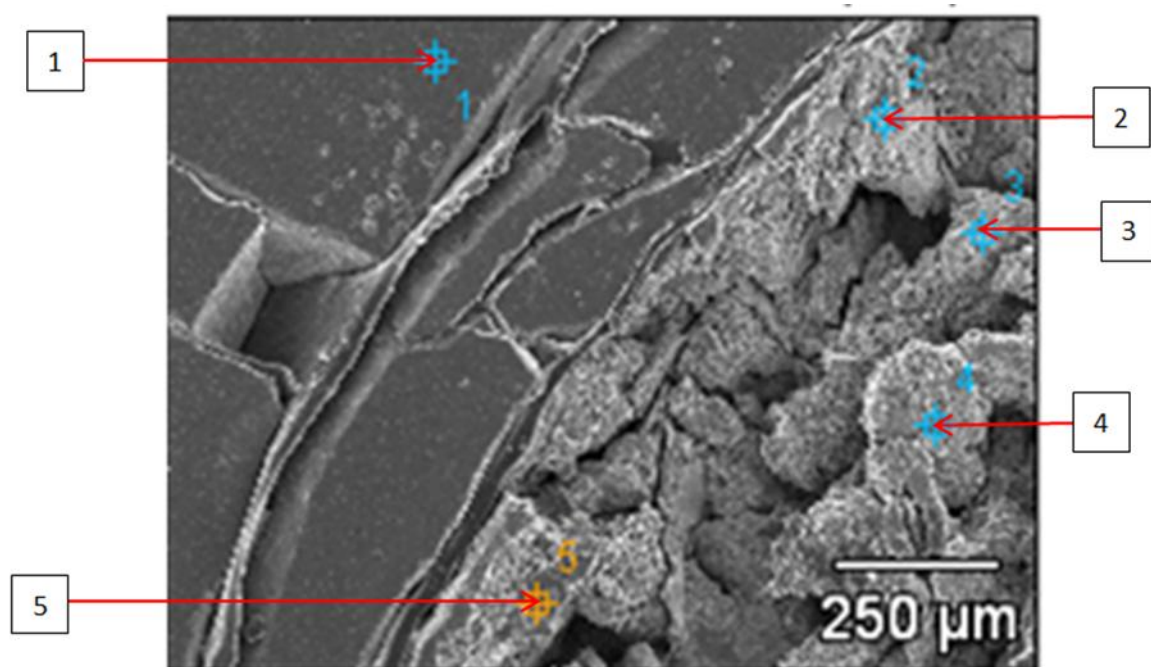


Figura 18. Análisis químico puntual-Prueba 2 Zona 3

Tabla 9. Análisis químico puntual-Prueba 2-Zona 3

Elemento	% Peso				
	Punto 1	Punto 2	Punto 3	Punto 4	Punto 5
O	38.71	44.72	15.28	37.24	53.26
Al	0.59	20.68	2.6	46.45	39.93
Si	13.54	0.32	0.19	0.66	0.69
S	0	6.77	28.93	0	0
Ca	29.87	0.8	0.71	1.94	2.82
Fe	10.97	7.59	26.63	8.43	1.28
Cu	0	17.52	21.28	1.1	0.66
Zn	0	0	0	0	0
As	0	0.03	0.14	0	0
Zr	5.14	0	0	0	0.23
Ag	0	0	3.98	0	0
Sb	0	0.26	0	0.35	0.57
Pb	1.17	0	0.26	0	0.26

El punto 1 presenta óxidos ferrocálcicos, con ligera solubilidad de Zr; los puntos 2 y 3 corresponden a una fase mata, una mezcla de S-Fe-Cu, el punto 3 además de contener mayor proporción de los elementos Fe y Cu, presenta una porción representativa de plata. Los puntos 4 y 5 están compuestos por alúmina, la cual se presenta en una proporción considerable, debido a que ésta se utilizó para preparar metalográficamente la muestra.

4.2.3 Prueba 3

A partir de esta prueba se utilizaron crisoles de acero inoxidable 304, debido a que los crisoles de zirconia se reblandecieron y posiblemente reaccionaron con la escoria en las pruebas 1 y 2. La tabla 4 muestra las características de la prueba tres. Las figuras 20 a 23 muestran las zonas que fueron analizadas. Las figuras 21 y 23 muestran las zonas de los análisis químicos puntuales, mientras que las tablas 10 y 11 muestra la composición química obtenida.

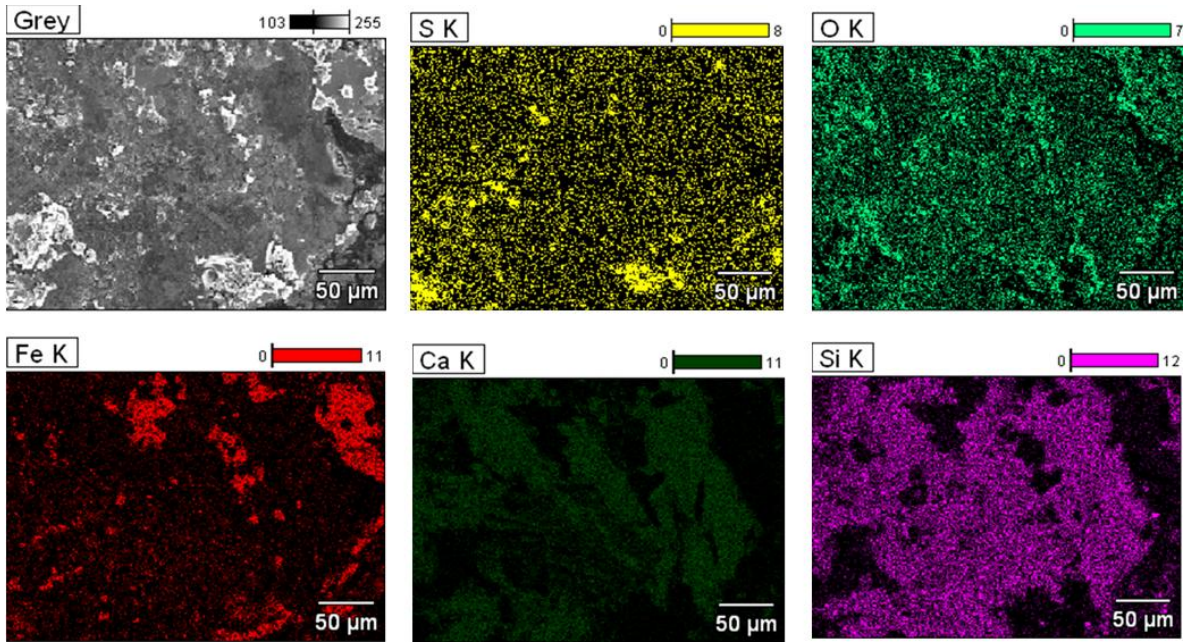


Figura 19. Micrografía completa de la prueba 3

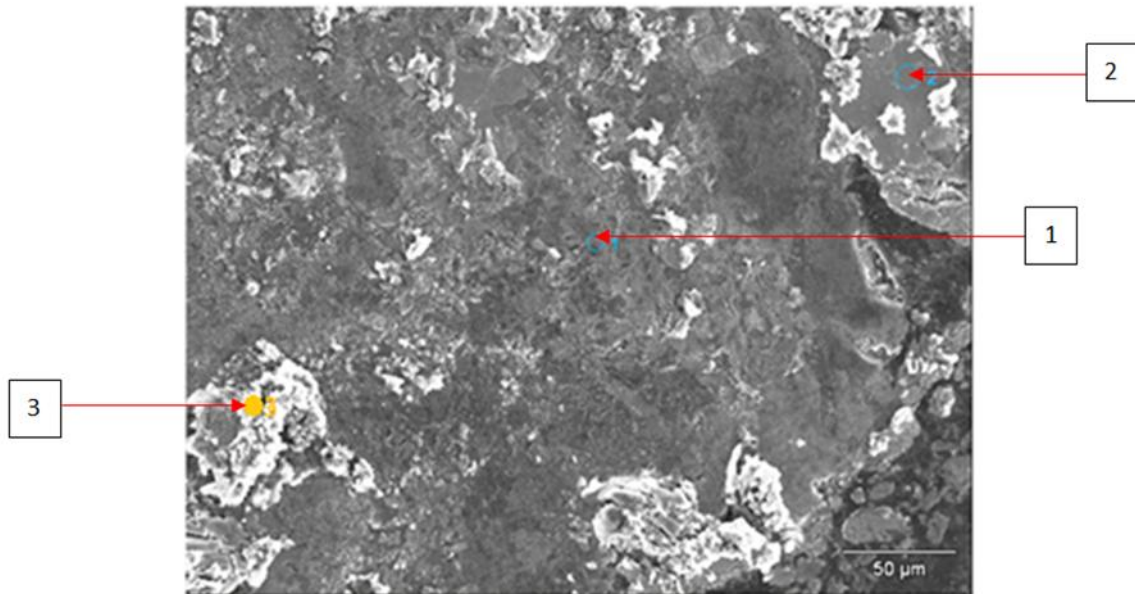


Figura 20. Análisis químico puntual - prueba 3-zona 1

Tabla 10. Composición química puntual prueba 3-zona 1

	% Atómico		
	Punto 1	Punto 2	Punto 3
<i>O</i>	62.73	49.37	84.68
<i>Si</i>	12.91	1.1	1.2
<i>S</i>	0	0	5.37
<i>Ca</i>	22.19	0.14	1.84
<i>Fe</i>	1.83	48.94	5.57
<i>Cu</i>	0	0.17	0.46
<i>Zn</i>	0	0.13	0.07
<i>As</i>	0.17	0	0
<i>Ag</i>	0	0	0
<i>Sb</i>	0.17	0.15	0.74

La tabla 10 muestra que el punto 1 contiene óxidos de calcio y silicio; El punto 2 presenta óxidos de hierro, mientras que el punto 3 posiblemente contiene una especie de sulfuro ferroso (FeS) por la proporción 1:1 que existe entre estos dos elementos. La figura 22 muestra el mapeo por elementos - prueba 3- zona 2.

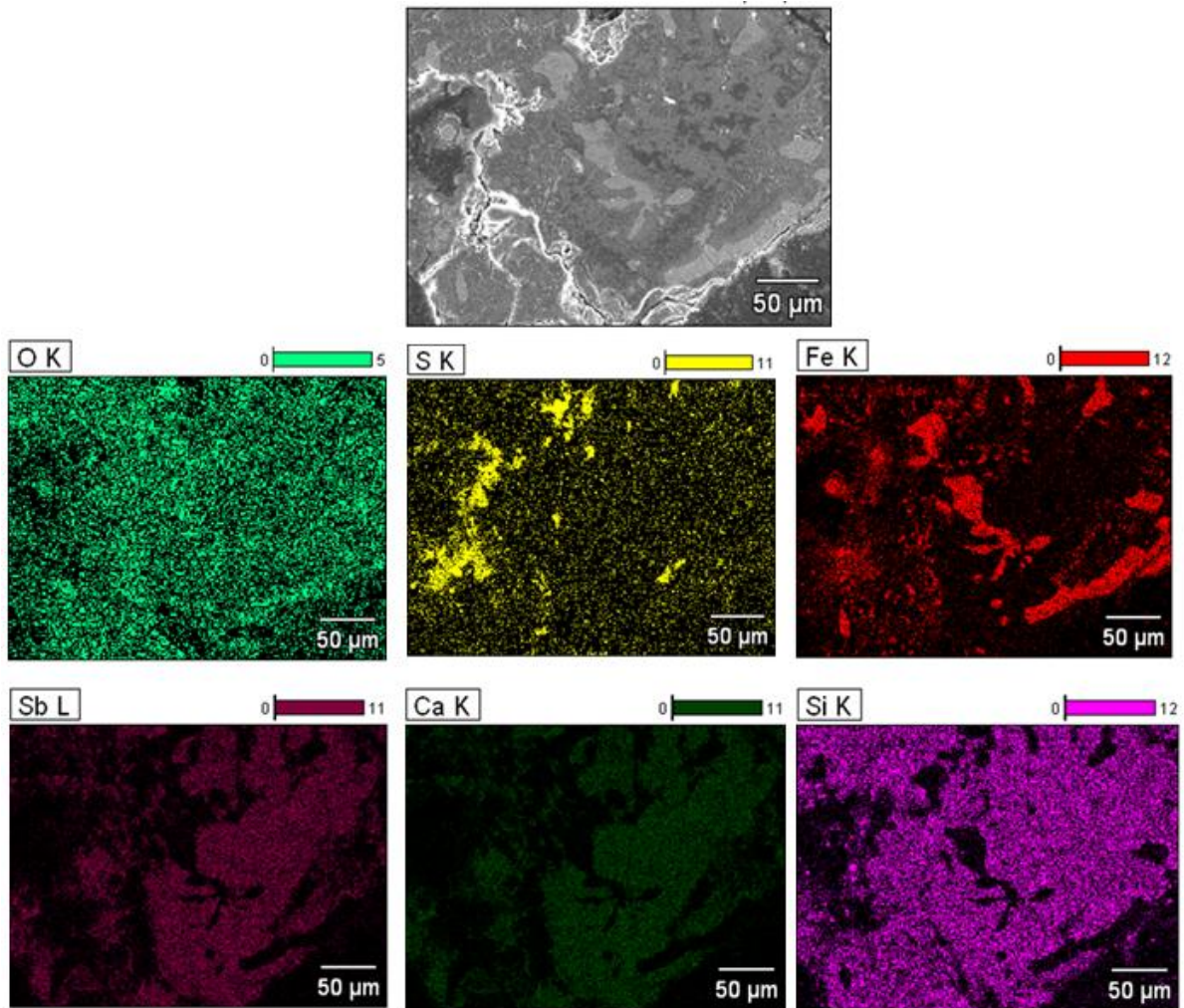


Figura 21. Mapeo por elementos - prueba 3- zona 2

La Figura 23 representa los resultados de los análisis puntuales realizados en la prueba número 3- zona 2 con un reactivo oxidante y un fundente. La Tabla 11 muestra los resultados del análisis químico en esta zona. Estos resultados muestran la presencia de especies oxidadas de Fe-Ca-Si, junto a especies sulfurosas, con ligera proporción de Sb.

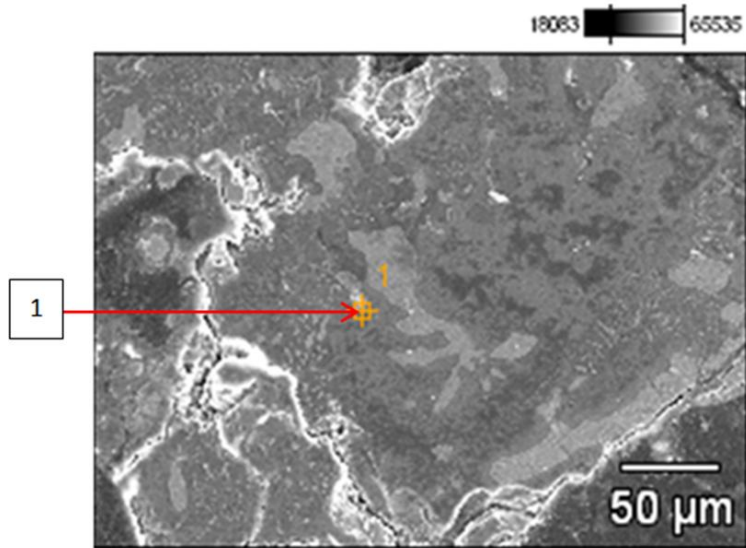


Figura 22. Análisis químico puntual – prueba 3- zona 2

Tabla 11. Composición química - prueba 3 – zona 2

Elemento	% atómico
	Punto 1
O	45.79
Si	10.42
S	13.19
Ca	17.18
Fe	11.25
Cu	0.73
Zn	0
As	0.15
Ag	0
Sb	1.3
Pb	0

4.2.4 Prueba 4

La tabla 4 muestra las características de la prueba cuatro. De las figuras 24 a 30 se muestran las zonas analizadas en esta prueba así como las lecturas químicas puntuales correspondientes, las tablas 12 a 15 presentan la composición química obtenida.

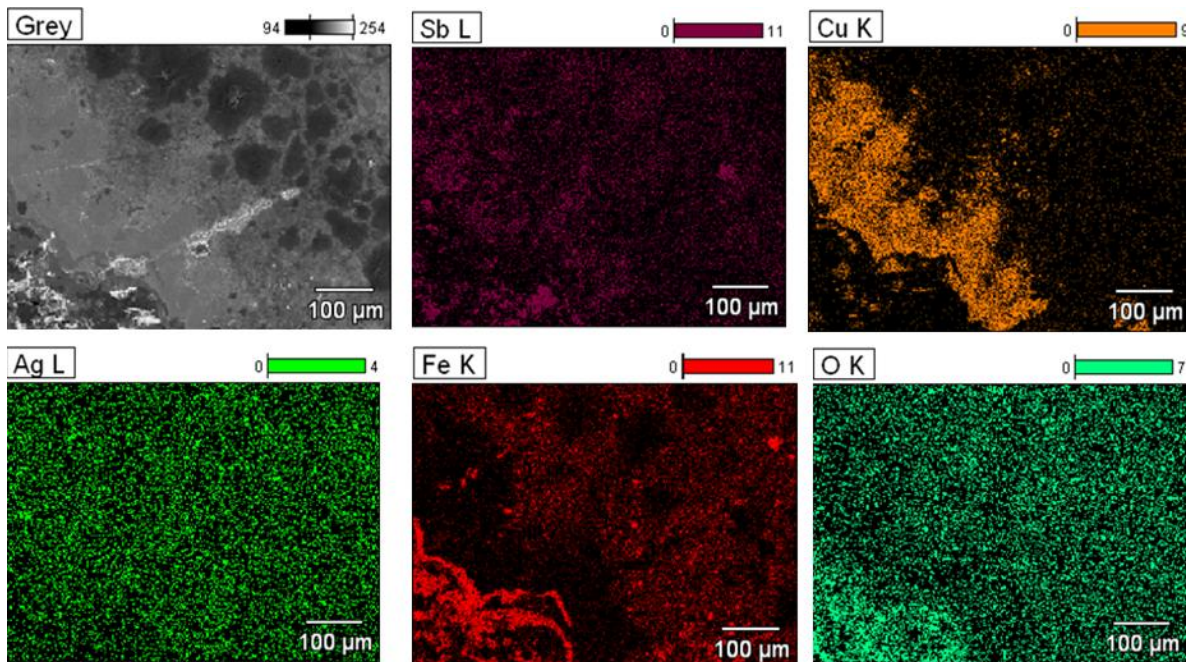


Figura 23. Micrografía por elemento- Prueba 4-Zona 1

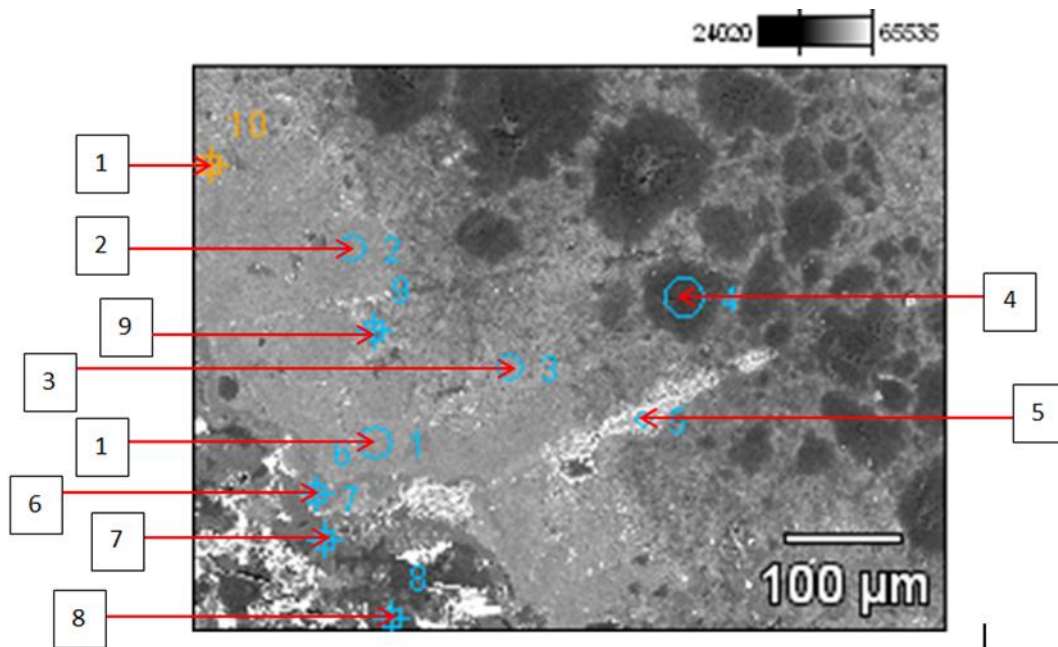


Figura 24. Análisis puntual - prueba 4- zona 1.

Tabla 12. Composición química de la figura 25-Puntos 1 a 5.

	% Atómico				
	Punto 1	Punto 2	Punto 3	Punto 4	Punto 5
O	19.82	23.21	37.79	78.95	62.9
Al	0	0	0.93	0.43	0
Si	0.5	0.26	3.61	1.61	0.28
S	0	0	0	0	0
Ca	0	0.21	0.74	7.98	0.66
Fe	0.9	0.2	5.06	4.54	1.51
Cu	73.4	69.8	36.07	1.01	0.21
Zn	0	0	0.01	0	0
As	0	0	1.43	0.22	0
Ag	0	0	0	0	0
Sb	5.36	3.97	9.49	3.27	0.7
Pb	0.02	2.36	4.87	1.99	33.74

En los puntos 1, 2 y 3 se muestran grandes proporciones de Cu y pequeñas de Sb, posiblemente se formó “Speiss”. En el punto 4 se presenta una ligera cantidad de óxidos ferrocálcicos. Mientras que en el punto 5 existe una proporción muy grande de Pb.

Tabla 13. Composición química de la figura 25-Puntos 6 a 10

	% Atómico				
	Punto 6	Punto 7	Punto 8	Punto 9	Punto 10
<i>O</i>	2.91	45.56	61.95	23.48	49.06
<i>Al</i>	0	0	0	0	0
<i>Si</i>	0.37	0.2	12.19	0.42	1.21
<i>S</i>	0	0	0	0	0
<i>Ca</i>	0.02	0.18	23.16	0	1.12
<i>Fe</i>	90.49	53.12	2.27	1.11	1.84
<i>Cu</i>	2.41	0.28	0.01	56.24	29.96
<i>Zn</i>	0	0	0.03	0	0
<i>As</i>	2.46	0.37	0	1.8	0.36
<i>Ag</i>	0	0	0	0.51	0
<i>Sb</i>	0.13	0.04	0.21	14.59	8.07
<i>Pb</i>	1.21	0.25	0.19	1.84	8.37

El punto 6 muestra una cantidad grande de Fe, pero parece ser que en estado metálico, debido a la poca presencia de oxígeno en ese punto. El punto 7 presenta óxidos de hierro. El punto 8 contiene compuestos óxidos silicálicos. Los puntos 9 y 10 presentan la formación de “speiss” formados por Cu y Sb y una pequeña cantidad de Ag en el punto 9.

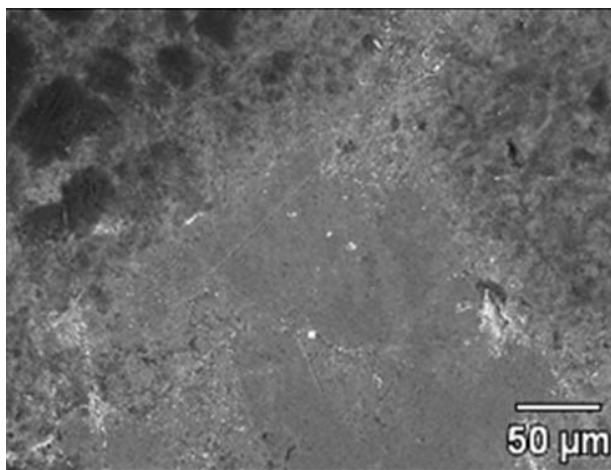


Figura 25. Micrografía- Prueba 4-Zona 2

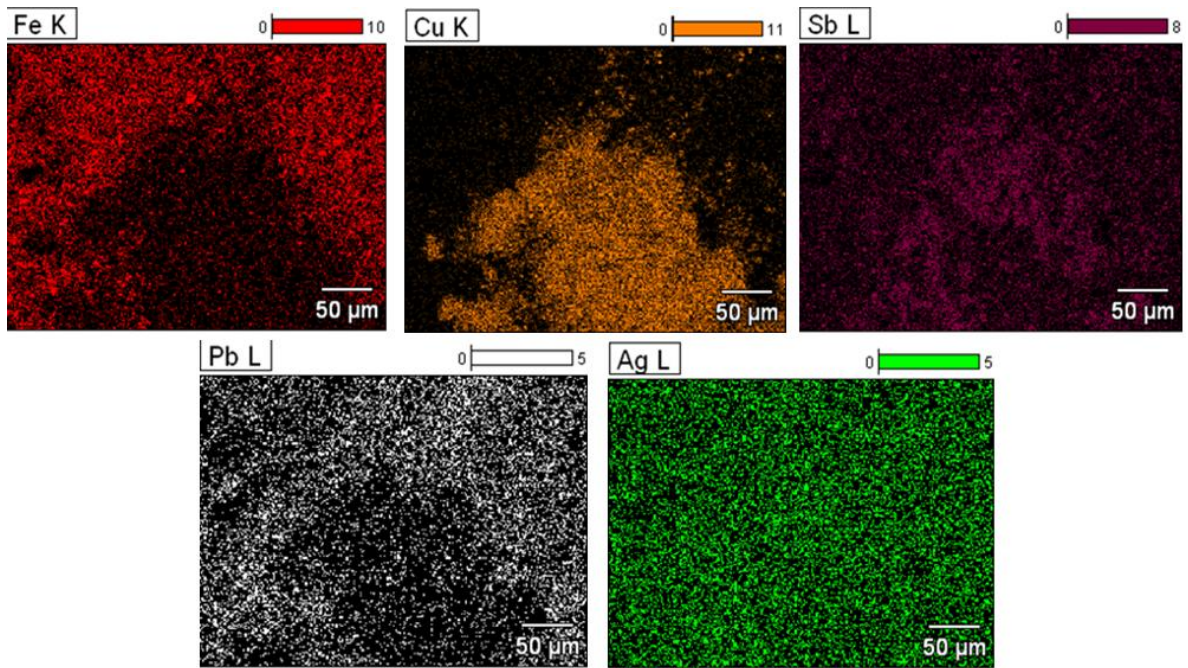


Figura 26. Mapeo por elementos presentes –Prueba 4- Zona 2

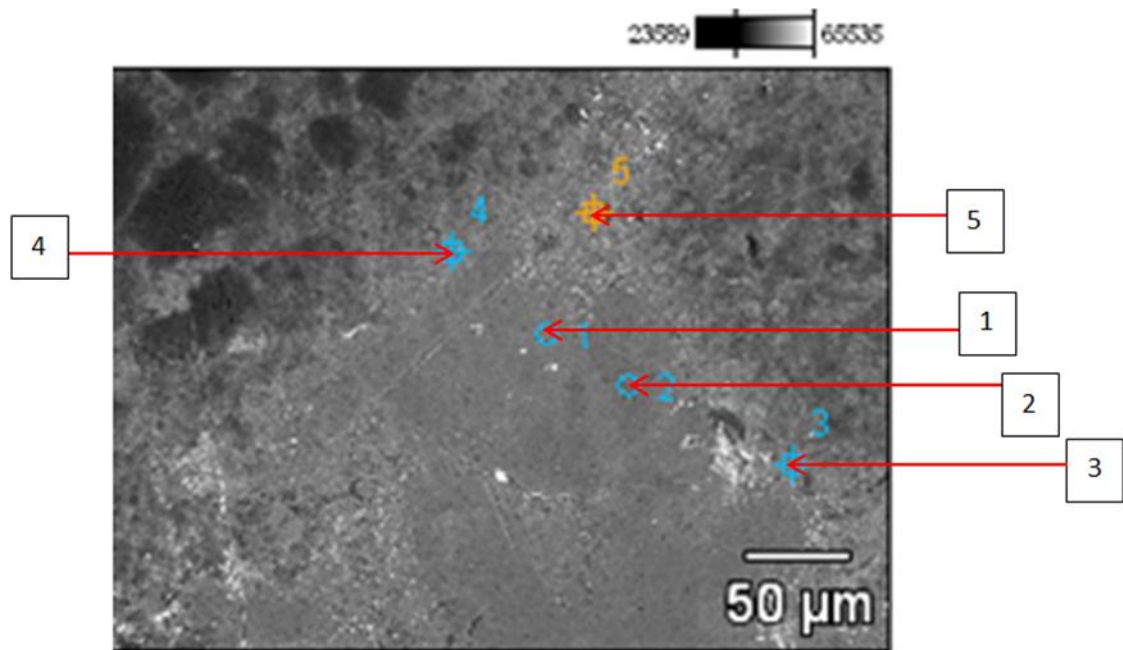


Figura 27. Análisis químico puntual – Prueba 4 - Zona 2

Tabla 14. Composición química puntual - Prueba 4 - Zona 2

Elemento	% atómico				
	Punto 1	Punto 2	Punto 3	Punto 4	Punto 5
O	29.35	25.71	56.33	33.07	56.28
Si	0.21	0.25	3.18	0.38	4.98
S	0	0	0	0	0
Ca	0.22	0	3.18	1.2	4.1
Fe	0.59	0.64	8.78	1.62	13.69
Cu	54	70.52	13.7	46.62	2.27
Zn	0	0	0.2	0.13	0
As	0	0.62	0	0	0
Ag	0	0	0	0.01	0
Sb	11.95	1.46	1.51	11.28	1.26
Pb	3.68	0.8	13.11	5.68	17.43

En el punto 5 se encuentran una pequeña proporción de “speiss” (Cu-Sb), pero principalmente son óxidos de plomo, calcio y hierro. El Cu y Sb se encuentran principalmente en los puntos 1 y 4.

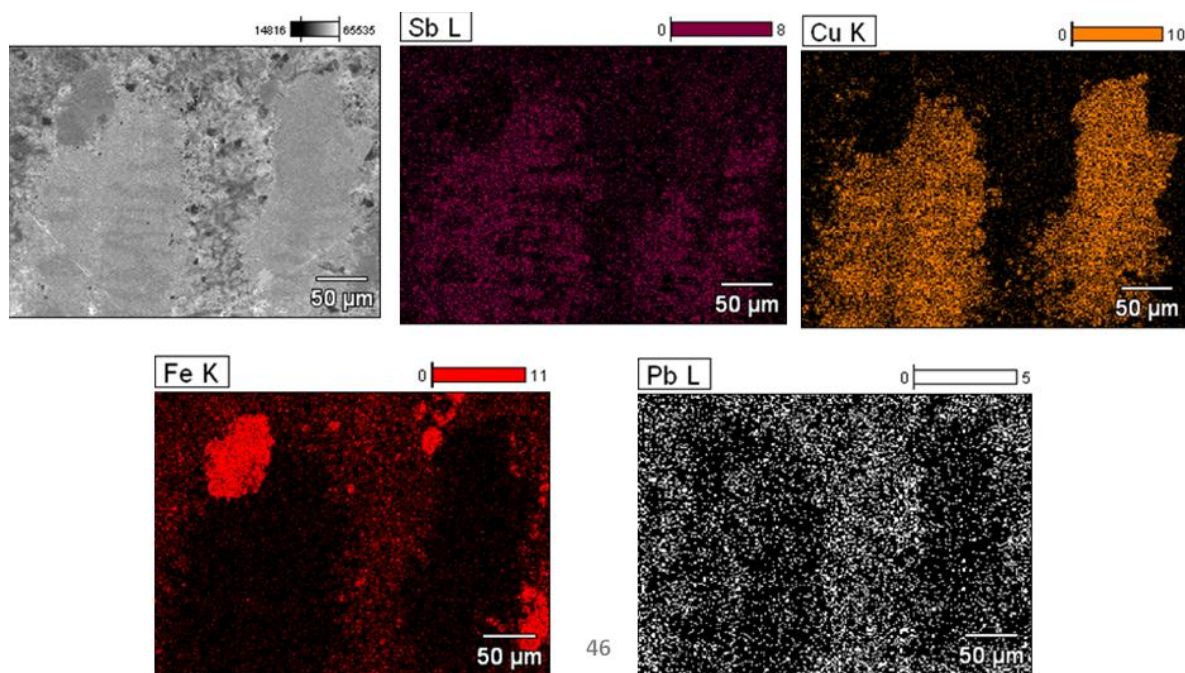


Figura 28. Mapeo por elementos - Prueba 4- Zona 3

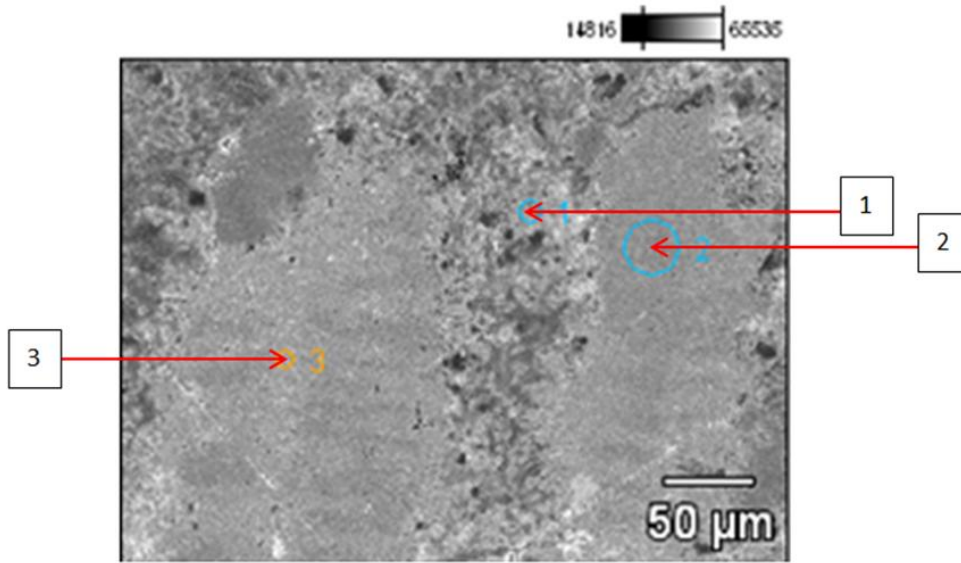


Figura 29. Análisis químico puntual - Prueba 4 - Zona 3

Tabla 15. Composición química - Prueba 4 - Zona 3

Elemento	% Atom		
	Punto 1	Punto 2	Punto 3
O ₂	60.57	7.25	15.78
Si	3.43	0.25	0.57
S	0	0	0
Ca	2.39	0	0
Fe	11.14	0.31	0.54
Cu	2.06	86.47	60.52
Zn	0	0	0
As	0	0	0
Ag	0	0	0
Sb	0	3.03	15.38
Pb	20.41	2.7	7.2

En el punto 1 se aprecia una gran proporción de Pb, mientras que en los puntos 2 y 3 se observa una gran cantidad de Cu- Sb -Pb.

4.2.5 Resultado prueba N° 5

La tabla 20 muestra las características de la prueba N° 5. Esta prueba fue imposible de analizar debido a la reacción ocurrida con la escoria, obteniendo una muestra no apropiada para ser analizada por medio de MEB.

4.2.6 Resultado prueba N° 6

La tabla 21 muestra las características con la que se efectuó la prueba N° 6. Al igual que la prueba 5, el resultado fue una muestra cuyas características no permitieron el análisis por medio de MEB.

4.2.7 Resultado prueba N° 7

La tabla 4 muestra las características de la prueba 7. La figura 31 muestra la micrografía de la zona analizada, la figura 32 presenta las zonas del análisis químico puntual efectuado y la tabla 16 la composición química obtenida en dichos puntos.

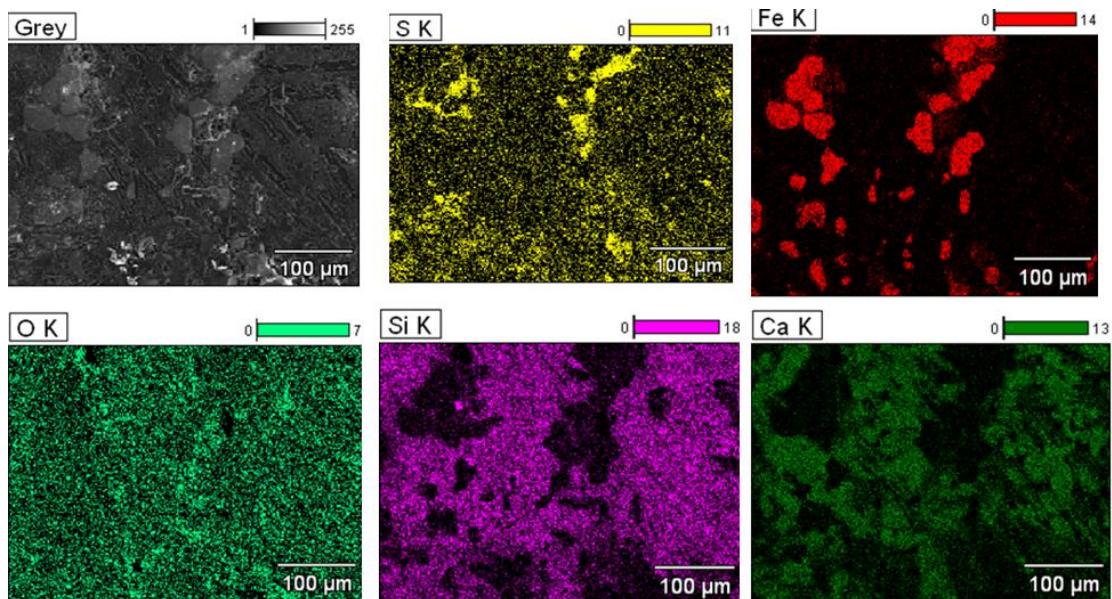


Figura 30. Mapeo por elementos – prueba 7-Zona 1

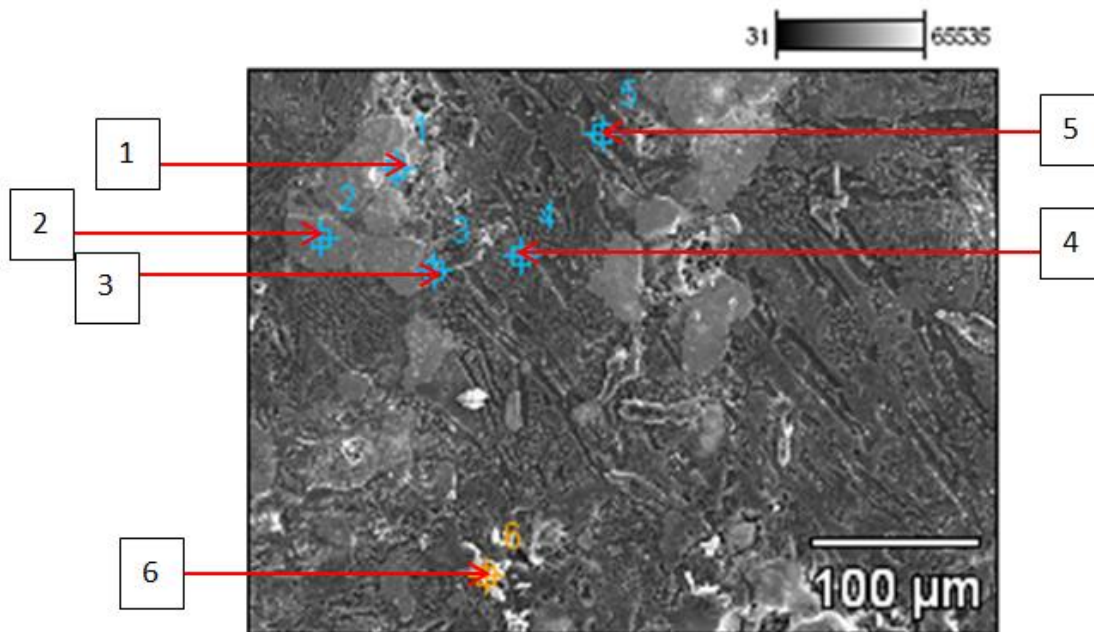


Figura 31. Análisis químico puntual - prueba 7-Zona 1

Tabla 16. Composición química puntual – Prueba 7 – Zona 1

	% Atómico					
	Punto 1	Punto 2	Punto 3	Punto 4	Punto 5	Punto 6
O	47.88	20.71	77.78	58.57	61.11	86.02
Al	0.27	0	0.63	1.47	0.1	0.22
Si	0.76	0.21	1.69	10.46	13.19	0.4
S	26.29	0	0.64	3.67	0	2.53
Ca	1.56	0.55	15.95	19.18	22.74	8.31
Fe	18.03	76.74	0.87	5	1.09	0.6
Cu	4.81	0.78	0	0.27	0.05	0.09
Zn	0.01	0.01	0	0	0.01	0
As	0.03	0.36	0	0	0.02	0
Ag	0	0	0	0	0	0
Sb	0.36	0.61	2.41	1.37	1.52	1.83
Pb	0	0.04	0.03	0	0.18	0

En el punto 1 se aprecia una posible fase mata S-Fe-Cu; el punto 2 contiene óxidos de hierro; mientras que los puntos 3, 4, 5 y 6 son posibles óxidos de Ca y Si, con ligera proporción de S

4.2.8 Resultado prueba N°8

La tabla 4 muestra las características de la prueba 8. Las micrografías son mostradas de las figuras 33 a 39 junto a sus análisis químicos puntuales, mientras que la composición química se encuentra en las tablas 17 a 19.

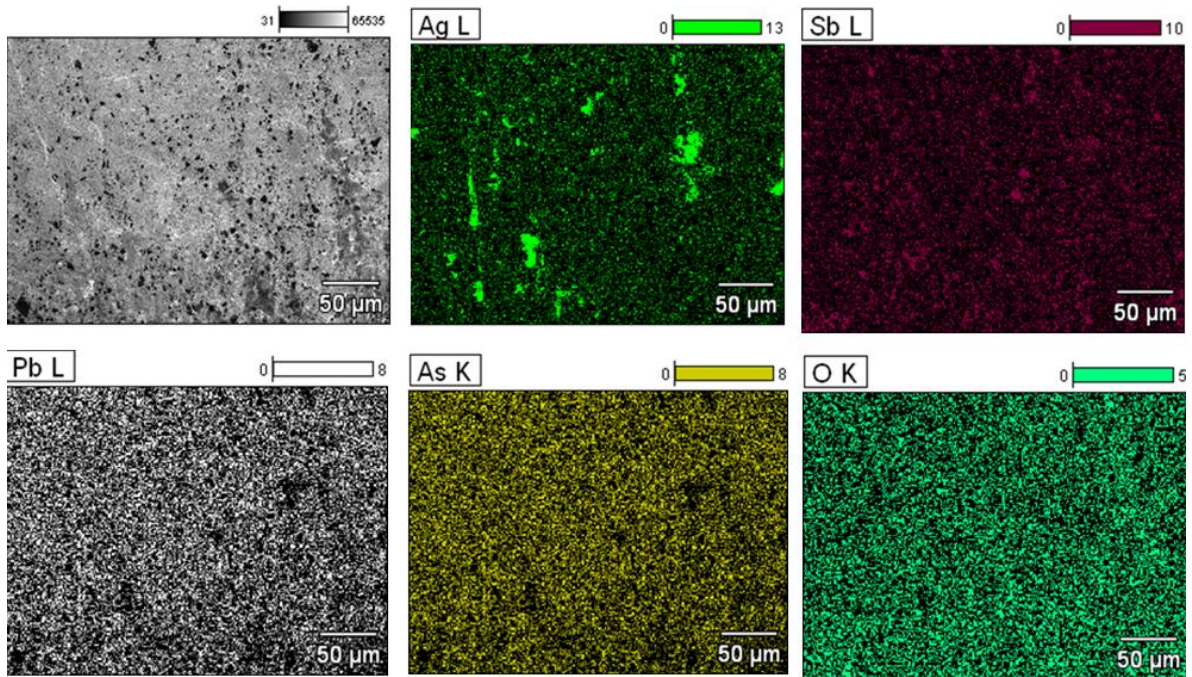


Figura 32. Mapeo por elementos –prueba 8-zona 1.

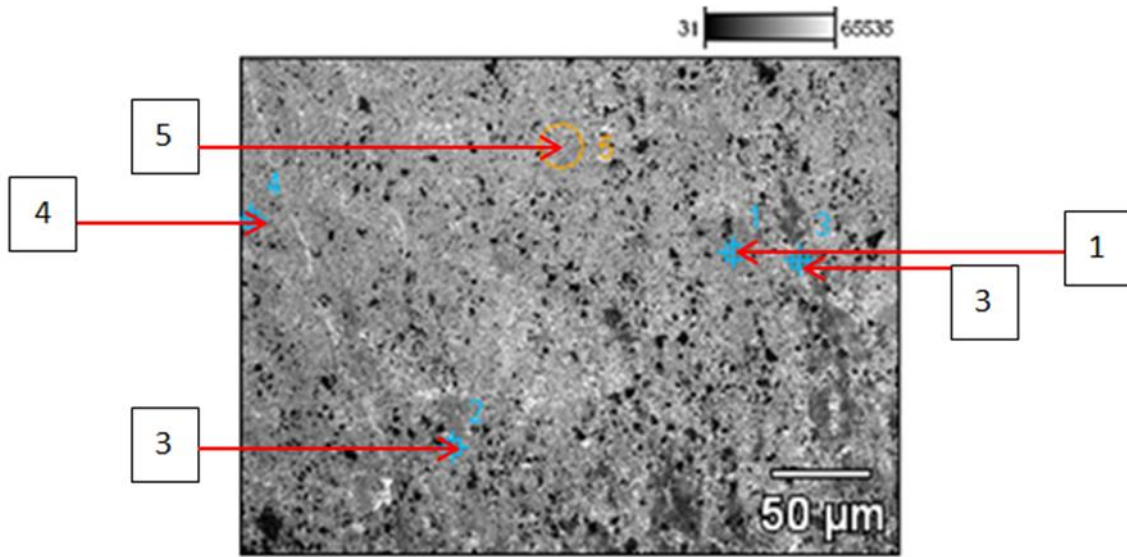


Figura 33. Análisis químico puntual-prueba 8-zona 1.

Tabla 17. Composición química puntual - Prueba 8 – Zona 1.

<i>Elemento</i>	% atómico				
	Punto 1	Punto 2	Punto 3	Punto 4	Punto 5
<i>O</i>	0	18.91	67.94	48.49	48.18
<i>Al</i>	0.73	0.11	2.29	1.87	1.76
<i>Si</i>	0.13	0.5	5.96	1.55	1.3
<i>S</i>	0	0.69	0	0	0
<i>Ca</i>	0.75	1.21	4.29	0.26	2.19
<i>Fe</i>	0	0.16	5.13	0.02	0.98
<i>Cu</i>	1.1	0.21	0.32	0	0.27
<i>Zn</i>	0	0	0.09	0	0
<i>As</i>	0	1.01	0.04	0.83	1.65
<i>Ag</i>	73.57	50.32	0	0	7.59
<i>Sb</i>	20.35	13.84	0.94	0.45	2.29
<i>Pb</i>	3.36	13.05	12.99	46.53	33.78

Los puntos 1, 2 y 5 muestran concentraciones de Ag-Sb-Pb. El punto 4 presenta alta concentración de Pb. En ninguno de los 5 puntos analizados existe una presencia considerable de Fe. El análisis puntual presenta a la fase asociada entre Ag y Sb teniendo la mayor proporción (73.57 % Ag- 20.35 % Sb), ubicada en el punto 1.

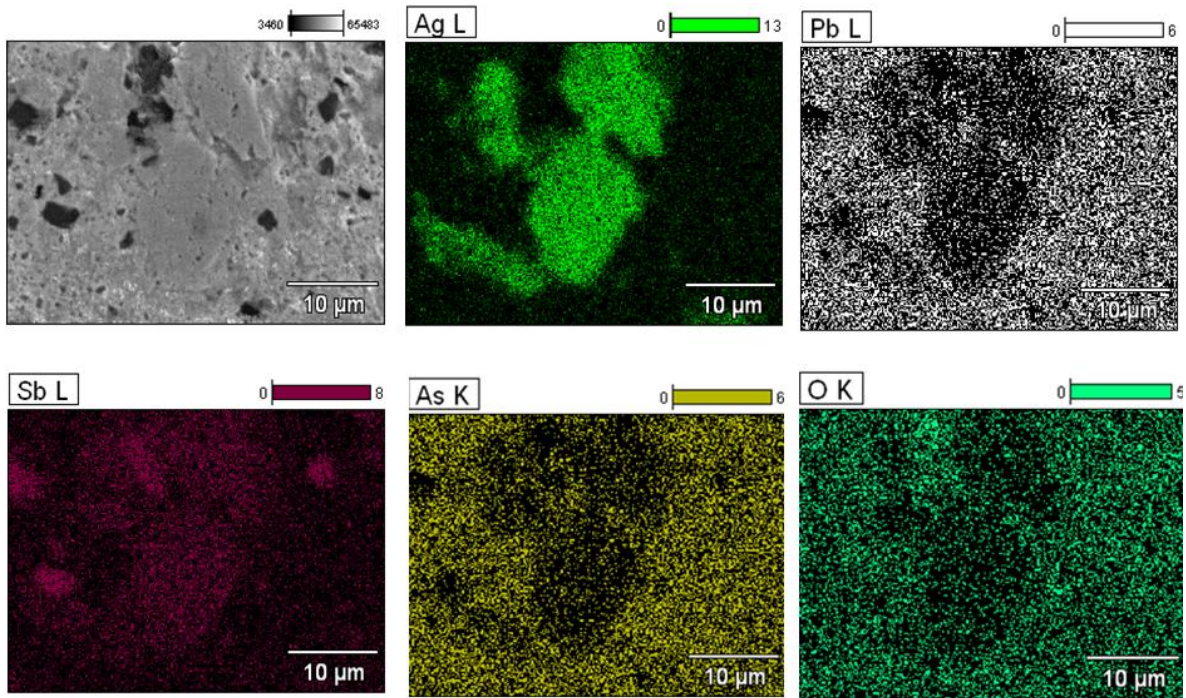


Figura 34. Micrografías – prueba 8-zona 2

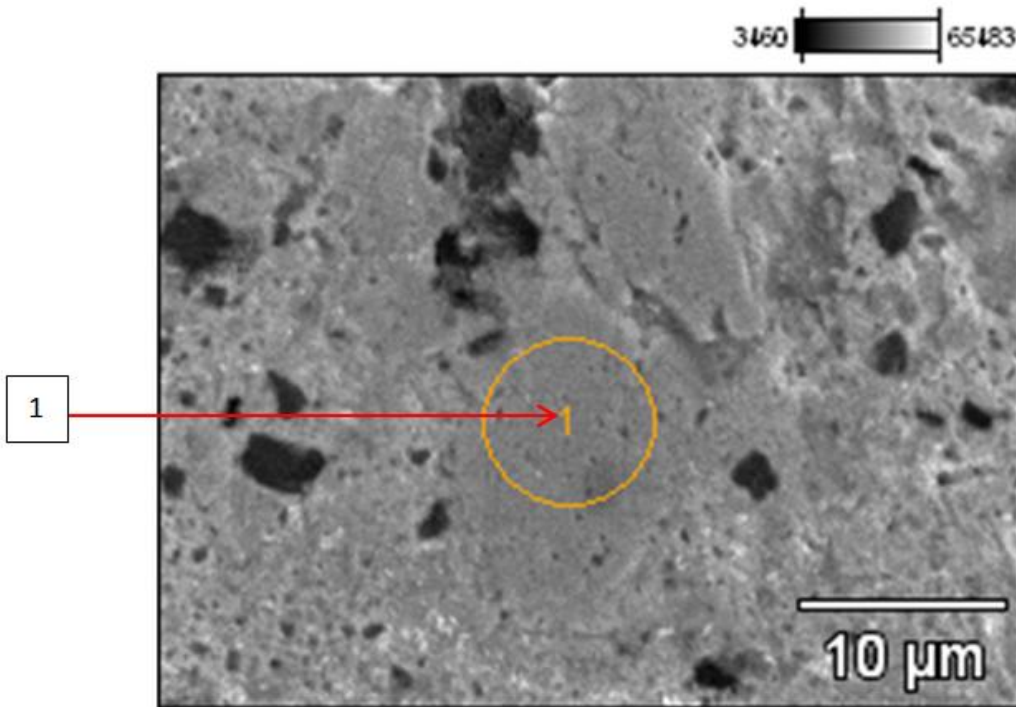


Figura 35. Análisis químico puntual -prueba 8-Zona 2

Tabla 18. Composición química puntual-Prueba 8-Zona 2

	% Atómico
	Punto 1
O	11.35
Al	0.34
Si	0.78
S	0
Ca	1.1
Fe	0
Cu	0.04
Zn	0.36
As	0.69
Ag	62.72
Sb	17.5
Pb	5.11

La tabla 18 muestra una alta concentración de Ag (62.72 %) asociada con Sb, (17.5 %), As (.69%) y Pb (5.11%).

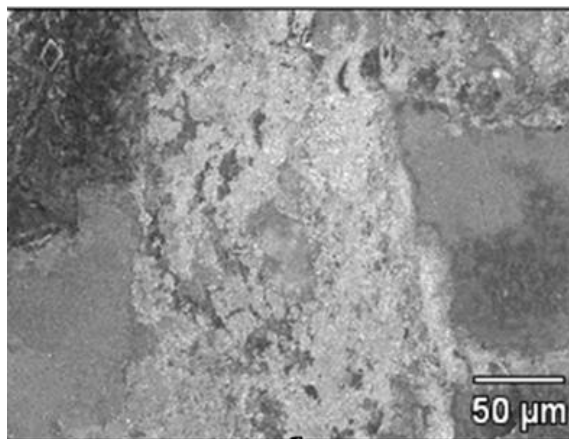


Figura 36. Micrografía - Prueba 8 - Zona 3.

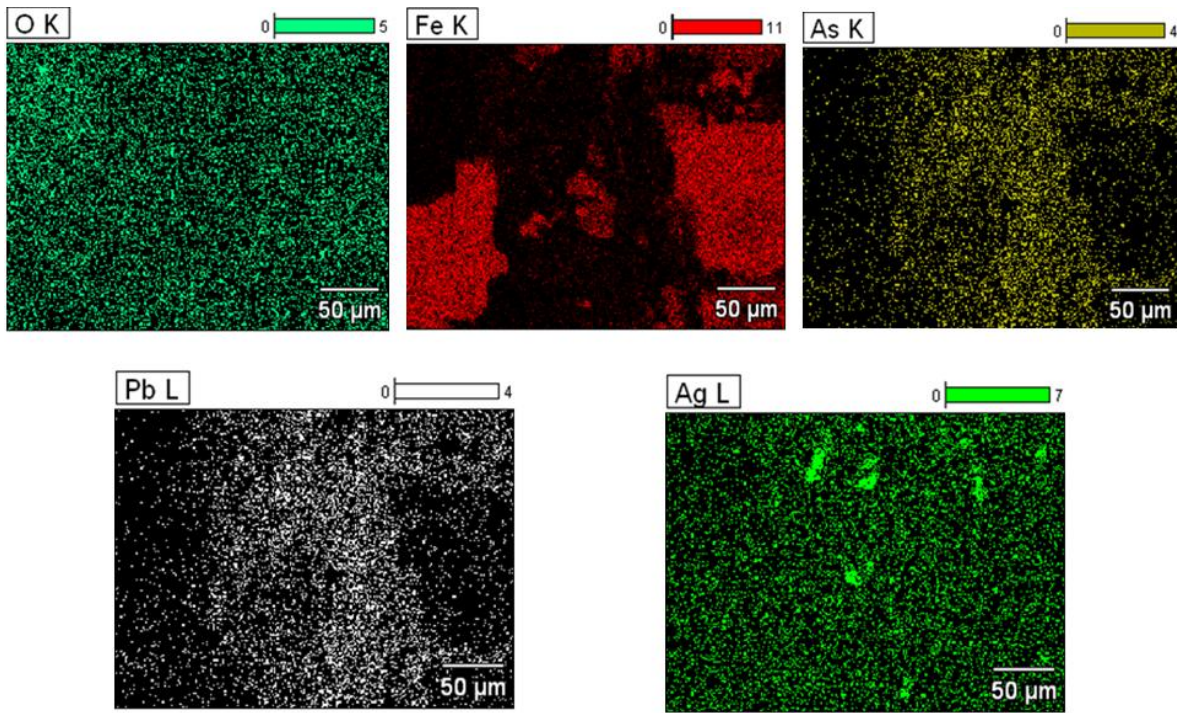


Figura 37. Micrografía por elementos - Prueba 8 – Zona 3

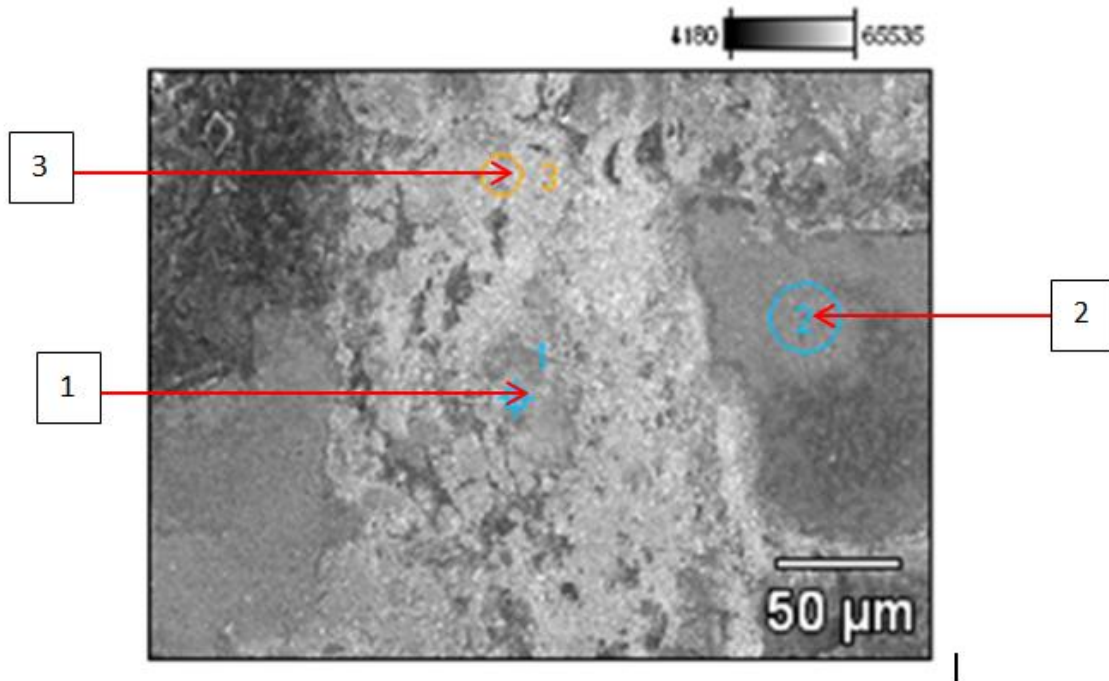


Figura 38. Análisis químico puntual – Prueba 8 – Zona 3

Tabla 19. Composición química puntual – Prueba 8 – Zona 3

<i>Elemento</i>	% atómico		
	Punto 1	Punto 2	Punto 3
<i>O</i>	21.37	2.57	63.45
<i>Al</i>	0.39	0.8	0.32
<i>Si</i>	0.4	0.41	0.55
<i>S</i>	0	0	0.3
<i>Ca</i>	1.47	0.09	0.92
<i>Fe</i>	24.22	92.12	0.46
<i>Cu</i>	0.84	1.54	5.13
<i>Zn</i>	0.12	0	0
<i>As</i>	0.76	1.2	0
<i>Ag</i>	36.79	0	0
<i>Sb</i>	11.89	0	3.57
<i>Pb</i>	1.76	1.27	25.31

La tabla 19 muestra que en el punto 1 existe una fase Ag-Sb-As-Pb con proporción considerable de Fe; mientras que en el punto 2 existe una gran proporción de Fe metálico y en el punto 3 una gran proporción de Pb.

V. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

5.1 Efecto del tipo de crisol

Los crisoles utilizados fueron hechos de zirconia estabilizado con itria y acero inoxidable 304; la problemática del crisol de zirconia fue que se reblandecieron y posiblemente reaccionaron con la escoria de las pruebas. Las figuras 8 a 15 muestran la presencia de Zr en la muestra fundida. Este fenómeno se marcó aún más en la segunda prueba, en donde se agregó bórax, reduciendo posiblemente el punto de fusión de la zirconia.

Por otra parte, el crisol de acero 304 resultó ser más resistente al ataque químico de la escoria; al ser de acero inoxidable este crisol es más resistente en los procesos en donde el calor es un factor a considerar y no existe el problema de la reacción escoria-crisol.

5.2 Efecto de la atmósfera reductora CO/CO₂

Las pruebas se efectuaron en una atmósfera reductora con la proporción de 79% CO y 21% de CO₂. Al usar esta atmósfera, se buscó reducir los óxidos presentes en la escoria, para así poder generar especies metálicas. Los resultados experimentales mostraron que la atmósfera reductora por sí sola no produjo una fase metálica, pero cuando se usó en conjunto con un reactivo reductor se obtuvieron mejores resultados. Las pruebas 7 y 8, son aquellas en donde se ocupó el grafito y en las que se observó una reducción de los óxidos a una fase metálica.

5.3 Análisis de las muestras N° 1 y 2

En este caso las dos muestras se realizaron en crisol de zirconia, la única diferencia que existe entre las dos pruebas es el uso del bórax.

La figura 11 mostró que la prueba N° 1 existe un arrastre de zirconia (ZrO_2), prueba efectuada sin reactivo alguno, existiendo solo interacción zirconia-escoria. La figura 14 corresponde a la prueba N° 2 en la cual se utilizó bórax como reactivo de tipo fundente. El bórax interactuó con la sílice y generó una fase líquida con bajo punto de fusión, fase que se esperaba, fuera menos agresiva con el material del crisol, tratando de evitar así la solubilidad de este material en la escoria. El uso de bórax fue con el fin de determinar si fases ricas en plata eran formadas con ayuda de la atmosfera reductora. Sin embargo, el bórax ocasiono aún más solubilidad en la prueba, optando un cambio de material de crisol y reactivo.

5.4 Análisis de las muestras N° 3, 4

Las prueba 3 y 4 se realizaron con reactivos muy similares la comparación de las pruebas se muestra en la tabla 20.

Tabla 20. Comparación entre las pruebas N° 3 y 4.

Número de prueba	Material del crisol	Cantidad de escoria utilizada (g)	Reactivo utilizado	Cantidad de reactivo (g)
3	Acero 304	15	KNO ₃	1.5
			NaOH	1.5
4	Acero 304	15	KNO ₃	1.5
			NaOH	1.5
			Pb	3

5.4.1 Uso de NaOH

La diferencia en ambas pruebas es el uso de plomo en la prueba N° 4. Ya que el hidróxido de sodio (NaOH) y el nitrato de potasio (KNO₃) se utilizaron en ambas.

El NaOH es un reactivo de tipo fundente, pero también es una sustancia higroscópica, es decir, es afín a la humedad del medio ambiente. La función del NaOH en esencia es disminuir el punto de fusión de los compuestos en la escoria, es decir, disolver compuestos principalmente con especies de óxido de silicio; sin embargo, si este reactivo está hidratado, se genera una reacción química simple a temperatura relativamente baja, como es la evaporación de agua (100°C), lo cual causa un efecto físico de importancia en la experimentación. El vapor de agua, ocasiona que la carga menos densa de la escoria, tienda a elevarse y caer fuera del crisol. Dejando así sin interacción, a una gran parte de la escoria ferrosilicálica.

Esto es importante, porque al no existir óxidos de hierro en el sistema pertenecientes a la escoria ferrosilicálica, los reactivos reductores solo actúan en los óxidos generados a partir de la especies sulfuradas en la mata.

5.4.2 Uso de KNO₃

La reacción que se lleva a cabo a partir del KNO₃ es



Lo que en esencia hace que aumente el oxígeno en el sistema, causando la oxidación de especies de hierro, cobre y antimonio

En la prueba 4 se observaron mejores resultados, ya que en ella se presentó una gran aglomeración de cobre en toda la muestra con pequeñas cantidades de antimonio formando un speiss que contenía un pequeño punto de plata como se muestra en la figura 25 y se reporta en la Tabla 13.

La prueba 4 significó un avance en los objetivos de la tesis, al utilizar plomo aprovechando sus características como colector de metales preciosos, por lo que a partir de esta prueba se consideró usar plomo para la realización de las siguientes pruebas.

5.4 Análisis de las muestras N° 5 y 6

Las prueba 5 y 6 se realizaron con reactivos muy similares. Teniendo como reactivo común el Na_2CO_3 . Como se puede apreciar en la tabla 4.

En el caso de estas pruebas se obtuvieron muestras que no permitían el análisis por MEB ya que después del tratamiento dieron lugar a fases que se disgregaban, básicamente polvo imposible de preparar y analizar mediante microscopia. Es posible que el carbonato de sodio haya influido para que las muestras tuvieran estas características. El carbonato de sodio posiblemente reacciono de esta manera:



Dióxido de carbono que quizás haya ocasionado que la escoria en su totalidad fuera excluida del crisol.

5.5 Análisis de la muestra N° 7

En el caso de esta muestra se forman óxidos de calcio, silicio, y hierro. También se observó la posible formación de una mata Fe-S-Cu, el azufre aparece en mayor proporción en esta prueba en comparación de aquellas en donde el NaOH es utilizado; sin embargo, no existe una formación de plata metálica.

5.6 Análisis de las muestras N° 2, 4 y 8 (muestras con plata)

De las 8 pruebas efectuadas, solo en la prueba 8 se obtuvieron resultados deseados; sin embargo, en la prueba 2 y en la prueba 4 se encontraron pequeños puntos de plata. En la prueba 2, se ocupó el reactivo $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$ (bórax), el cual es un reactivo de tipo fundente, solo disminuye el punto de fusión y la viscosidad en el material, interactuando con la sílice y generando una fase líquida con bajo punto de fusión, aproximadamente de 800 °C. El diagrama ternario $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ^[11] Mostrado en la figura 40 indica como la presencia de B_2O_3 baja drásticamente el punto de fusión del sistema.

La composición química en donde se detectó plata se encuentra en la tabla 21. Esta tabla también muestra que existe una gran cantidad de S, Fe y Cu por lo cual se considera que corresponde a la formación de mata. La mata en ocasiones arrastra metales preciosos y ese podría ser el caso en esta muestra.

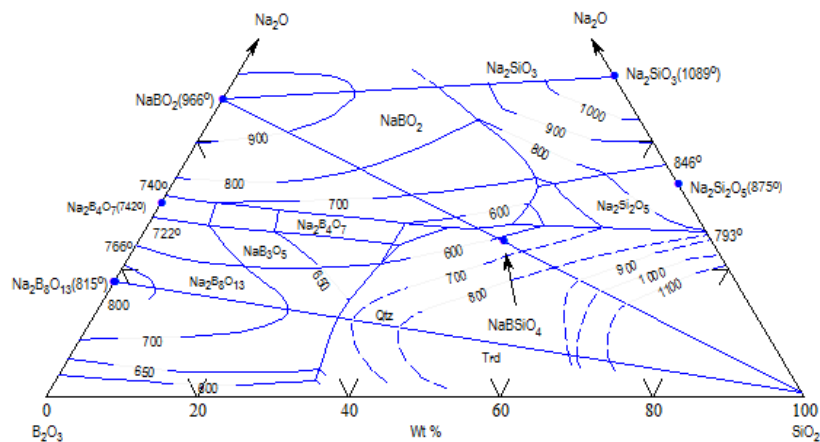


Figura 39. Diagrama ternario $\text{Na}_2\text{O - B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ ^[11]

Tabla 21. Análisis químico puntual- Prueba 2- Zona 3- Punto 3

Elemento												
O ₂	Al	Si	S	Ca	Fe	Cu	Zn	As	Zr	Ag	Sb	Pb
15.28	2.6	0.19	28.93	0.71	26.63	21.28	0	0.14	0	3.98	0	0.26

Los reactivos utilizados en las pruebas 4 y 8 son muy similares como se muestra en la tabla 22. La única diferencia radica en el uso de grafito en la prueba 8. Es probable que el grafito actuara como agente reductor permitiendo que el plomo, cobre y antimonio realizaran la función de colectores de metales preciosos. Los resultados de las pruebas 4 y 8, mostrados en la Tabla 22, indican que el grafito ayudó notablemente a la formación de partículas de plata.

En estas muestras el KNO₃ es agregado para asegurar la mayor existencia de especies oxidadas en el proceso. El KNO₃ puede reaccionar para completar la oxidación de posibles compuestos sulfurosos. Mientras que el NaOH sirve como fundente. El punto de fusión del silicato, se encuentra muy por arriba de los 1300°C, punto máximo de temperatura en el que se realizaron las pruebas; sin embargo, con ayuda del NaOH, es posible obtener una fusión total de los compuestos presentes en la muestra.

Como se observa en la tabla 23, en la prueba N° 8 se adicionó un oxidante (KNO₃), un reductor (C), un fundente (NaOH) y un colector (Pb). Puede parecer ilógico utilizar al mismo tiempo un agente oxidante y otro reductor. Sin embargo, en este trabajo hizo falta realizar una prueba más utilizando únicamente NaOH, C y Pb para determinar si el KNO₃ juega un papel en la formación de las partículas ricas en plata.

Tabla 22. Comparación prueba 4 y 8

Número de prueba	Material del crisol	Cantidad de escoria utilizada (g)	Reactivo utilizado	Cantidad de reactivo (g)
4	Acero 304	15	KNO ₃	1.5
			NaOH	1.5
			Pb	3
8	Acero 304	15	KNO ₃	1.5
			Grafito (C)	1.5
			NaOH	1.5
			Pb	3

Tabla 23. Comparación prueba 2,4 y 8.

Número de Prueba	Elemento												
	O ₂	Al	Si	S	Ca	Fe	Cu	Zn	As	Zr	Ag	Sb	Pb
2	15.28	2.6	0.19	28.93	0.71	26.63	21.28	0	0.14	0	3.98	0	0.26
	<i>O</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>S</i>	<i>Ca</i>	<i>Fe</i>	<i>Cu</i>	<i>Zn</i>	<i>As</i>	<i>Ag</i>	<i>Sb</i>	<i>Pb</i>	
4	23.48	0	0.42	0	0	1.11	56.24	0	1.8	0.51	14.59	1.84	
8	11.35	0.34	0.78	0	1.1	0	0.04	0.36	0.69	62.72	17.5	5.11	

La Tabla 23 muestra que las partículas de plata también contienen antimonio en proporción Ag/Sb \approx 75/25. Esto puede deberse a la formación de la fase sólida ϵ' , como se muestra en el diagrama de la Figura 41.

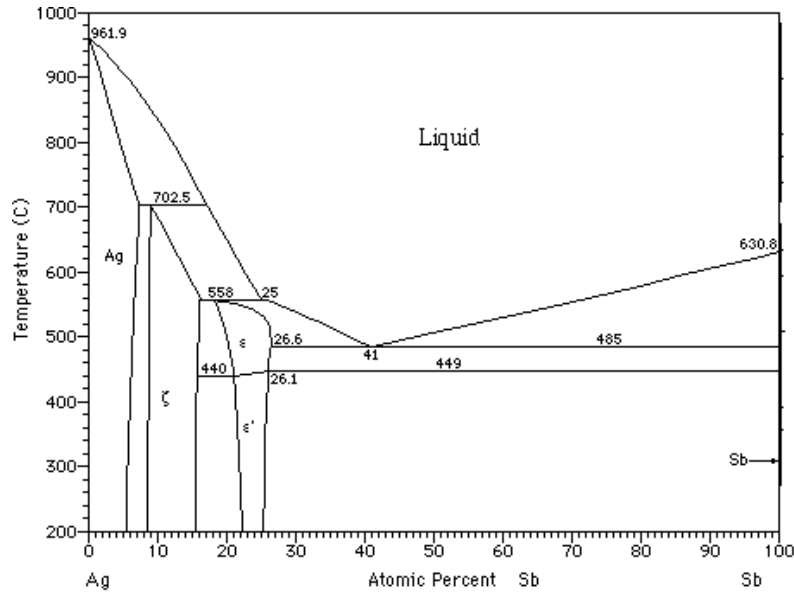


Figura 40. Diagrama de fases binario Ag-Sb^[13]

5.7 Energía libre de Gibbs

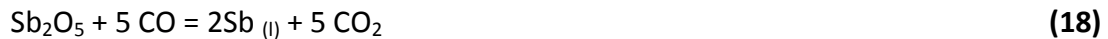
Los siguientes valores de energía libre de Gibbs corresponden a las reacciones de reducción de cobre y antimonio a 1300°C. La energía de dos de ellas es muy similar, mientras que la reducción del óxido de antimonio V (Sb_2O_5) es mucho más fácil de efectuarse a esta temperatura.



$$\Delta G^\circ = -89.4271 \text{ KJ}$$



$$\Delta G^\circ = -89.127 \text{ KJ}$$



$$\Delta G^\circ = -439.231 \text{ KJ}$$

5.8 Efecto del Pb

La tabla 24 muestra las pruebas en las que se añadió plomo.

Tabla 24. Pruebas que incluyeron Pb como reactivo

Numero de prueba		
4	5	8
Primer reactivo		
Pb		
Segundo reactivo		
NaOH	Na ₂ CO ₃	NaOH
Tercer reactivo		
KNO ₃	-	KNO ₃
Cuarto reactivo		
-	-	Grafito

El Pb es un elemento colector de metales, el KNO₃, es ocupado como un reactivo oxidante, para los posibles sulfuros de Cu y Fe.

La prueba 8 es en donde se obtuvo la fase Ag-Sb y una reducción de óxidos de Fe (figura 35). En ocasiones se observó una pequeña cantidad de As en la fase Ag-Sb.

Como trabajo posterior se sugiere realizar tres experimentos donde se incluyan los siguientes reactivos:

Experimento 1: KNO₃, NaOH, C

Experimento 2: NaOH, C, Pb

Experimento 3: NaOH, C, Sb

De esta manera se podrá establecer de manera clara el efecto de KNO₃ y de la necesidad de usar plomo y/o antimonio como colector.

VI. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se utilizaron escorias con alto contenido de plata procedentes de horno de soplo, se utilizaron diversos reactivos al fundirlas en un horno de tubo para observar su efecto sobre la plata contenida en la muestra original. De este trabajo se puede concluir lo siguiente:

1. La atmósfera reductora del horno (71 % CO y 29% CO₂) no promueve la reducción de los óxidos de la escoria por lo que se requiere otros reactivos para la recuperación de la plata.
2. Las partículas de plata se formaron al adicionar una combinación de grafito y plomo en la escoria.
3. La plata se encontró asociada con antimonio y posiblemente formen la fase épsilon (ϵ), como lo indica el diagrama de fases Ag-Sb
4. Se sugiere realizar otros experimentos con el fin de precisar la necesidad de utilizar el KNO₃ y el plomo, junto con el NaOH y el grafito.

VII. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Besoain, Eduardo. "Mineralogía de arcillas de suelos" Ediciones Centro Iberoamericano de documentación e información agrícola CIDIAT. 1ª edición 1985
- [2] Sociedad nacional de minería petróleo y energía, Informe quincenal de la SNMPE No. 53, (2012) (pag.2).
- [3] Sociedad nacional de minería petróleo y energía, Informe quincenal de la SNMPE No. 53, (2012) (pag.2).
- [4] Edwards, A.B. *The composition of some lead blast Furnace slags from Port Pirie.* Proceedings of the Austr. Inst. Min. Metal., (1949) (154-155) 41-67.
- [5] Freni, E., Massaza, F., Viridis, P. *Sulle relazioni esistenti in fomo a vento tra granulometria del combustibile, composizione mineralogica delle scorie e titolo in piombo delle medesime.* La Metalurgia Italiana , (1965), 57 (11), 407-414.
- [6] J.T. Chao, P.J. Dugdale, D. R. Morris and F.R. Steward: Gas Composition, Temperature and Pressure Measurements in a Lead Blast Furnace. Metall. Trans B, Vol. 9 B, (1978) 293-300.
- [7] L. Ho, D. Karman, and T. Lee: Practice School Report, Dept, of Chemical Engineering, U.N.B. Fredericton, Canada, December (1975).
- [8] J.T. Chao: M. Eng. Thesis, University of New Brunswick, Fredericton, N. B., Canada, (1977)
- [9] David R. Morris, Brent R. Amero, Philip G. Evans, William Petruk, and D. R. Owens.: Reactions of sinter in a lead blast furnace. Metall. Trans B, Vol. 14 B, (1983) 617-623.
- [10] Mansoor M. Hussain and David R. Morris. Metall.: Reduction of lead minerals by CO/CO₂ gas mixtures: Application of the grain model. Trans B, Vol. 17 B, (1986) 575-586.
- [11] Phase Equilibria Diagram (AcerNIST). American Ceramic Society. V. 3.1 (2008).
- [12] Miguel Perez Labra, (2012), "Estudio experimental y análisis termodinámico del sistema PbO-ZnO-CaO-SiO₂-Fe₂O₃" y su efecto en las pérdidas de Ag de Aleaciones Pb-Ag." Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas (ESIQIE-DIMM) IPN.
- [13] Massalski, T.B., et al., Binary Alloy Phase Diagrams. 2 ed. (1990), ASM Int.: Materials Park, OH.