



INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERIA QUIMICA E INDUSTRIAS
EXTRACTIVAS

DEPARTAMENTO DE INGENIERIA METALURGICA
SECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

***Determinación de las fases en equilibrio del
sistema $PbO-ZnO-Fe_2O_3-SiO_2-CaO$ a alta
temperatura***

T E S I S

**Que para obtener el grado de Doctor en Ciencias en
Metalurgia y Materiales**

PRESENTA

M. en C. Josué Jaime López Rodríguez



DIRECTOR

Dr. José Antonio Romero Serrano

Dr. Aurelio Hernández Ramírez

Ciudad de México, enero 2018



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México siendo las 11:00 horas del día 18 del mes de Diciembre del 2017 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de ESIQIE para examinar la tesis titulada:

**“Determinación de las fases en equilibrio del sistema
PbO-ZnO-Fe₂O₃-SiO₂-CaO a alta temperatura”**

Presentada por el alumno:

LÓPEZ
Apellido paterno

RODRÍGUEZ
Apellido materno

JOSUÉ JAIME
Nombre(s)

Con registro:

A	1	4	0	0	4	6
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

DOCTORADO EN CIENCIAS EN METALÚRGIA Y MATERIALES

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

Directores de tesis

DR. JOSÉ ANTONIO ROMERO SERRANO

DR. AURELIO HERNÁNDEZ RAMÍREZ
(EXTERO)

DR. ALEJANDRO CRUZ RAMÍREZ

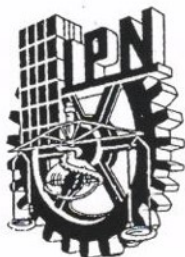
DR. CARLOS GÓMEZ YAÑEZ

DR. MIGUEL PÉREZ LABRA



DR. FEDERICO CHÁVEZ ALCALÁ

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES
ESCUELA SUPERIOR DE
INGENIERÍA QUÍMICA E
INDUSTRIAS EXTRACTIVAS
SECCIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E
INVESTIGACIÓN
M. EN E. DANTE REAL MIRANDA



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESION DE DERECHOS

En la Ciudad de México el día 11 del mes Diciembre del año 2017, el que suscribe M. en C. Josué Jaime López Rodríguez alumno del Programa de Doctorado en Ciencias en Metalurgia y Materiales con número de registro A140046, adscrito a la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, manifiesta que es autor intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del Dr. José Antonio Romero Serrano y cede los derechos del trabajo intitulado Determinación de las fases en equilibrio a alta temperatura del sistema PbO-ZnO-Fe₂O₃-SiO₂-CaO, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección josue.lopez.ro@gmail.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

M. en C. Josué Jaime López Rodríguez

A mi Familia

AGRADECIMIENTOS

Por el financiamiento proporcionado para la realización de mis estudios de doctorado y de las actividades de investigación agradezco a las instituciones:

Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT)

PEÑOLES

Secretaría de Investigación y Posgrado del IPN

Fundación TELMEX

Comisión de Operación y Fomento de Actividades Académicas (COFAA) del IPN

Escuela Superior de ingeniería Química e Industrias Extractivas

Al Dr. José Antonio Romero Serrano por su asertiva orientación profesional y personal durante mis estudios de posgrado

Al Departamento de Ingeniería en Metalurgia y Materiales (DIMM) por el apoyo brindado durante las actividades investigación

CONTENIDO

RESUMEN	<i>i</i>
ABSTRACT	<i>ii</i>
LISTA DE FIGURAS	<i>iii</i>
LISTA DE TABLAS	<i>vi</i>
I. INTRODUCCIÓN	1
II. Objetivo general	3
Objetivos particulares	3
III. ANTECEDENTES	5
III.1. Sinterización	5
III.2. Horno de sople	7
III.3. Escoria	10
III.3.1. Estructura	11
III.3.2. Basicidad.....	13
III.3.3. Viscosidad	14
III.4. Diagramas de fases	17
III.4.1. Selección de la sección del diagrama pseudoternario.....	19
III.5. Determinación de la línea de liquidus mediante el método de temple	20
III.6. Estado del arte	23
IV. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	25
IV.1. Diseño de pruebas experimentales	26
IV.2. Determinación del diagrama de fases	27
IV.3. Secuencia experimental para la escoria matriz	27
IV.1. Secuencia experimental para la fusión secundaria (PbO-ZnO-Fe₂O₃-CaO-SiO₂)	28
V. RESULTADOS	30
V.1. Solidificación de Escorias Templadas	30

V.2. Fases	31
V.2.1. Difracción de Rayos X	42
V.3. Evolución Microestructural	46
V.4. Formación de Diagrama de Fases	49
V.4.1. Determinación de Isotermas.....	49
V.4.2. Determinación de Líneas Univariantes.....	51
V.5. Modelado de Viscosidad	58
VI. DISCUSIÓN	60
VI.1. Fases	60
VI.2. Difracción de Rayos X y Evolución Microestructural	63
VI.3. Diagrama de fases pseudoternario	64
VI.4. Viscosidad	68
VII. CONCLUSIONES	69
VIII. BIBLIOGRAFÍA	70

RESUMEN

El presente trabajo se enfoca al estudio de las fases que se producen en el sistema de escorias del horno de soplo de plomo conformado por los óxidos: PbO, ZnO, CaO, SiO₂ y Fe₂O₃. Estos componentes se agrupan de tal manera que se puede considerar un sistema pseudoternario formado por [Fe₂O₃] – [ZnO] – [PbO+CaO-SiO₂], en el que se cumplen totalmente las reglas de los diagramas ternarios. Los parámetros de composición considerados en este estudio son las relaciones en masa CaO/SiO₂ = 1.1 y [PbO]/[CaO+SiO₂] = 2.4, los cuales corresponden con las escorias empleadas comúnmente en la producción de plomo en México. La técnica experimental consistió en calentar escorias con diferentes composiciones a 3 temperaturas, 1100°, 1200° y 1300 °C, durante un tiempo entre 3 y 6 horas para alcanzar el equilibrio de fases a alta temperatura y posteriormente enfriarlas rápidamente con el fin de retener dichas fases. Las muestras fueron posteriormente caracterizadas mediante difracción de Rayos X y microscopía electrónica de barrido y microanálisis (MEB-EDS). Los resultados obtenidos muestran que las escorias líquidas al enfriarse pueden formar como primer sólido a la ferrita de zinc (ZnFe₂O₄) o la zincita (ZnO) dependiendo de su composición. Se ha obtenido el diagrama de fases pseudoternario, el cual puede ser utilizado para mejorar la composición de la escoria y evitar problemas operacionales en el horno de soplo de plomo, tales como precipitación de fases sólidas en el interior del horno que pueden obstruir el descenso de la carga para la producción del baño de plomo y por tanto atrapar plata en la escoria.

ABSTRACT

This work presents a study of the main phases in the lead blast furnace formed by the oxides: PbO, ZnO, CaO, SiO₂ and Fe₂O₃. These components knit together, such that it can be considered a pseudoternary system formed by [Fe₂O₃] – [ZnO] – [PbO+CaO-SiO₂], therefore the ternary phase diagram rules are applicable. The constant parameters CaO/SiO₂ weight ratio of 1.1 and [PbO]/[CaO+SiO₂] weight ratio of 2.4 correspond to the typical slags in the lead production in Mexico. The experimental technique consisted in heating slags with different compositions at temperatures of 1100°, 1200° and 1300°C between 3 and 6 hours to reach the equilibrium at high temperature, and then a quenching was performed to withhold the phases. The characterization was carried out by scanning electron microscopy and X-ray diffraction (SEM-XRD). The results show that the liquid slags solidify and form as first phase zinc ferrite (ZnFe₂O₄) or zincite (ZnO) depending on the composition. A phase diagram was constructed. This diagram can be used to improve the composition of the slag to avoid operational problems in the lead blast furnace, like precipitation of solid phases inside the furnace that could clog up the lowering load in the lead production and avoid silver losses by entrapment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Diagrama de área de predominancia del sistema Pb-S-O a 600°C [16]	6
Figura 2 Evolución de la concentración de SO₂ en una máquina de sinterización continua aspirada hacia abajo^[1]	6
Figura 3 Representación esquemática del horno de soplo de plomo	7
Figura 4 Condiciones reductoras en el horno de soplo de plomo^[18]	8
Figura 5 Arreglo atómico de la sílice	11
Figura 6 Esquema de los posibles ordenamientos de las cadenas de silicatos	12
Figura 8 Diagrama pseudocuaternario del sistema [Fe₂O₃], [ZnO], [PbO] y [CaO+SiO₂] a una razón CaO/SiO₂ de 1.1	19
Figura 9 Método para determinar la línea de liquidus mediante temple en sistemas binarios	21
Figura 10 Método para determinar la línea de liquidus mediante temple en sistemas ternarios	21
Figura 12 Diagrama de flujo de la secuencia experimental de la fusión secundaria	25
Figura 13 Parámetros experimentales constantes y distribución composicional	26
Figura 14 Rampa de calentamiento para la formación de la escoria matriz y las pruebas de equilibrio	28
Figura 16 Principales fases cristalinas en equilibrio a alta temperatura	31

Figura 17 Análisis mediante MEB-EDS de la fase matriz de la muestra No 21.....	32
Figura 18 Análisis mediante MEB-EDS de los granos formados dentro de la matriz.	32
Figura 19 Reconstrucción mineralógica de los granos formados a la temperatura de equilibrio	33
Figura 21. Microanálisis de cristal de hardistonita (Ca₂ZnSi₂O₇) y la matriz de silicato de plomo (Pb₅SiO₇).....	35
Figura 22 Microanálisis de las pruebas de equilibrio 1 y 15 templadas a 1100 °C.....	36
Figura 24 Patrón DRX de la fusión 24 a 1200° C. Se observa la especie zincita (ZnO)	43
Figura 25 Patrón DRX de la fusión 24 a 1300° C. Se observa la especie zincita (ZnO)	44
Figura 26 Patrón de Difracción de la prueba 30 templada a 1100 °C	45
Figura 27 Patrón de Difracción de la prueba 28 templada a 1200 °C	45
Figura 28 Trayectoria de enfriamiento a las composiciones experimentales.	46
Figura 29 Evolución microestructural de las escorias 21-24 a 1100, 1200 y 1300 °C.....	48
Figura 30 Proyección al 100% de la primera fase cristalina que se forma	50
Figura 31 Isotermas determinadas a partir del análisis de las pruebas de equilibrio	51
Figura 32 Representación de las cinco líneas univariantes en el diagrama pseudoternario PbO-ZnO-Fe₂O₃-CaO-SiO₂	52

Figura 33 Fases en equilibrio sobre las líneas univariantes a 1100 °C. Composiciones del líquido a 1100 °C (Triángulos) y 1200 °C (Cuadros).....	54
Figura 34 Temperatura de solidificación de los sistemas pseudobinarios.....	56
Figura 35 Sección del sistema pseudobinario PSC – ZnO Fases sólidas en equilibrio de la muestra 31.....	56
Figura 36 Diagrama de fases pseudoternario del sistema ($PbO-ZnO-Fe_2O_3-CaO-SiO_2$) a una relación $CaO/SiO_2 = 1.1$ y $PbO/(CaO+SiO_2) = 2.4$.....	57
Figura 37 Representación de la trayectoria de enfriamiento de las escorias del Horno de Soplo	58
Figura 38 Viscosidad de escorias del Horno de soplo con alto y bajo ZnO.....	59
Figura 39 Composición %100 PSC en el diagrama de fase $SiO_2-PbO-CaO$.....	62
Figura 40 Composición de la fase espinel franklinita ($ZnFe_2O_4$) en el diagrama de fases Fe_2O_3-ZnO.....	65

LISTA DE TABLAS

Tabla 1 Reacciones y perfil de temperaturas en las zonas de un horno de soplo de 4.2 m^[5]	9
Tabla 2 Composición global de cada componente de la escoria.	29
Tabla 3 Resultados experimentales de la caracterización mediante MEB-EDS de las escorias templadas	37
Tabla 3 Continuación. Resultados experimentales de la caracterización mediante MEB-EDS de las escorias templadas	38
Tabla 3 Continuación. Resultados experimentales de la caracterización mediante MEB-EDS de las escorias templadas	39
Tabla 3 Continuación. Resultados experimentales de la caracterización mediante MEB-EDS de las escorias templadas	40
Tabla 4 Composiciones del líquido formado sobre las líneas univariantes.....	54
Tabla 5 Temperaturas de solidificación de los sistemas pseudobinarios PSC - ZnO y PSC - Fe₂O₃	55

I. INTRODUCCIÓN

La producción primaria de plata y plomo se lleva a cabo mediante un procesamiento pirometalúrgico en hornos de soplo por medio de la reducción del sinter con coque a alta temperatura. El procesamiento en el horno de soplo requiere de la preparación de una materia prima con propiedades físicas y químicas específicas [1].

Las propiedades de la materia prima son determinadas mediante el sinterizado, en donde se lleva a cabo la aglomeración de los concentrados y la conversión de los sulfuros metálicos a óxidos metálicos. Las variables de operación en el horno de soplo y el control en la composición química del sinter determinan la calidad del producto final o “bullion”, el cual es una fase metálica rica en plomo que además contiene metales preciosos como plata y oro, así como impurezas de arsénico, cobre y bismuto.

En los procesos pirometalúrgicos de recuperación y refinación de metales, la escoria es fundamental, ya que en ella se concentra la mayor cantidad de impurezas y se logran separar los elementos valor. Las propiedades como basicidad y viscosidad determinan principalmente el desempeño de la escoria en el horno de soplo, por lo cual, es necesario controlar la composición química de la escoria y la temperatura de procesamiento.

La escoria en el horno de soplo de plomo está constituida por un sistema multicomponente de óxidos (PbO-ZnO-CaO-SiO₂-Fe₂O₃.). Los factores que determinan la solubilidad en las escorias de este tipo se han sometido a investigaciones que permiten evaluar condiciones operativas para mejorar la producción, así como disminuir las pérdidas de plata y plomo. La pérdida de metal en la escoria es atribuida a procesos físicos y químicos, donde, la proporción de CaO y SiO₂ es relevante [1].

Durante la operación en el horno de sople es posible que cantidades de hasta 150 g/ton plata y 0.9% de plomo queden atrapadas en la escoria y/o depositadas en las paredes del horno. El mejoramiento en la eficiencia del horno de sople incrementaría la productividad y disminuiría las pérdidas económicas. En base al precio actual de la onza de plata** (15.495 USD/oz) y a la producción anual de escoria (230 000 ton) dichas pérdidas pueden ascender a casi 17 millones de dólares anualmente.

Las pérdidas de plata se atribuyen principalmente a una inadecuada separación del plomo metálico y la plata de la escoria, dicha separación se establece mediante el control de la composición química y la temperatura de la escoria. La incorrecta operación del horno de sople de plomo promueve la formación de distintas fases que se depositan en las paredes del horno, originando el bloqueo del sinter y obstaculizando el flujo de los gases.

Los diagramas de fase son una herramienta que permite determinar las condiciones de operación óptimas para reducir costos de producción, incrementar la productividad y reducir pérdidas de metales valor en la escoria.

Diversas investigaciones [2,3,4] han determinado diagramas de fases de escorias a distintas condiciones de basicidad (CaO/SiO₂) y parámetros operativos de PbO/(CaO+SiO₂). El criterio para determinar los parámetros de proceso adecuados radica en la composición química del sinter a procesar. Estos parámetros son determinantes en la distribución de las fases e isotermas de los diagramas de fases del sistema de escorias.

** Precio de la plata en noviembre del 2014 www.kitco.com

II. Objetivo general

Determinación experimental de las fases en equilibrio a alta temperatura y del diagrama de fases del sistema **PbO-ZnO-Fe₂O₃-SiO₂-CaO**, a condiciones de operación industrial de basicidad $\text{CaO/SiO}_2 = 1$ y relación $\text{PbO}/(\text{SiO}_2+\text{CaO}) = 2.4$, mediante la técnica de temple y análisis.

Objetivos particulares

1) Recopilación y análisis de datos a nivel industrial

Esta etapa consiste en la recopilación de los datos de composición química del sinter y bullion a nivel industrial durante un año para determinar las condiciones de basicidad (CaO/SiO_2) y el parámetro de composición " $\text{PbO}/(\text{CaO}+\text{SiO}_2)$ " constantes para la construcción del diagrama de fases.

2) Fabricación de escoria sintética

La fabricación de la escoria sintética consiste en la combinación de óxidos a partir de compuestos químicamente puros. Para llevar a cabo este objetivo es necesario determinar las condiciones de equilibrio, además del tipo de crisol en el que se llevará a cabo. La utilización de crisoles cerámicos es limitada, debido a la reactividad de los componentes de la escoria, por lo que la utilización de crisoles metálicos es recomendada.

Durante el procesamiento del óxido de plomo a alta temperatura, existen pérdidas de plomo, por lo que es necesario fabricar la escoria en dos etapas.

- a) *Fusión primaria.* En esta etapa se formará una escoria matriz mediante la fusión combinada de los óxidos PbO y SiO₂.

- b) *Fusión secundaria.* Esta fusión consistirá en llevar al equilibrio la escoria matriz (PbO+SiO₂) en conjunto con los óxidos Fe₂O₃, ZnO y CaO.

3) Determinación del diagrama de fases

Se llevará al equilibrio la escoria sintética a diferentes temperaturas, seguido de un enfriamiento rápido. Posteriormente se realizará la caracterización mediante Microscopía óptica, Microscopía Electrónica de Barrido y Difracción de Rayos X, dando lugar al análisis de resultados y formación del diagrama pseudoternario.

La construcción del diagrama pseudoternario se iniciará con la determinación de las distintas fases que se forman a alta temperatura, posteriormente se determinarán las isotermas, concluyendo con las líneas univariantes que delimitan la formación de dichas fases. Una técnica complementaria es la de Calorimetría Diferencial de Barrido (**D**iferencial **S**canning **C**alorimetry).

III. ANTECEDENTES

III.1. Sinterización

El procesamiento en el horno de soplo demanda una carga con características físicas y químicas específicas, como son: porosidad, dureza y composición química. El proceso que determina las características de la carga en el horno de soplo es el de *sinterización*. La sinterización es un proceso de aglomeración térmica que se aplica a una mezcla de mineral y fundentes con el propósito de obtener una carga con adecuadas propiedades físico químicas y mecánicas^[1]. Durante la sinterización ocurre la transformación del sulfuro metálico PbS (tostación) en compuestos con oxígeno, sulfatos u óxidos.

Las principales reacciones que se llevan a cabo en la tostación son las siguientes ^[14]:



donde M representa un metal, el cual puede ser plomo, zinc, fierro y cobre.

El azufre es un elemento perjudicial para la operación de los hornos de reducción pero esencial en el proceso sinterización. La conversión de los sulfuros metálicos provee el calor suficiente para que el sistema sea autógeno. La cantidad máxima de azufre en la mezcla de concentrados es de 12% y en el sinter varía entre 1.1 – 3.4 %^[15].

La Figura 1 muestra el diagrama de área de predominancia trazado en función de las presiones parciales de SO₂ y O₂ del sistema Pb-S-O a 600°C. Este diagrama muestra que el incremento en la presión parcial de SO₂ y O₂ favorece fases cercanas a PbSO₄ y PbO.

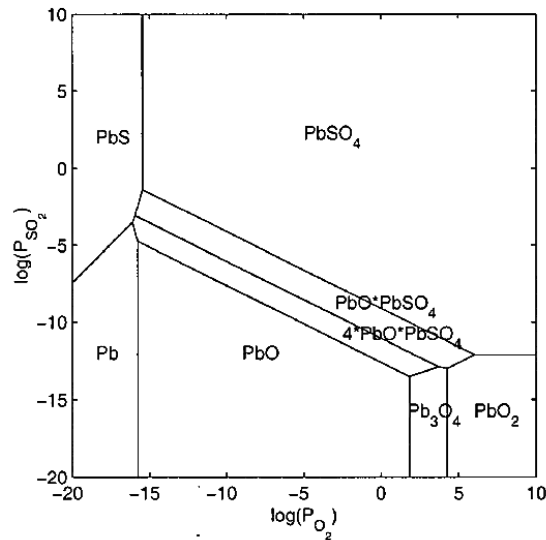


Figura 1 Diagrama de área de predominancia del sistema Pb-S-O a 600°C [16].

La transformación del sulfuro de plomo a óxidos o sulfatos de plomo se lleva a cabo principalmente en la primera etapa del recorrido de la máquina Dwight-Lloyd, la cual se ilustra en la Figura 2.

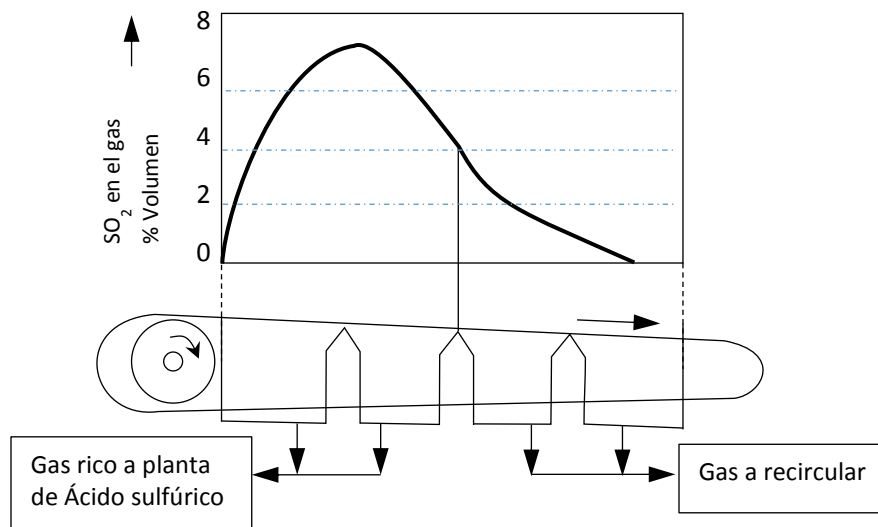


Figura 2 Evolución de la concentración de SO₂ en una máquina de sinterización continua aspirada hacia abajo^[1]

La estructura rígida y a la vez porosa, necesaria para el sinter, precisa de otros constituyentes que le dan consistencia. Estos son los silicatos de plomo, hierro, calcio y también las ferritas que generan una red de soporte a la temperatura de sinterización, que es precisamente aquella a la que algunos compuestos citados inician su fusión produciendo la unión entre partículas de óxido.

III.2. Horno de sople

El proceso pirometalúrgico posterior al sinterizado en la producción de plomo es la reducción en el horno de sople. En el horno de sople, el aire caliente reacciona con el coque y en el vientre y en el etalaje del horno para formar una mezcla de monóxido de carbono y nitrógeno. Esta mezcla gaseosa asciende por el horno mientras intercambia calor y reacciona con las materias primas que descienden de la parte superior del horno. El esquema del horno de sople se ilustra en la Figura 3.

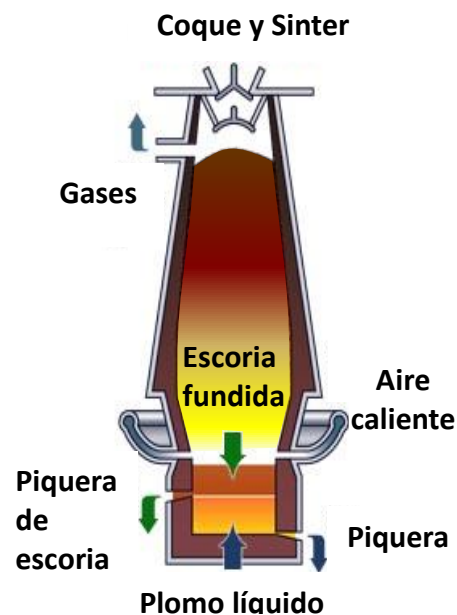
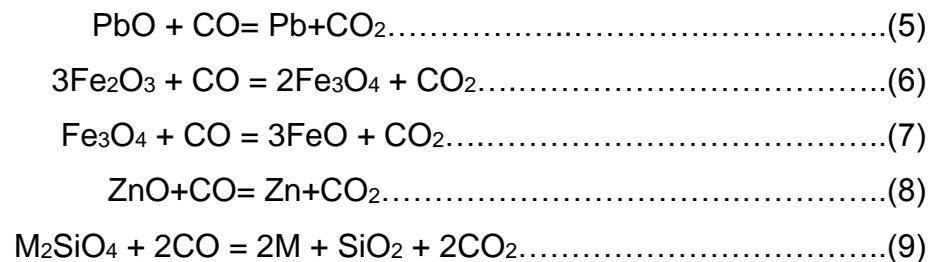


Figura 3 Representación esquemática del horno de sople de plomo

La carga del horno de sople está constituida por sinter y coque. Los productos del horno de sople de plomo son humos y gases residuales, escoria, mate, speiss y bullion. Los principales constituyentes reducibles del sinter alimentados al horno son los óxidos o silicatos de plomo, hierro y zinc. Las posibles reacciones de reducción mediante el ascenso del monóxido de carbono son:



donde M puede ser un metal como plomo, hierro (II), zinc o cobre. La Figura 4 muestra que bajo las condiciones reductoras que se tienen en el horno de sople de plomo, el óxido de hierro no logra reducirse, éste se incorpora en la escoria junto con la sílice y otros óxidos estables de la carga.

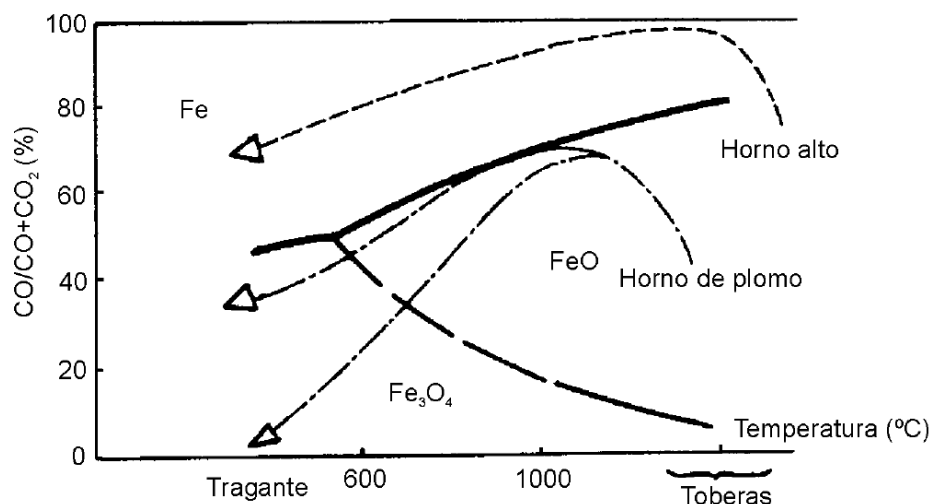


Figura 4 Condiciones reductoras en el horno de sople de plomo^[18].

El perfil de temperatura en el horno de sople depende principalmente de las reacciones que se llevan a cabo dentro de cada zona. La Tabla 1 muestra la distribución de las reacciones y las temperaturas en las distintas zonas de un horno de sople de 4.2 m.

Tabla 1 Reacciones y perfil de temperaturas en las zonas de un horno de sople de 4.2 m^[5]

Altura sup a toberas (m)	Zona	Reacción Dominante	Temperatura (°C)
0	I	$C(s) + O_2 \rightarrow CO_2(g)$ $CO_2(g) + C \rightarrow 2CO(g)$	
0.3	Zona de generación de CO	$FeO(s) + Escoria(l) \rightarrow FeO(sol)$	1000 +
0.6		$FeO(s) + CO_2(g) \rightarrow FeO(s) + CO(g)$	
0.9			
1.2			
1.5	II	$Fe_3O_4(g) + CO(g) \rightarrow 3FeO(S) + CO_2(g)$ $ZnO(s) + CO(g) \rightarrow Zn(s) + CO_2(g)$	
1.8	Zona de Reducción		1000 a 800
2.1		$ZnO(s) + Escoria(l) \rightarrow ZnO(sol)$	
2.4		$CO_2(g) + C \rightarrow 2CO(g)$	
2.7		$PbO(s) + CO \rightarrow Pb(l) + CO_2(g)$	
3.0			
3.3	III	$Zn(g) \rightarrow Zn(l)$ $Zn(l) + CO_2(g) \rightarrow ZnO(s) + CO(g)$ $2CO(g) \rightarrow CO_2(g) + C(s)$	
3.6	Zona de Transferencia de Calor	$3Fe_2O_3(s) + CO(g) \rightarrow 2Fe_3O_4(S) + CO_2(g)$	800 a 400
3.9			
4.2			

III.3. Escoria

Una escoria es una mezcla de óxidos metálicos fundidos (SiO₂, CaO, MgO, Al₂O₃, FeO, Fe₂O₃, Na₂O/K₂O) con pequeñas proporciones de otros compuestos: sulfuros, fluoruros, fosfatos, carburos, boratos o nitruros. Por otra parte, un mate es una mezcla de sulfuros que contiene disuelta cierta cantidad de óxido. Bajo una consideración iónica del líquido, el anión mayoritario en las escorias es el oxígeno (O²⁻), mientras que en el mate es el azufre (S²⁻).

La capacidad para formar un mate o una escoria no la tienen todos los compuestos. El poder escorificante de un óxido metálico respecto a otro, radica en la posibilidad de que puedan manifestar afinidades químicas. El óxido de silicio, SiO₂, es un buen escorificante de la cal, CaO, ya que como se puede observar en el diagrama binario SiO₂•CaO, estos óxidos dan lugar a puntos eutécticos de bajo punto de fusión. Un buen escorificante es aquel capaz de reaccionar químicamente con alguno de los óxidos presentes en la mezcla. El carácter de un fundente reside en su capacidad para disminuir el punto de fusión del sistema.

La temperatura a la cual todos los componentes del sistema se encuentran fundidos se denomina temperatura de liquidus. Es importante conocer cuál es la temperatura de liquidus de un sistema la cual corresponde con la temperatura de inicio de la formación de la primera fase sólida.

Las temperaturas de inicio de fusión en un sistema binario o ternario, serán las correspondientes a la formación de composiciones eutécticas. Posteriormente, el resto de fases sólidas se irán disolviendo en la fase líquida o bien se irán descomponiendo peritécticamente, dando lugar a una nueva fase sólida.

III.3.1. Estructura

Prácticamente todas las escorias metalúrgicas contienen sílice más otros componentes. La estructura del dióxido de silicio es por tanto, de especial interés para el entendimiento de la estructura y el comportamiento de las escorias.

Estructuralmente la escorificación de la sílice tiene lugar por la rotura de los enlaces Si-O-Si (cuatro por cada tetraedro de SiO₄), (Figura 5). Cuando por adición de un óxido básico (modificadores de red) se rompe uno de los cuatro enlaces del tetraedro elemental, se obtiene una estructura laminar tal como la que exhiben los minerales arcillosos (2SiO₂.MO) [1].

Si la cantidad de óxido básico es tal que se rompen dos de los cuatro enlaces Si-O-Si, se formarán compuestos con estructura fibrilar o en cadenas (inosilicatos), tales como los piroxenos (Figura 6), silicatos de cadena simple o doble.

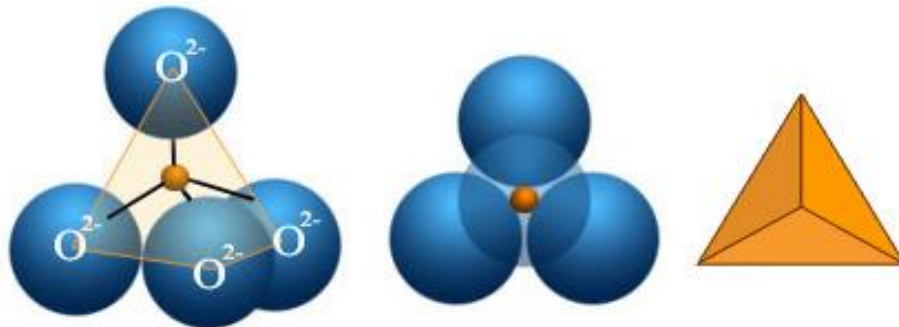


Figura 5 Arreglo atómico de la sílice

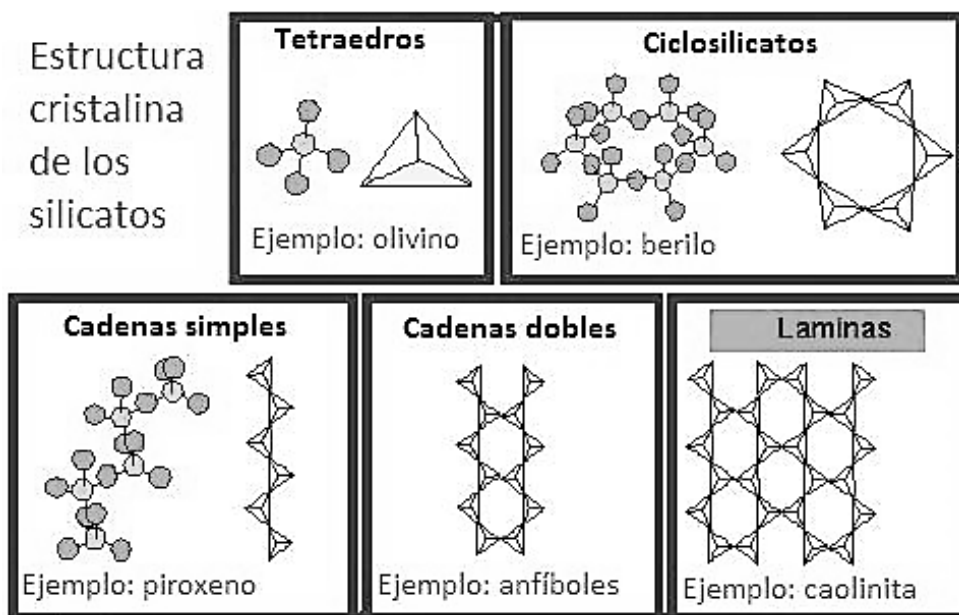
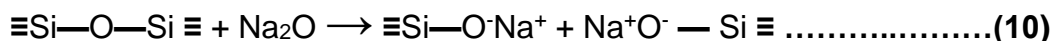


Figura 6 Esquema de los posibles ordenamientos de las cadenas de silicatos

La adición de óxidos metálicos a la red de sílice promueve discontinuidades en los diferentes tipos de cadenas, modificando las propiedades físicas y químicas de las escorias. La combinación de la sílice y los óxidos metálicos conlleva a una incorporación de oxígeno a la red, por lo que cada molécula de los modificadores de red rompe un enlace Si-O-Si.

La reacción 10 muestra la transformación de los tetraedros de sílice, así como la distribución de los enlaces en el silicato de sodio. La Figura 7 muestra el modelo estructural del silicato de sodio, en el que es posible observar la ruptura de las cadenas de silicatos.



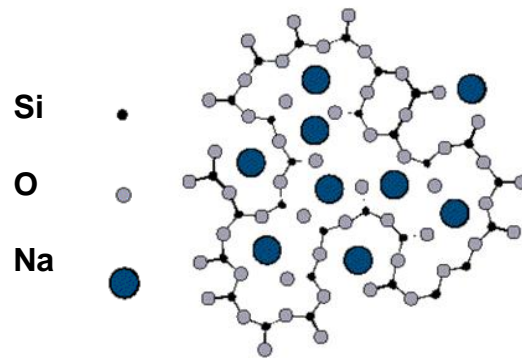
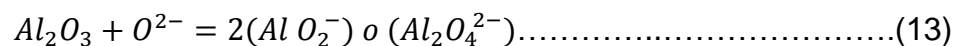
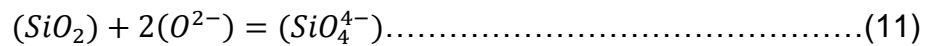


Figura 7 Estructura de la red de silicato de sodio (Na₂SiO₃)

III.3.2. Basicidad

En los sistemas de escorias, los óxidos básicos generan aniones O²⁻, mientras que un óxido ácido forma un complejo mediante la aceptación de uno o más aniones O²⁻. La aceptación de aniones O²⁻ en el óxido ácido SiO₂, se establece en la reacción 11. Por otra parte, la generación de aniones O²⁻ en óxidos básicos como CaO, MnO, Na₂O se ejemplifica en la reacción 12. Óxidos anfóteros tienen la cualidad de aceptar o donar aniones O²⁻ como se ejemplifica en las reacciones 13 y 14.



Las características químicas de una escoria pueden reflejarse de una forma más sencilla mediante los denominados índices de basicidad. No existe un criterio generalizado, ya que en función de las características del proceso se pueden adoptar diferentes definiciones. No obstante, la más aceptada es aquella en la que intervienen los porcentajes de óxido de calcio y silicio en la escoria:

$$I_B(I) = \frac{\%CaO}{\%SiO_2} \dots\dots\dots(15)$$

Si se estudian los procesos de defosforación, podría interesar un índice de basicidad distinto, por ejemplo:

$$I_B(I) = \frac{\%CaO - 4(P_2O_5)}{\%SiO_2} \dots\dots\dots(16)$$

III.3.3. Viscosidad

La viscosidad es una propiedad importante en las escorias, la cual tiene una influencia directa en cinética de las reacciones entre la escoria y el metal en los diversos procesos de fusión y refinación de metales. Por lo tanto, es un parámetro clave usado en varias técnicas de modelado, con el propósito de mejorar el entendimiento, optimización y control de los procesos metalúrgicos.

En general, la viscosidad de las escorias es una función de la composición, temperatura y de las fases sólidas suspendidas. Para describir la relación entre temperatura y composición se han propuesto múltiples modelos para estimar la viscosidad de sistemas de óxidos.

Las ecuaciones 17 y 18 son de tipo Arrhenius y Weymann, las cuales son utilizadas típicamente en la determinación de los cambios de la viscosidad de escorias al variar la composición y temperatura

$$\eta = A \cdot \exp\left(\frac{B}{T}\right) \dots \dots \dots (17)$$

$$\eta = A \cdot T \cdot \exp\left(\frac{B}{T}\right) \dots \dots \dots (18)$$

donde η es la viscosidad, T es la temperatura, A y B son constantes que dependen de la composición.

El programa de computo FactSage es un sistema de bases de datos termodinámicos integrado, en el cual, es posible realizar cálculos de viscosidad mediante el modelo cuasiquímico modificado para sistemas simples de escorias líquidas, en el que se realiza el ajuste de algunos parámetros del modelo mediante datos experimentales para los óxidos Al₂O₃-B₂O₃-CaO-FeO-Fe₂O₃-K₂O-MgO-MnO-Na₂O-NiO-PbO-SiO₂-TiO₂-Ti₂O₃-ZnO-F.

En el estudio de la viscosidad de suspensiones donde se tiene una mezcla de líquido + sólido se han desarrollado diversos modelos empíricos y semiempíricos. Las ecuaciones 19 y 20 fueron desarrolladas por Einstein y Roscoe respectivamente, en las que se relaciona la viscosidad de los sistemas de escorias parcialmente cristalizadas n_R con la cantidad de sólidos que las componen.

$$n_R = \frac{n_s}{n_L} = 1 + 2.5\phi_S \dots \dots \dots (19)$$

$$n_R = (1 - R\phi_S)^{-n} \dots \dots \dots (20)$$

Donde n_s , n_L son las viscosidades del compuesto acuoso y del líquido, mientras que ϕ_S es la fracción de sólidos en el líquido.

El modelo teórico desarrollado por Einstein establece la viscosidad relativa (n_R) mediante la relación entre la viscosidad de la suspensión (n_S) y el líquido remanente (n_L), a su vez, estableció esa relación en términos de la fracción volumétrica de sólidos (ϕ_S). La limitante de este modelo es que sólo es válido a $\phi_S \leq 0.05$.

El modelo de Roscoe ha sido validado experimentalmente a concentraciones de sólidos de hasta 30%vol en el que se establecen los valores constantes de R y n para cada sistema de escorias. La fracción volumétrica de los sólidos ϕ_S se expresa mediante las ecuaciones 21-23:

$$\phi_S = \frac{V_S}{V_S+V_L} \dots\dots\dots(21)$$

$$V_S = \sum_j V_j^{(s)} \frac{m_j^{(s)}}{M_S} \dots\dots\dots(22)$$

$$V_L = \sum_{i=1} V_i^{(L)} \frac{m_L^{(L)}}{m_L} \dots\dots\dots(23)$$

donde V_S y V_L son el volumen de los sólidos cristalizados y el líquido remanente; m , v y M son los pesos, volúmenes molares parciales y pesos moleculares del componente líquido i , o el componente sólido j .

III.4. Diagramas de fases

El estudio del procesamiento de materiales parte del conocimiento de las propiedades físicas y químicas de las distintas fases que se forman durante el procesamiento. Una vez que se conocen la microestructura y la relación con sus propiedades físicas y químicas, se recurre al uso de los diagramas de equilibrio, los cuales indican qué fases son estables para una temperatura y composición dadas, ya que dichos diagramas no son más que la representación gráfica de las condiciones termodinámicas de equilibrio de un sistema.

Para especificar por completo el estado de un sistema en equilibrio, es necesario precisar los valores de tres variables independientes, mismas que pueden controlarse externamente, las cuales son: temperatura, presión y composición. Si se considera que la presión permanece constante e igual a 1 atm, el diagrama de equilibrio indicará los cambios de fases debidos a la variación de la temperatura y la composición^[17].

Para el caso de una escoria siderúrgica, la propia definición refleja la dificultad de representar su composición química de una forma simplificada como función de dos óxidos mayoritarios (uno ácido y otro básico). El diagrama binario CaO - SiO₂ sería la representación termodinámica del comportamiento de una escoria pseudobinaria. Las temperaturas de las fases líquidas de las escorias metalúrgicas nada tienen que ver con las eutécticas del citado sistema binario. Por lo tanto, no es adecuado simular el comportamiento de una escoria mediante un sistema binario.

El estudio de las fases en equilibrio de una escoria se realiza a través de diagramas pseudoternarios de los principales componentes que la constituyen.

La optimización de todos los datos experimentales disponibles para el sistema **PbO-ZnO-Fe₂O₃-CaO-SiO₂** no es termodinámicamente consistente ^[30]. Para obtener una adecuada descripción del sistema, son necesarias mediciones experimentales.

En la determinación experimental de diagramas de fase a alta temperatura, la composición de las fases formadas sólo se mide directamente, por lo que es necesario seleccionar adecuadamente la técnica que se utilizará para determinar el diagrama, además de un análisis minucioso de las principales características de este sistema.

Existen diferentes técnicas experimentales que se han utilizado para medir las propiedades termodinámicas y su relación con los sistemas de escorias metalúrgicas a alta temperatura. Las técnicas usadas en los estudios de los diagramas de fases pueden dividirse en métodos dinámicos como Análisis Termogravimétrico (TGA) o Análisis Térmico Diferencial (DTA), o métodos estáticos como Difracción de Rayos X, métodos Electroquímicos o Equilibrio-Temple-Análisis.

La determinación de la técnica a utilizar depende del sistema a estudiar. La principal técnica utilizada para determinar diagramas de fase en líquidos de alta viscosidad como lo son las escorias base silicio, es Equilibrio-Temple-Análisis.

III.4.1. Selección de la sección del diagrama pseudoternario

Las secciones pseudoternarias son usadas en sistemas multicomponentes en el intervalo de composición de interés, de modo que las temperaturas de liquidus pueden ser descritas únicamente como una función de la composición [3].

Si todas las fases cristalinas tienen composiciones en el plano de selección, estas secciones pueden considerarse sistemas ternarios. Un ejemplo de un sistema ternario válido es cuando la regla de la palanca se puede aplicar para determinar las proporciones de las fases presentes a cualquier temperatura. La trayectoria de cristalización de cualquier líquido, por tanto, puede ser trazada. Si se forman compuestos que no tienen la misma estequiometría, como elementos externos, entonces, esta parte del sistema no obedece la regla de la palanca en sistemas ternarios. La escoria del horno de soplo de plomo está constituida por el sistema multicomponente **PbO-ZnO-Fe₂O₃-CaO-SiO₂**, el cual está representado por el diagrama pseudocuaternario ilustrado en la Figura 8.

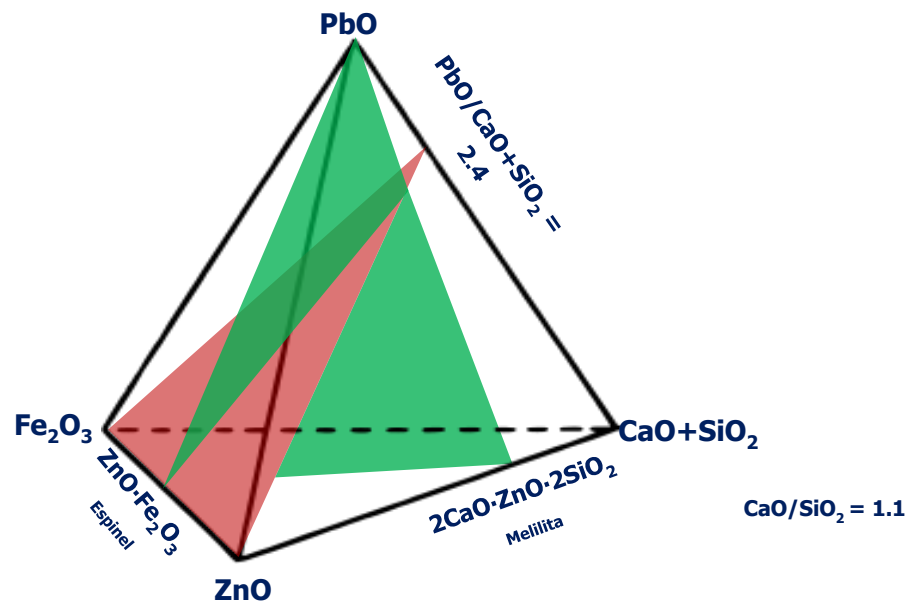


Figura 8 Diagrama pseudocuaternario del sistema [Fe₂O₃], [ZnO], [PbO] y [CaO+SiO₂] a una razón CaO/SiO₂ de 1.1

III.5. Determinación de la línea de liquidus mediante el método de temple

La aplicación de la técnica de temple y caracterización para determinar la línea de liquidus en un sistema multicomponente es válida sólo cuando se cumple la regla de la palanca. La técnica de temple permite analizar indirectamente las fases que se encuentran en equilibrio a alta temperatura, ya que la composición de las fases en equilibrio a alta temperatura, se mantiene al enfriar el sistema a temperatura ambiente

Las figuras 9 y 10 muestran la evolución microestructural en la aplicación del método de temple para sistemas binarios y ternarios respectivamente. En estas figuras puede notarse que a la composición “z” y temperatura “T₁”, las fases en equilibrio son: granos de un sólido en una matriz líquida, las fases en equilibrio posteriores al temple son los mismos granos del sólido en una matriz sólida que tiene la misma composición del líquido de alta temperatura.

La composición de la matriz sólida corresponde con la del líquido a la temperatura que se llevó a cabo el temple. El resultado de la caracterización permite determinar la composición de los puntos “y”. La distribución de esos puntos en el sistema de óxidos Fe₂O₃-ZnO-[PbO+CaO+SiO₂] establecerá las isothermas del diagrama pseudoternario.

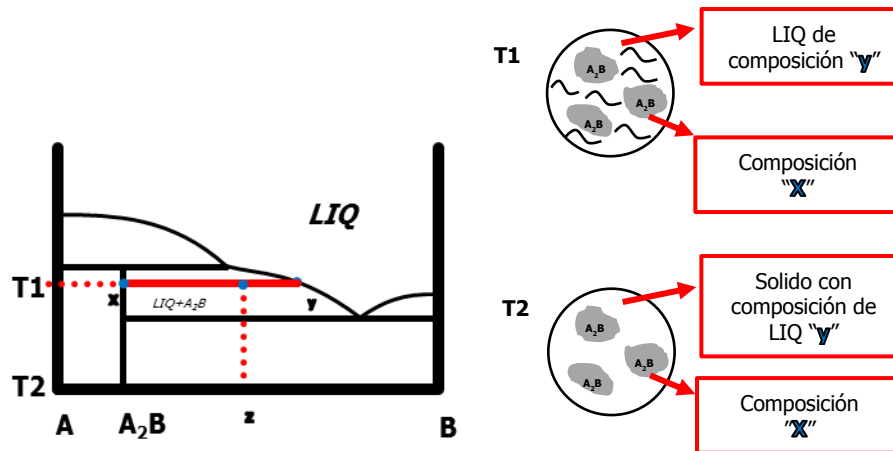


Figura 9 Método para determinar la línea de liquidus mediante temple en sistemas binarios

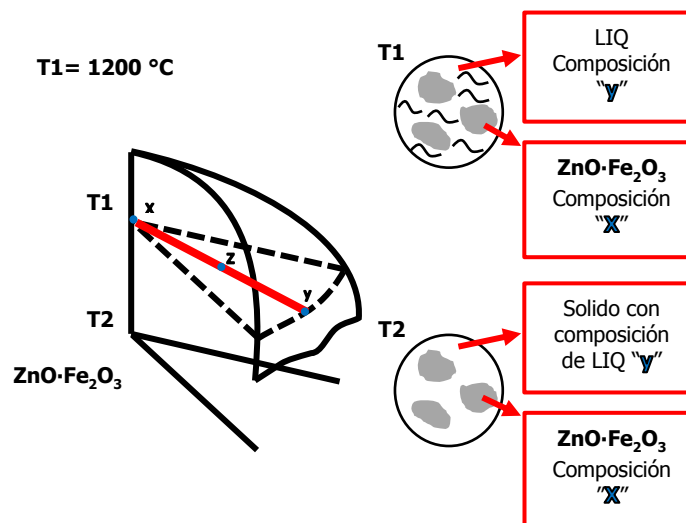


Figura 10 Método para determinar la línea de liquidus mediante temple en sistemas ternarios

El conocimiento de la relación de las fases formadas en la escoria es de gran importancia en los procesos de extracción y refinación de metales. Los diagramas de fases son la representación gráfica del equilibrio, en los cuales es posible conocer los parámetros de proceso para la adecuada formación de la escoria. La metodología recomendada para formar diagramas de fases en sistemas de escorias a partir de experimentos es la de equilibrio y temple. Esta metodología es apropiada para sistemas en los cuales las transformaciones de fases son lentas, como las escorias base SiO_2 .

La técnica de equilibrio y temple puede ser explicada mediante la Figura 11. Considerando un sistema ternario A-B-C con $A_{(s)}$, $B_{(s)}$, $C_{(s)}$ y $A_2C_{(s)}$ como los campos de fase primaria. Las líneas continuas representan la frontera de las regiones de fase primaria, y las discontinuas las líneas isoterma a las temperaturas T_1 y T_2 . Ejemplificando un sistema con una composición M calentado a T_1 , a temperaturas inferiores a la superficie de liquidus, las fases estables son granos de A_2C y líquido con composición "x". Si ese sistema se lleva al equilibrio a temperatura T_2 , las fases estables serán un líquido con composición "y" y los sólidos A_2C y C. El temple de la escoria a la temperatura T_2 formaría una matriz sólida con composición "y" y los sólidos A_2C y C.

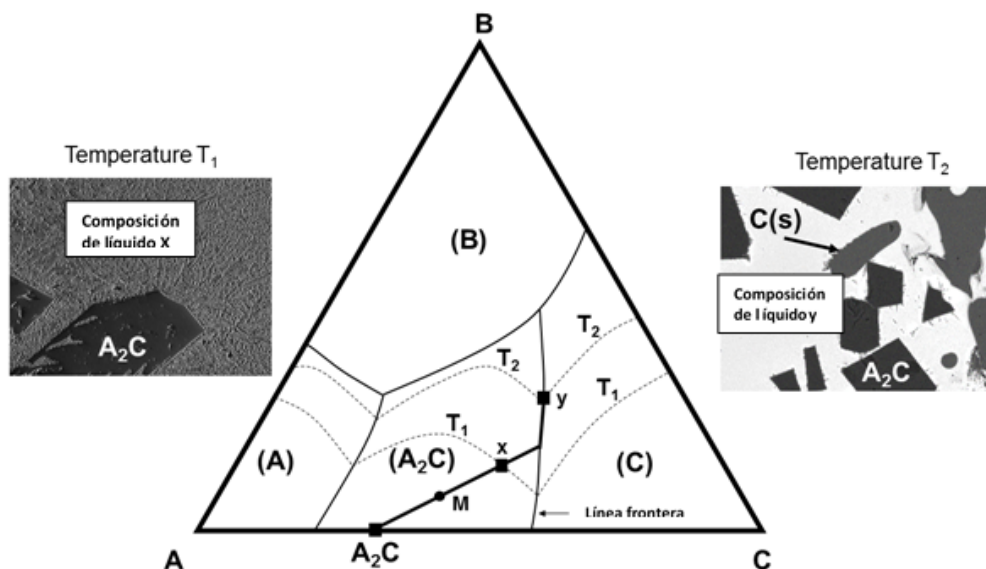


Figura 11 Ilustración de la técnica de equilibrio y temple

III.6. Estado del arte

El desempeño de las escorias determina la eficiencia y productividad en los procesos pirometalúrgicos. La escoria en el horno de soplo mayoritariamente está formada por el sistema PbO-ZnO-Fe₂O₃-CaO-SiO₂.

El estudio de las escorias del horno de soplo comienza en el análisis de la materia prima utilizada. O'Keefe y col.^[7] determinaron que el óxido de plomo y los silicatos de plomo se presentan como fases principales, además de compuestos de hierro, zinc, calcio y sílice.

Knoepke y col.^[8] establecieron que la eficiencia de la producción de plomo es función de la agrupación del mineral (peletizado).

La formación de los compuestos óxido de plomo y sílice ha sido estudiada por Smart y Glasser^[9] quienes establecieron relaciones entre PbO y SiO₂ de 4:1, 3:1, 2:1, 1:1, 5:8. Sin embargo, la formación de fases de óxido de plomo y sílice puede en presencia de calcio ser reportada como Pb₄SiO₆, PbSiO₃, Pb₂SiO₄^[9, 10].

Calvo y Ballester^[11] estudiaron el sistema SiO₂-FeO-CaO-ZnO-S-Pb y determinaron que las principales fases formadas son espinel (Zn, Fe₃O_{4+z}), zincita (Zn_uFe_{1-u}O) y melilita (Pb_v,Ca_{2-v},Zn_w,Fe_{1-w},Si₂O₇). La caracterización microestructural de la fase espinel franklinita (ZnFeO₄) muestra una estructura octaédrica.

Jak y colabs.^[2-4] realizaron estudios experimentales del sistema PbO-ZnO-"Fe₂O₃"-(CaO+SiO₂) a diferentes condiciones de basicidad y cantidad de plomo, PbO/(CaO+SiO₂), en los que se determinaron las secciones del diagrama pseudoternario en el rango de trabajo industrial de Cockle Creek y Mt. Isa Mines. Las principales fases encontradas son la zinc ferrita (Zn_xFe_{3-y}O_{4+z}), zincita (Zn_uFe_{1-u}O), melilita (Pb_v,Ca_{2-v},Zn_w,Fe_{1-w},Si₂O₇), magnetoplumbita (PbFe₁₀O₁₆), hematita (Fe₂O₃) y wolastonita (CaSiO₃).

Jak y col. [3] determinaron que los tiempos en los que se alcanza el equilibrio varían entre 1 y 20 horas, dependiendo de la composición y temperatura del temple para el mismo sistema de escorias PbO-ZnO-“Fe₂O₃”-(CaO+SiO₂), por otra parte, Pérez y col. [31] equilibraron el sistema PbO-ZnO-Fe₂O₃-CaO-SiO₂ en aire a cuatro horas a 1300 °C y posteriormente disminuyeron a distintas temperaturas para efectuar el temple.

López y col.^[12] determinaron la línea de liquidus en la alta región Bi₂O₃ en el sistema binario TiO₂-Bi₂O₃ mediante la técnica de temple y microanálisis EDS. Para la aplicación de la técnica de temple en diagramas ternarios, es necesario que se pueda cumplir la regla de la palanca en el sistema estudiado.

Caballero y col. [31] estudiaron los medios de enfriamiento más comunes empleados en el temple de aceros, concluyendo que además de utilizar agua, sales, aceites y metales fundidos, es indispensable adaptar las metodologías y procedimientos de temple a la condiciones del sistema o pieza a templar.

Jak y col. [30] determinaron mediante una simulación termodinámica que el efecto de la presión parcial de oxígeno en la temperatura de liquidus es importante a temperaturas superiores a 1300 °C.

IV. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En esta sección se describe la metodología y secuencia experimental que se desarrolla en este trabajo para la determinación de las fases a alta temperatura, así como la formación del diagrama de fases del sistema **PbO-ZnO-Fe₂O₃-SiO₂-CaO**, a partir de la fabricación, caracterización y evaluación de la escoria sintética del sistema de óxidos. La Figura 12 muestra el diagrama de flujo de la secuencia experimental de la formación del diagrama de fases.

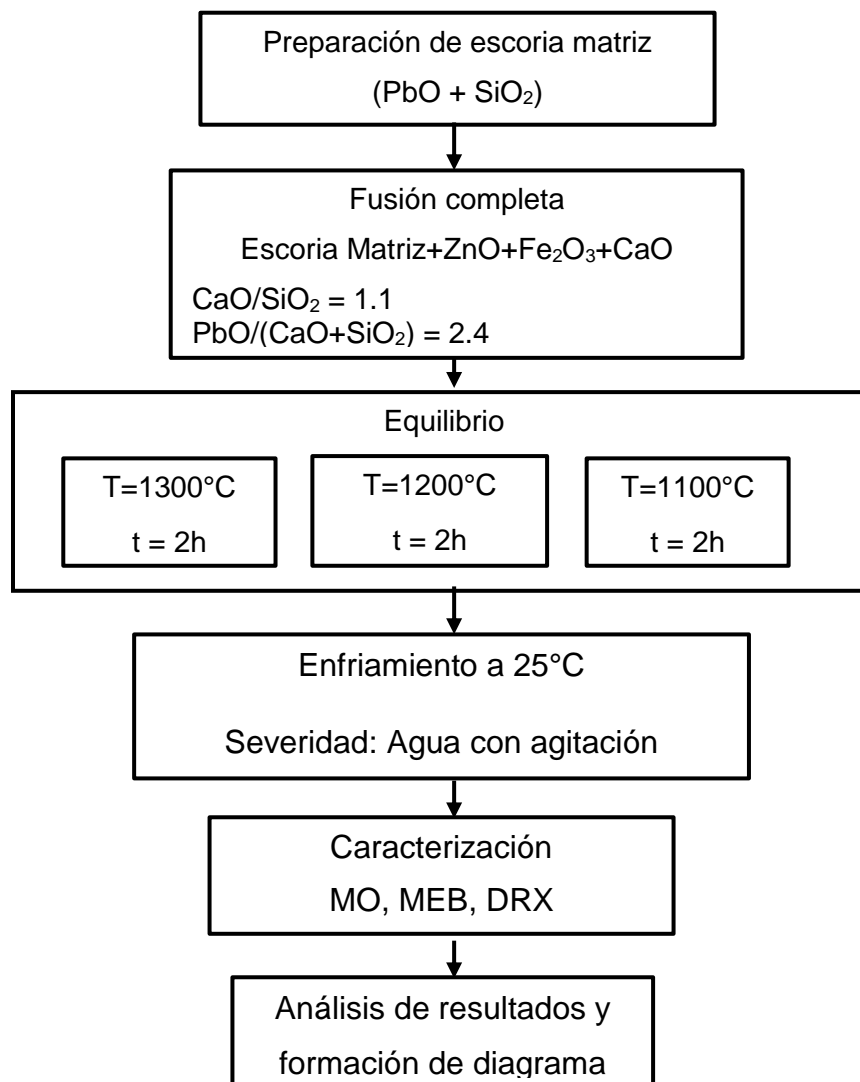


Figura 12 Diagrama de flujo de la secuencia experimental de la fusión secundaria

IV.1. Diseño de pruebas experimentales

La determinación de los parámetros constantes en la composición química se llevó a cabo mediante la recopilación de los datos de los análisis químicos elementales y por especies en la planta de Peñoles durante un año, y un análisis de la expectativa de la composición química futura de los remitentes de mineral.

El valor de basicidad establecido es de CaO/SiO₂ de 1.1 y el del parámetro de operación de PbO/(CaO+SiO₂) es de 2.4. La composición de los experimentos se determinó en base al intervalo de trabajo del horno de sople. El número de composiciones que se estudiarán en este trabajo son 24.

Las temperaturas de trabajo se establecieron en base a la temperatura mínima a la que solidifican las distintas fases en este sistema. Es por ello que el tratamiento térmico se realizará a 1300°C, 1200°C y 1100°C. Las 24 composiciones globales a tres diferentes temperaturas establecen un total de 72 experimentos. La Figura 13 muestra el diagrama pseudoternario Fe₂O₃-ZnO-[PbO+CaO+SiO₂] en donde se ubican las composiciones que serán estudiadas en este trabajo.

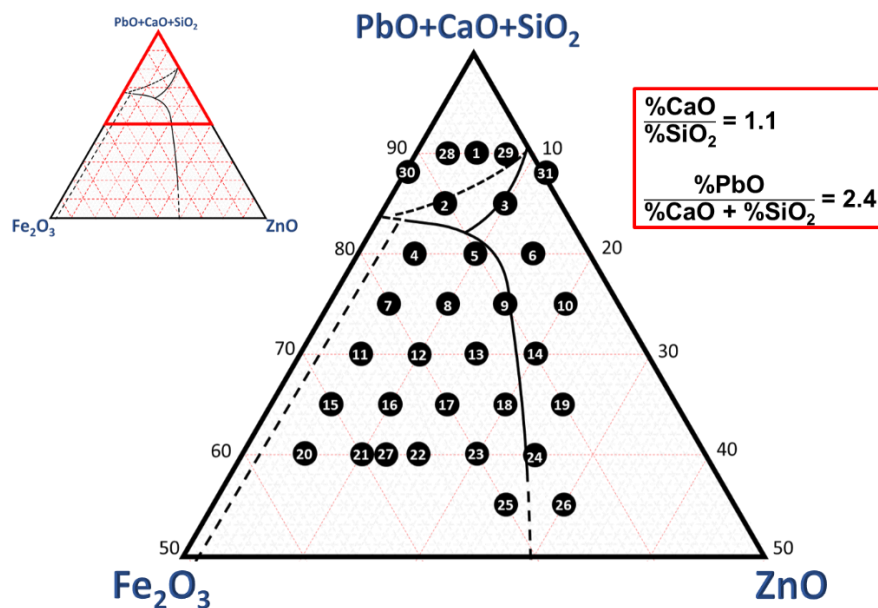


Figura 13 Parámetros experimentales constantes y distribución composicional.

IV.2. Determinación del diagrama de fases

Se prepararán escorias sintéticas del sistema $PbO-ZnO-Fe_2O_3-SiO_2-CaO$, se llevarán al equilibrio a las temperaturas de 1100°C, 1200°C y 1300°C y se enfriarán rápidamente en agua con hielo. La finalidad de este enfriamiento es retener las fases en equilibrio a altas temperaturas y así conocer la composición química de la fase matriz, ya que corresponde con la del líquido a la temperatura en que se realizó el tratamiento.

Los materiales utilizados para la determinación del diagrama de fase son PbO, SiO₂, ZnO, Fe₂O₃ y CaO químicamente puros y en polvo. El crisol a utilizar es de platino puro con 15 cm³ de capacidad.

Los equipos a utilizar en la experimentación son:

- a) Mufla de alta temperatura Carbolite
- b) Horno de tubo con atmósfera controlada LINDBERG/BLUE
- c) Difractómetro Bruker mod D8 Advance
- d) Microscopio Electrónico de Barrido JEOL JSM 6300 y JEOL JSM 6701F

IV.3. Secuencia experimental para la escoria matriz

El óxido de plomo es volátil a elevada temperatura, ya que su punto de fusión es aproximadamente 900°C. Para evitar pérdidas de óxido plomo durante la experimentación, es necesario formar una escoria que retenga el plomo dentro del sistema.

La escoria matriz que se formará es una combinación de PbO y SiO₂ con un punto de fusión que varía entre 747°C y 764 °C, ya que esas temperaturas corresponden con la formación de compuestos de fusión congruente de silicatos de plomo.

La formación de la escoria matriz consistió en homogeneizar los polvos de PbO y SiO₂, llevarlos al equilibrio a 1000 °C durante 1h en un crisol de platino. El producto resultante fue molido y triturado en un mortero de ágata. La rampa de calentamiento para la formación de la escoria matriz y las pruebas de equilibrio se muestran en la Figura 14.

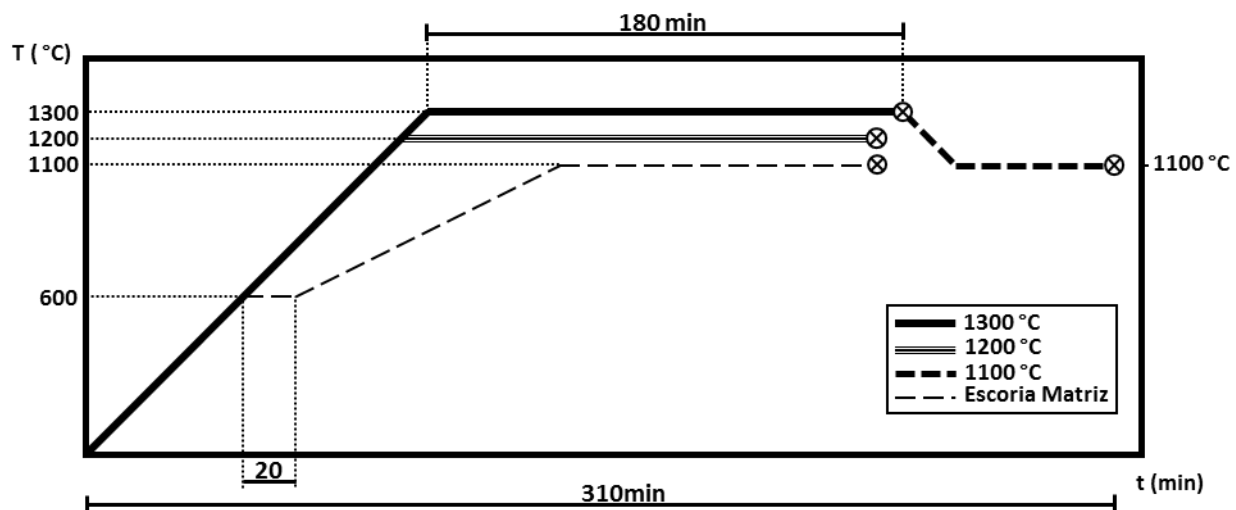


Figura 14 Rampa de calentamiento para la formación de la escoria matriz y las pruebas de equilibrio

IV.1. Secuencia experimental para la fusión secundaria (PbO-ZnO-Fe₂O₃-CaO-SiO₂)

La fusión de la escoria completa (escoria matriz y los óxidos ZnO, Fe₂O₃ y CaO) se efectúa a las temperaturas de 1300°C, 1200°C y 1100 °C. La composición química global se muestra en la Tabla 2. La fusión se realizó en un crisol de platino de 15 cm³ y se mantuvo a la temperatura seleccionada durante dos horas, posteriormente se aplicó un enfriamiento rápido en agua con hielo y agitación. El objetivo de este procedimiento es determinar la composición de líquido a elevada temperatura lo cual se logra caracterizando las fases resultantes del calentamiento y enfriamiento brusco de la escoria, mediante el microanálisis.

En principio, el análisis de la matriz debe corresponder, con la del líquido a la temperatura que se realizó el tratamiento. Para el análisis mediante MEB-EDS, se toma la sección transversal de la muestra resultante y se prepara mediante la técnica de metalografía estándar y se recubre con oro paladio para obtener conductividad y poder obtener una imagen en el MEB.

Tabla 2 Composición global de cada componente de la escoria (% masa).

No.	%CaO	%SiO ₂	%PbO	%Fe ₂ O ₃	%ZnO
1	13.866	12.605	63.529	5	5
2	13.095	11.905	60.000	10	5
3	13.095	11.905	60.000	5	10
4	12.325	11.204	56.471	15	5
5	12.325	11.204	56.471	10	10
6	12.325	11.204	56.471	5	15
7	11.555	10.504	52.941	20	5
8	11.555	10.504	52.941	15	10
9	11.555	10.504	52.941	10	15
10	11.555	10.504	52.941	5	20
11	10.784	9.804	49.412	25	5
12	10.784	9.804	49.412	20	10
13	10.784	9.804	49.412	15	15
14	10.784	9.804	49.412	10	20
15	10.014	9.104	45.882	30	5
16	10.014	9.104	45.882	25	10
17	10.014	9.104	45.882	20	15
18	10.014	9.104	45.882	15	20
19	10.014	9.104	45.882	10	25
20	9.244	8.403	42.353	35	5
21	9.244	8.403	42.353	30	10
22	9.244	8.403	42.353	25	15
23	9.244	8.403	42.353	20	20
24	9.244	8.403	42.353	15	25

V. RESULTADOS

Los resultados de las pruebas de equilibrio, temple y caracterización permitieron establecer las fases primarias y trayectorias de enfriamiento, determinar las líneas isotermas y líneas univariantes, formar el diagrama de fases pseudoternario de escorias del PbO-ZnO-Fe₂O₃-CaO-SiO₂ a una relación constante CaO/SiO₂=1.1 y Pb/(CaO+SiO₂)=2.4, así como al análisis de viscosidad a composiciones industriales.

V.1. Solidificación de Escorias Templadas

La Figura 15 muestra la micrografía obtenida al realizar el tratamiento a la escoria No. 20, con 35% de Fe₂O₃ y 5% de ZnO. La distribución microestructural de esta prueba muestra una clara heterogeneidad desde la superficie en contacto con el crisol hasta el núcleo de la muestra. Esta heterogeneidad es debido a la variación de la velocidad de enfriamiento desde la pared del crisol al núcleo de la muestra.

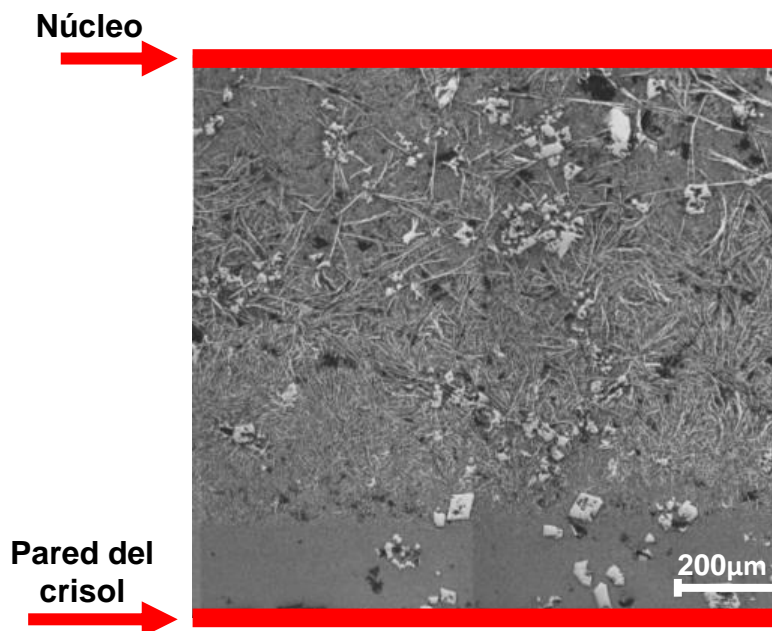


Figura 15 Distribución microestructural obtenida en la muestra No 20.

V.2. Fases

La caracterización y análisis de las escorias con cantidades bajas de PbO+SiO₂+CaO (PSC) a temperaturas superiores a 1100°C mediante microscopía electrónica de barrido (EDS) mostradas en la Figura 16 establecen que las principales fases cristalinas en equilibrio a composiciones inferiores a 70% PSC, siendo la ferrita de zinc (ZnFe₂O₃), zincita (ZnO) y la hardistonita (Ca₂ZnSi₂O₇).

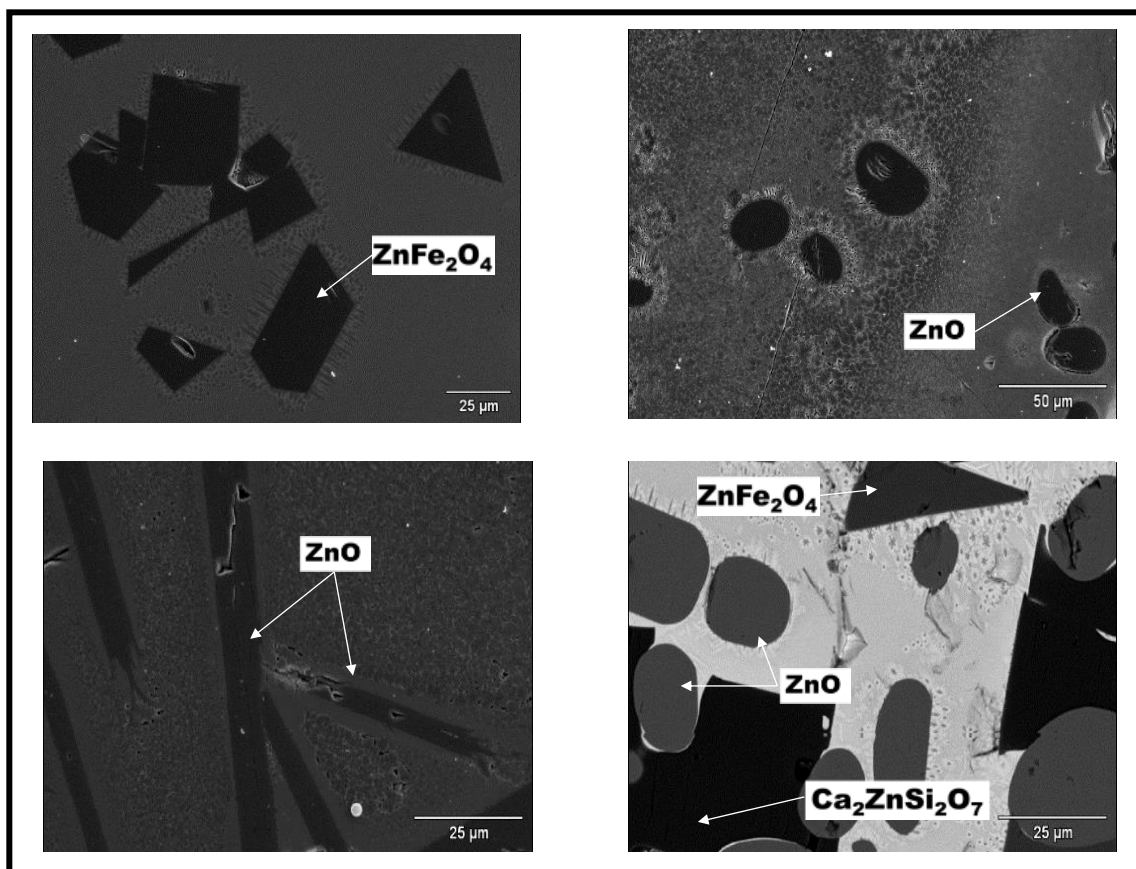


Figura 16 Principales fases cristalinas en equilibrio a alta temperatura

La Figuras 17 y 18 contienen el análisis químico en la matriz de las muestras No 21 y 22 en la zona cercana a la pared del crisol. La micrografía muestra que junto a la matriz se presentan cristales, que de acuerdo a la composición química de la Figura 18, corresponde con la ferrita de zinc o franklinita (ZnFe₂O₄). La Figura 19 muestra una imagen ampliada de esta zona.

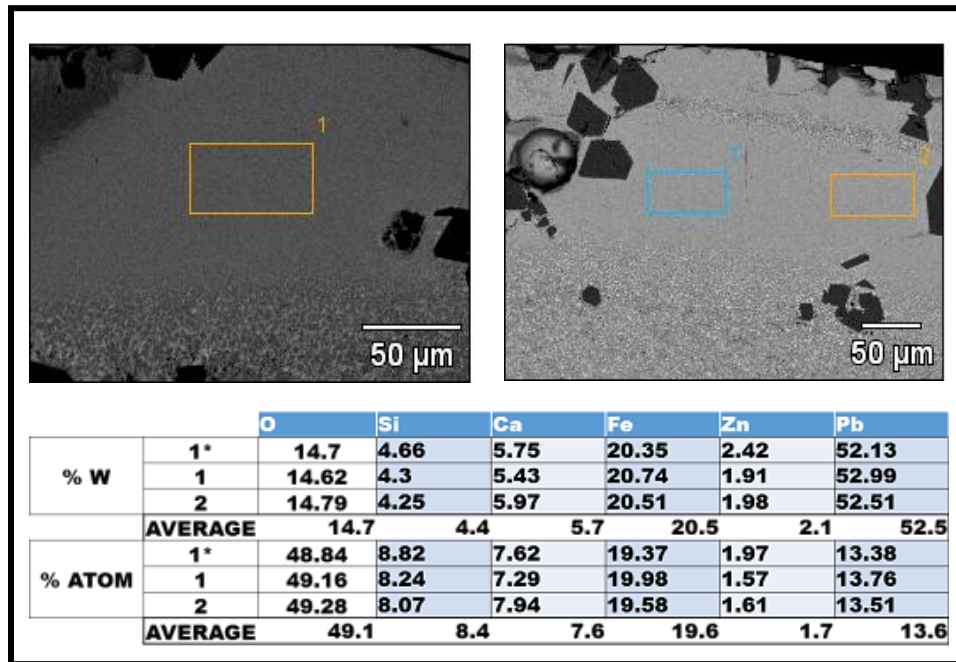


Figura 17 Análisis mediante MEB-EDS de la fase matriz de la muestra No 21.

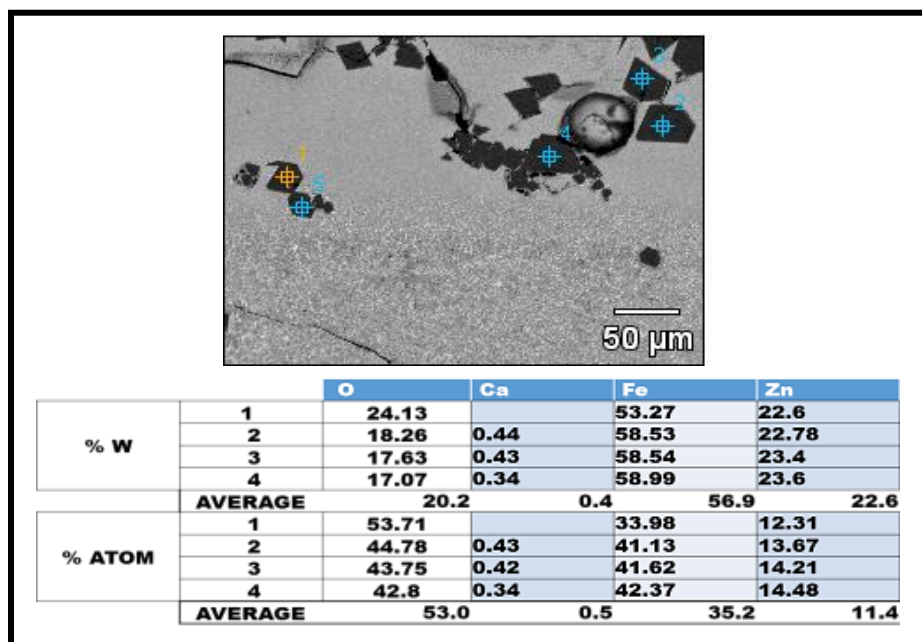


Figura 18 Análisis mediante MEB-EDS de los granos formados dentro de la matriz.

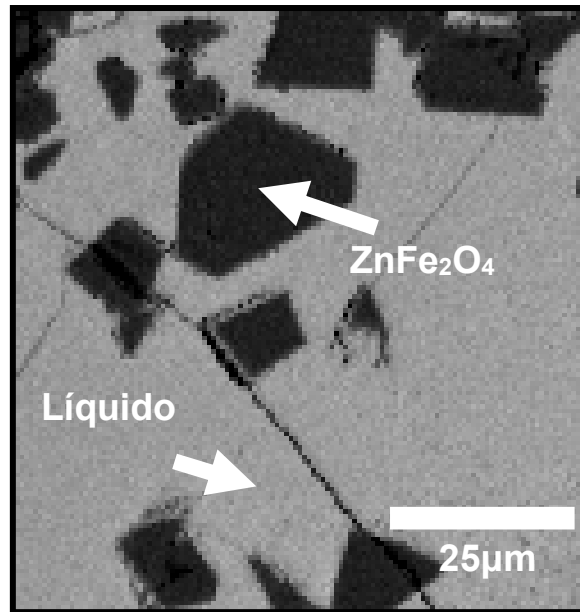


Figura 19 Reconstrucción mineralógica de los granos formados a la temperatura de equilibrio

A composiciones superiores a 70% PSC las fases principales en equilibrio están representadas por la formación de silicatos de plomo, calcio y zinc. La Figura 20 muestra las imágenes estereoscópicas de la prueba 30 templada a $1100^{\circ}C$, la composición de esta prueba presenta la mayor cantidad de ZnO en la serie de experimentos de la zona de silicatos.

En esta figura pueden observarse cristales formados en conjunto con un crecimiento dendrítico, así como propiedades físicas de la especie mineral formada como color marrón, lustre resinoso y estructura de largo alcance.

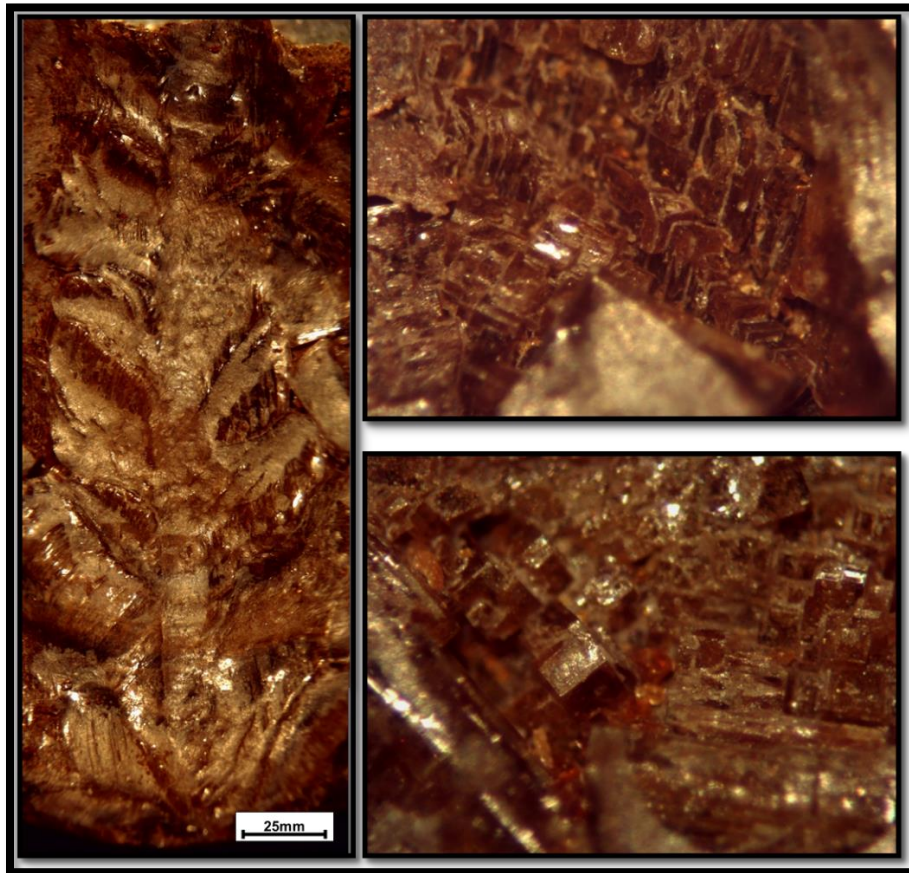


Figura 20 Cristales de silicato $(Ca,Zn,Pb)Si_xO_y$ en una dendrita. Prueba 30 templada a $1100^{\circ}C$ observada en el microscopio estereoscópico.

La fase cristalina observada con el microscopio estereoscópico fue caracterizada mediante MEB-EDS, en la cual se estableció la composición química del cristal, así como de la matriz que lo rodea.

En la Figura 21 puede observarse que la relación atómica entre Si y Ca es similar, por otra parte, es dos veces mayor que la cantidad de Zn. La relación atómica del microanálisis del cristal corresponde con la especie mineral hardistonita ($Ca_2ZnSi_2O_7$).

Las especies minerales de silicatos comúnmente pueden combinarse con óxidos metálicos, por lo que a pesar de contabilizar 1.03% at de plomo en el microanálisis, el cristal puede ser considerado como **hardistonita**. Por otra parte, se identificó que la especie mineral que la matriz que rodea a la hardistonita está compuesta por silicato de plomo (Pb_5SiO_7).

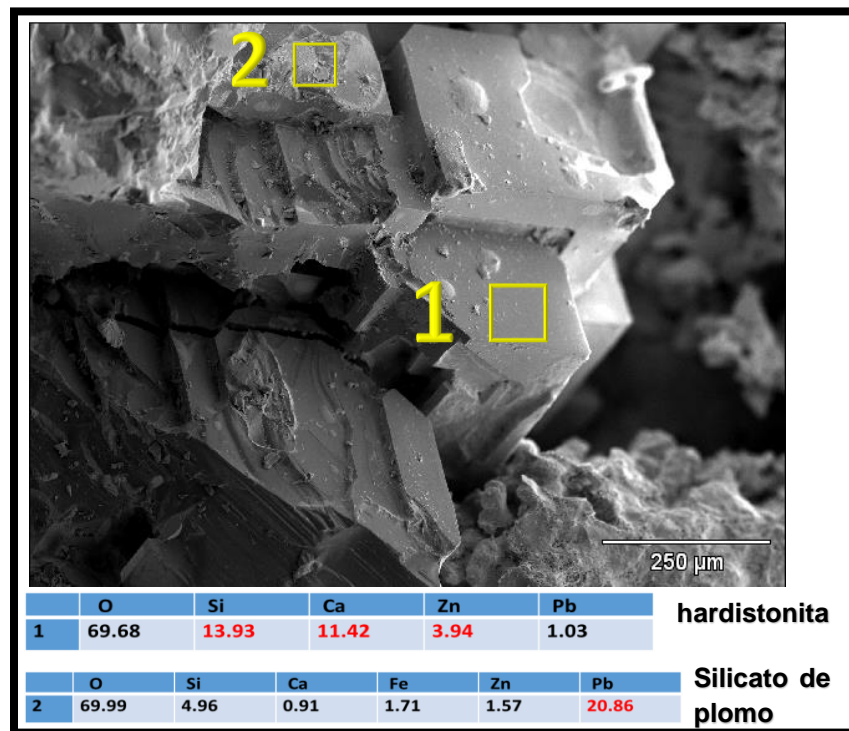


Figura 21. Microanálisis de cristal de hardistonita ($Ca_2ZnSi_2O_7$) y la matriz de silicato de plomo (Pb_5SiO_7)

La Figura 22 muestra las fases silicato de calcio y plomo ($Ca_{3-x}Pb_xSi_2O_7$) y magnetoplumbita ($PbFe_{10}O_{16}$), las cuales son resultado de las pruebas de equilibrio 1 y 15 a 1100 °C. Las condiciones necesarias para estabilizar estas fases son una cantidad superior a 80% PSC baja cantidad de Zn.

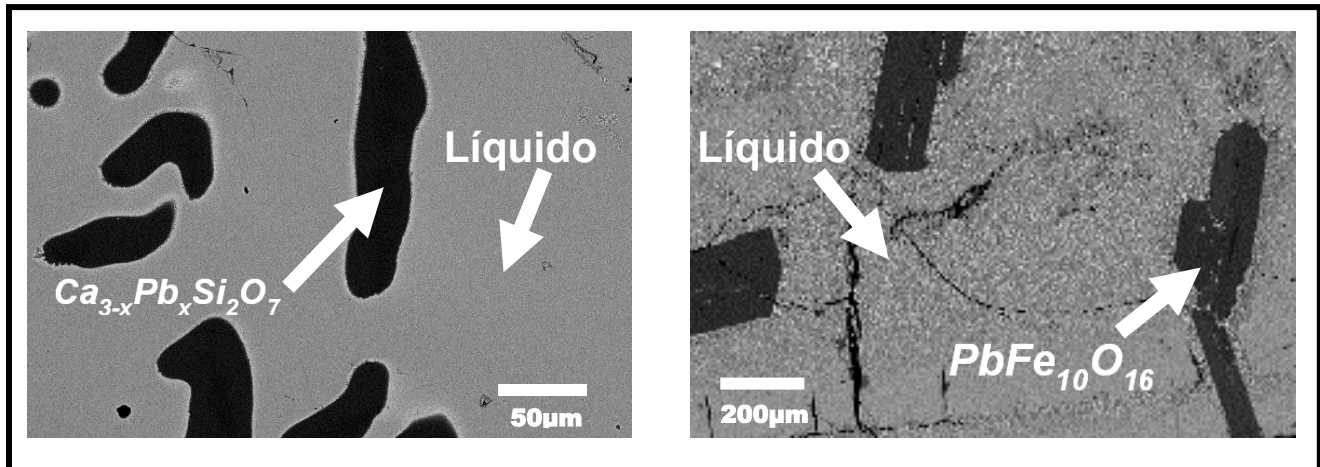


Figura 22 Microanálisis de las pruebas de equilibrio 1 y 15 templadas a 1100 °C.
a) Silicato de calcio y plomo ($\text{Ca}_{3-x}\text{Pb}_x\text{Si}_2\text{O}_7$). b) Magnetoplumbita ($\text{PbFe}_{10}\text{O}_{16}$)

La reconstrucción mineralógica de las pruebas de equilibrio fue realizada a partir de los resultados de microanálisis mediante MEB-EDS, sin embargo, la composición química de la matriz que rodea las fases primarias aporta información relevante en el estudio de las fases en equilibrio a alta temperatura (cuando es estable el líquido).

La Tabla 3 muestra los resultados de la caracterización mediante MEB-EDS de las pruebas de equilibrio y temple de las escorias del sistema pseudoternario "PbO-ZnO-Fe₂O₃-CaO-SiO₂", a una relación de basicidad $\text{CaO/SiO}_2 = 1.1$ y $\text{PbO}/(\text{CaO}+\text{SiO}_2) = 2.4$. En ella es posible observar las distintas fases primarias, y subsecuentes a la solidificación, así como la composición en % masa de los componentes que forman al líquido. En esta tabla las siglas empleadas para identificar las fases son:

L = Líquido

CSP = $\text{Ca}_{3-x}\text{Pb}_x\text{Si}_2\text{O}_7$

S = ZnFe_2O_4

Z = ZnO

M = $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$

MP = $\text{PbFe}_{10}\text{O}_{16}$

Tabla 3 Resultados experimentales de la caracterización mediante MEB-EDS de las escorias templadas

Muestra	Temperatura (°C)	Fases en equilibrio				Nombre	Composición (%masa)						
							Fe ₂ O ₃	ZnO	PbO	CaO	SiO ₂	PCS	
1	1100	L	+		Ca _{3-x} Pb _x Si ₂ O ₇	L	6.27	5.97	72.02	5.81	9.93	87.75	
						CSP	0.00	0.00	44.48	33.34	22.18		
1	1200	L	+		Ca _{3-x} Pb _x Si ₂ O ₇	L	5.91	5.85	71.58	6.04	10.61	88.24	
						CSP	0.00	0.00	43.63	34.56	21.81		
10	1050	L	+	ZnO	+	Ca ₂ ZnSi ₂ O ₇	L	7.15	9.01	73.75	2.73	7.36	83.85
							Z	0.00	100.00	0.00	0.00	0.00	
							M	0.00	20.50	5.40	44.29	29.81	
10	1100	L	+	ZnO	+	Ca ₂ ZnSi ₂ O ₇	L	7.01	8.94	76.35	3.01	4.70	84.06
							Z	0.00	100.00	0.00	0.00	0.00	
							M	0.00	19.34	5.04	45.66	29.96	
10	1130	L	+		ZnO	L	6.16	11.45	70.71	4.50	7.18	82.39	
						Z	0.00	100.00	0.00	0.00	0.00		
10	1170	L	+		ZnO	L	5.45	13.02	64.82	7.39	9.31	81.53	
						Z	0.00	100.00	0.00	0.00	0.00		
10	1200	L	+		ZnO	L	10.91	4.11	40.55	8.37	36.06	84.98	
						Z	0.00	100.00	0.00	0.00	0.00		
10	1300	L	+		ZnO	L	5.45	14.19	64.35	7.56	8.45	80.36	
						Z	0.00	100.00	0.00	0.00	0.00		
11	1200	L	+		ZnFe ₂ O ₄	L	24.32	3.17	58.20	6.30	8.01	72.51	
						S	69.01	30.99	0.00	0.00	0.00		
12	1200	L	+		ZnFe ₂ O ₄	L	13.43	7.71	63.59	4.57	10.70	78.86	
						S	68.54	31.46	0.00	0.00	0.00		
13	1200	L	+		ZnFe ₂ O ₄	L	13.03	11.65	59.57	6.86	8.90	75.32	
						S	67.42	32.34	0.00	0.25	0.00		
14	1200	L				L	9.71	16.55	58.86	6.13	8.75	73.74	

Determinación de las fases en equilibrio del sistema PbO-ZnO-Fe₂O₃-CaO-SiO₂ a alta temperatura

Tabla 3 Continuación. Resultados experimentales de la caracterización mediante MEB-EDS de las escorias templadas

Muestra	Temperatura (°C)	Fases en equilibrio	Nombre	Composición (%masa)						
				Fe ₂ O ₃	ZnO	PbO	CaO	SiO ₂	PCS	
15	1100	L +	ZnFe ₂ O ₄ + PbFe ₁₀ O ₁₆	L	24.14	1.41	56.69	8.59	9.16	74.45
				S	71.22	28.16	0.00	0.62	0.00	
				MP	75.22	0.87	23.49	0.42	0.00	
15	1200	L	+ ZnFe ₂ O ₄	L	24.83	1.25	58.40	6.76	8.76	73.92
				S	71.93	27.48	0.00	0.59	0.00	
15	1300	L	+ ZnFe ₂ O ₄	L	29.76	5.18	47.95	8.00	9.10	65.05
				S	73.58	25.99	0.00	0.44	0.00	
16	1100	L	+ ZnFe ₂ O ₄	L	15.04	3.32	66.27	7.28	8.09	81.64
				S	67.11	32.89	0.00	0.00	0.00	
16	1200	L	+ ZnFe ₂ O ₄	L	17.76	5.30	60.79	7.18	8.97	76.94
				S	68.01	31.99	0.00	0.00	0.00	
16	1300	L	+ ZnFe ₂ O ₄	L	20.10	8.43	54.64	7.33	9.51	71.47
				S	69.53	29.95	0.00	0.52	0.00	
17	1200	L	+ ZnFe ₂ O ₄	L	13.33	11.21	55.25	8.09	12.11	75.45
				S	67.03	32.97	0.00	0.00	0.00	
17	1300	L	+ ZnFe ₂ O ₄	L	12.22	14.68	51.82	9.04	12.24	73.10
				S	67.97	32.03	0.00	0.00	0.00	
18	1200	L	+ ZnFe ₂ O ₄	L	11.60	17.14	51.98	8.91	10.37	71.26
				S	73.80	25.68	0.00	0.52	0.00	
18	1300	L	L	L	15.13	20.81	45.39	8.29	10.38	64.06
19	1200	L	+ ZnO	L	14.62	11.84	59.93	5.24	8.37	73.53
				Z	0.00	100.00	0.00	0.00	0.00	
19	1300	L	+ ZnO	L	9.66	20.16	50.24	8.56	11.38	70.18
				Z	0.00	100.00	0.00	0.00	0.00	
20	1100	L	+ ZnFe ₂ O ₄	L	21.31	0.00	58.74	9.04	10.91	78.69
				S	71.32	28.26	0.00	0.42	0.00	

Tabla 3 Continuación. Resultados experimentales de la caracterización mediante MEB-EDS de las escorias templadas

Muestra	Temperatura (°C)	Fases en equilibrio		Nombre	Composición (%masa)										
					Fe ₂ O ₃	ZnO	PbO	CaO	SiO ₂	PCS					
20	1200	L	+	ZnFe ₂ O ₄	L	27.70	2.47	53.40	7.54	8.89	69.84				
					S	73.03	26.97	0.00	0.00	0.00					
20	1300	L	+	ZnFe ₂ O ₄	L	33.58	4.49	46.55	6.46	8.91	61.93				
					S	75.55	23.99	0.00	0.47	0.00					
21	1100	L	+	ZnFe ₂ O ₄	L	17.33	2.49	60.89	8.39	10.91	80.19				
					S	68.20	31.24	0.00	0.56	0.00					
21	1200	L	+	ZnFe ₂ O ₄	L	17.01	4.04	60.94	8.60	9.42	78.95				
					S	68.34	31.26	0.00	0.40	0.00					
21	1300	L	+	ZnFe ₂ O ₄	L	27.44	7.94	48.76	6.62	9.24	64.62				
					S	70.03	29.97	0.00	0.00	0.00					
22	1100	L	+	ZnFe ₂ O ₄	+	Ca ₂ ZnSi ₂ O ₇	L	10.92	6.31	73.91	3.40	5.46	82.77		
							S	66.61	33.39	0.00	0.00	0.00			
							M	2.59	24.05	4.08	33.24	36.04			
22	1200	L	+	ZnFe ₂ O ₄	L	17.10	8.20	58.80	8.19	7.71	74.70				
					S	68.50	30.97	0.00	0.53	0.00					
22	1300	L	+	ZnFe ₂ O ₄	L	20.62	14.81	46.77	7.82	9.98	64.57				
					S	68.31	31.69	0.00	0.00	0.00					
23	1100	L	+	ZnFe ₂ O ₄	+	ZnO	+	Ca ₂ ZnSi ₂ O ₇	L	9.30	9.66	72.93	3.55	4.56	81.04
									S	65.41	34.59	0.00	0.00	0.00	
									Z	0.00	100.00	0.00	0.00	0.00	
									M	0.00	28.37	0.00	34.31	37.32	
23	1200	L	+	ZnFe ₂ O ₄	+	Ca ₂ ZnSi ₂ O ₇	L	11.32	18.31	52.31	7.98	10.07	70.37		
							S	67.42	32.34	0.00	0.25	0.00			
							M	0.00	43.35	0.00	32.15	24.50			

Tabla 3 Continuación. Resultados experimentales de la caracterización mediante MEB-EDS de las escorias templadas

Muestra	Temperatura (°C)	Fases en equilibrio		Nombre	Composición (%masa)						
					Fe ₂ O ₃	ZnO	PbO	CaO	SiO ₂	PCS	
23	1300	L	+	ZnFe ₂ O ₄	L	18.46	18.90	45.87	7.84	8.92	62.63
					S	65.02	34.98	0.00	0.00	0.00	
24	1100	L	+	ZnFe ₂ O ₄ + ZnO + Ca ₂ ZnSi ₂ O ₇	L	9.39	9.28	72.80	2.79	5.74	81.34
					Z	0.00	100.00	0.00	0.00	0.00	
					S	64.80	35.20	0.00	0.00	0.00	
					M	0.00	28.10	0.00	34.19	37.71	
24	1200	L	+	ZnO	L	12.73	17.12	52.93	7.51	9.70	70.15
					Z	0.00	100.00	0.00	0.00	0.00	
					S	68.06	31.94	0.00	0.00	0.00	
24	1300	L	+	ZnFe ₂ O ₄	L	15.19	22.27	46.20	7.46	8.89	62.54
					S	7.26	92.74	0.00	0.00	0.00	
25	1300	L	+	ZnFe ₂ O ₄	L	17.72	24.67	44.31	5.67	7.63	57.60
					S	64.24	35.76	0.00	0.00	0.00	
26	1300	L	+	ZnO	L	9.17	13.42	59.46	7.67	10.28	77.41
					Z	0.00	100.00	0.00	0.00	0.00	
27	1100	L	+	ZnFe ₂ O ₄	L	14.90	3.29	67.96	5.86	7.99	81.80
					S	64.93	35.07	0.00	0.00	0.00	
27	1200	L	+	ZnFe ₂ O ₄	L	14.22	7.26	60.34	8.12	10.06	78.52
					S	66.84	33.16	0.00	0.00	0.00	
28	1100	L	+	Ca _{3-x} Pb _x Si ₂ O ₇	L	8.33	3.71	72.54	5.56	9.86	87.96
					CSP	0.00	0.00	82.99	11.58	5.43	
28	1200	L	+	Ca _{3-x} Pb _x Si ₂ O ₇	L	7.89	2.85	68.63	8.53	12.09	89.26
					CSP	0.00	0.00	43.23	34.72	22.05	
29	1100	L	+	Ca _{3-x} Pb _x Si ₂ O ₇	L	2.55	2.66	76.20	7.16	11.43	94.79
					CSP	0.00	0.00	43.32	33.99	22.69	

Tabla 3 Continuación. Resultados experimentales de la caracterización mediante MEB-EDS de las escorias templadas

Muestra	Temperatura (°C)	Fases en equilibrio		Nombre	Composición (%masa)						
					Fe ₂ O ₃	ZnO	PbO	CaO	SiO ₂	PCS	
29	1200	L	+	Ca _{3-x} Pb _x Si ₂ O ₇	L	2.52	8.58	68.93	7.91	12.06	88.90
					CSP	0.00	0.00	43.03	34.58	22.39	
29	1300		L		L	5.07	6.64	63.54	11.40	13.35	88.29
30	1100	L	+	Ca _{3-x} Pb _x Si ₂ O ₇	L	13.60	0.00	70.58	6.27	9.56	86.40
					CSP	0.00	0.00	43.32	33.99	22.69	
31	1100	L	+	ZnO	L	0.00	9.60	83.39	2.17	4.84	90.40
					Z	0.00	93.64	6.36	0.00	0.00	

V.2.1. Difracción de Rayos X

La caracterización de las pruebas de equilibrio y temple se realizó mediante Difracción de Rayos X en donde se establecieron las especies cristalinas formadas en las escorias a diferentes composiciones y temperaturas de temple. En la Figura 23 se establece que las fases presentes a 1100°C zincita (ZnO), espinel (ZnFe₂O₄) y hardistonita (Ca₂ZnSi₂O₇) de la muestra 24 corresponden con las encontradas mediante microscopía electrónica.

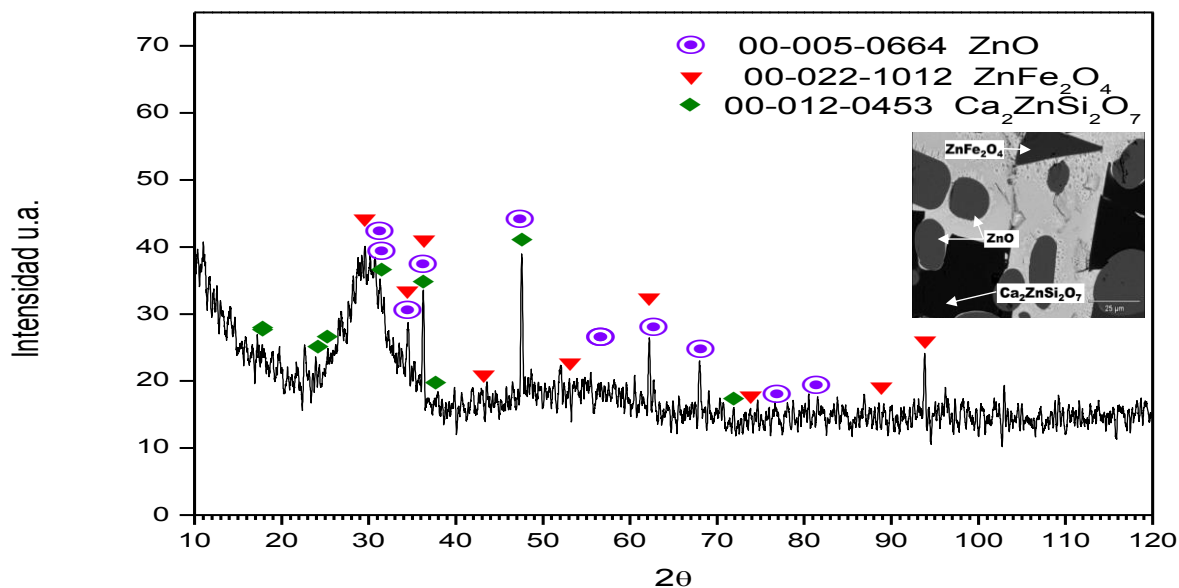


Figura 23 Patrón DRX de la prueba No. 24 a 1100° C. Se observan las especies: zincita (ZnO), espinel (ZnFe₂O₄) y hardistonita (Ca₂ZnSi₂O₇)

Además de la formación de cristales de ferrita de zinc, zincita y hardistonita a partir de la matriz, también se observaron cambios microestructurales en el óxido de zinc a 1200 °C y 1300 °C, los análisis MEB-EDS comprueban la estabilidad de esa fase a alta temperatura. Las Figuras 23 a 25 presentan la caracterización estructural mediante DRX de la muestra número 24.

En las Figuras 24 y 25 se identificó que la especie zincita difracta a diferentes ángulos, debido a un cambio estructural de la zincita. Este cambio se produce durante el enfriamiento, donde los movimientos atómicos modifican los parámetros reticulares a, b y c de la estructura hexagonal de la zincita, por lo que la difracción se lleva a cabo a diferentes ángulos.

La existencia de una segunda fase cristalina (ferrita de Zinc en la Figura 24) es notoria, esta fase se encuentra fuera del equilibrio, debido a que el calor es absorbido por el líquido subenfriado.

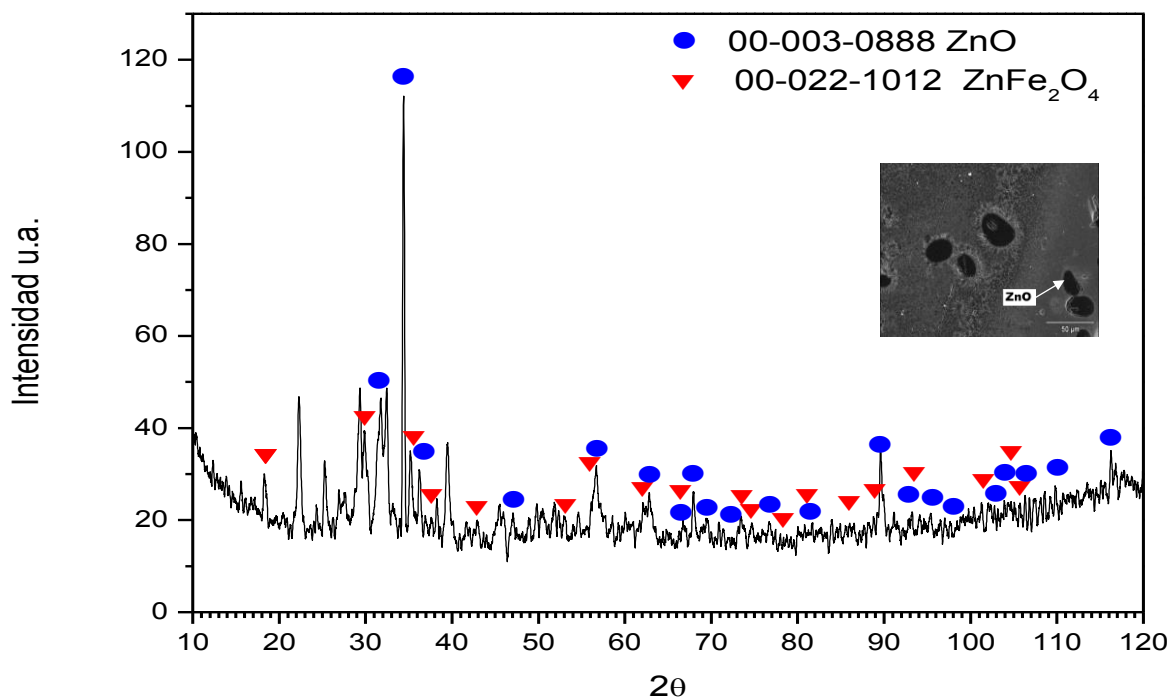


Figura 24 Patrón DRX de la fusión 24 a 1200° C. Se observa la especie zincita (ZnO)

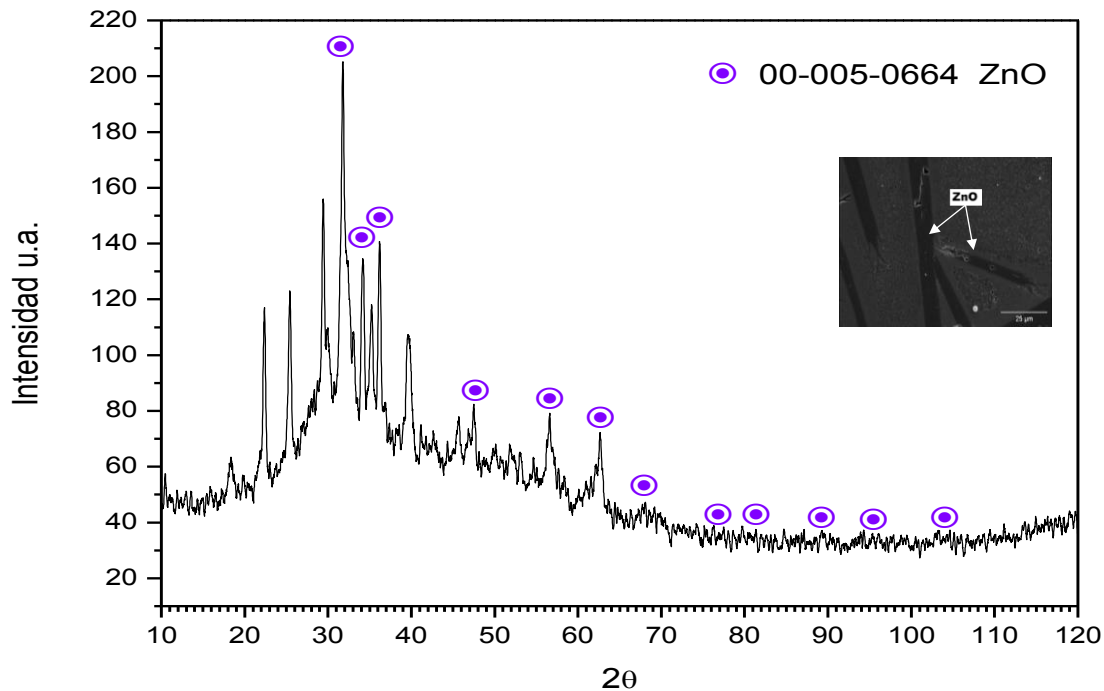


Figura 25 Patrón DRX de la fusión 24 a 1300° C. Se observa la especie zincita (ZnO)

En la caracterización mediante Difracción de Rayos X de las pruebas de equilibrio ricas en (PbO+SiO₂+CaO) se identificaron múltiples especies cristalinas. La Figura 26 corresponde a la muestra 30, en donde se confirma la presencia de silicatos de calcio, como la **hardistonita** (Ca₂ZnSi₂O₇) y margarosanita (Ca₂PbSi₂O₉), así como de la matriz de silicato de plomo.

La Figura 27 muestra que las especies cristalinas formadas con zinc se encuentran en menor proporción, de tal manera que la difracción de esas especies no pueden resolverse mediante esta técnica, ya que el contenido de zinc de la composición 28 es el más bajo de la serie de experimentos con mayor %PSC y por lo tanto la cantidad de silicatos de plomo como la margarosanita es mayor.

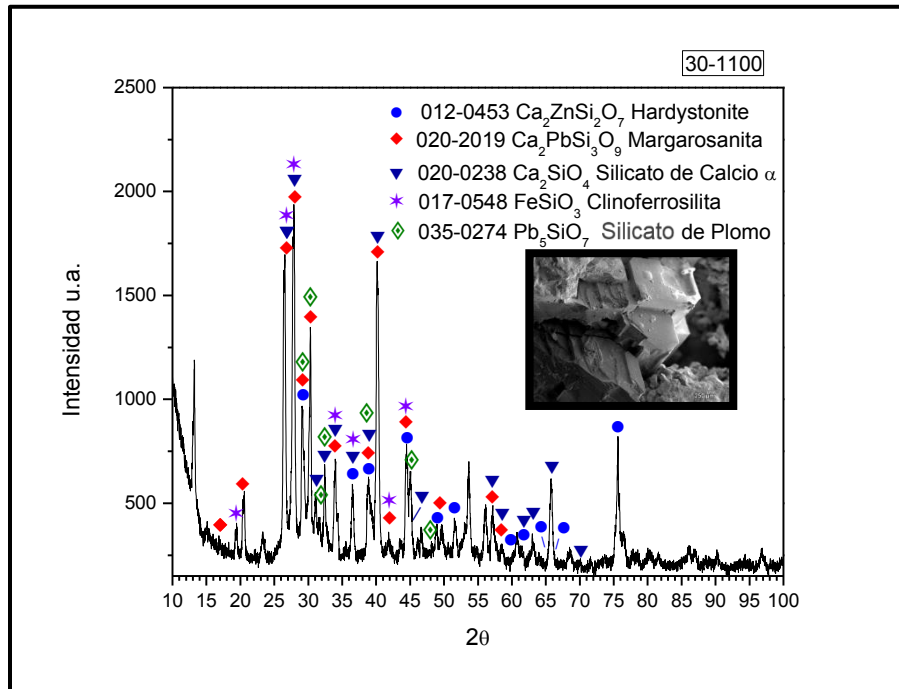


Figura 26 Patrón de Difracción de la prueba 30 templada a 1100 °C

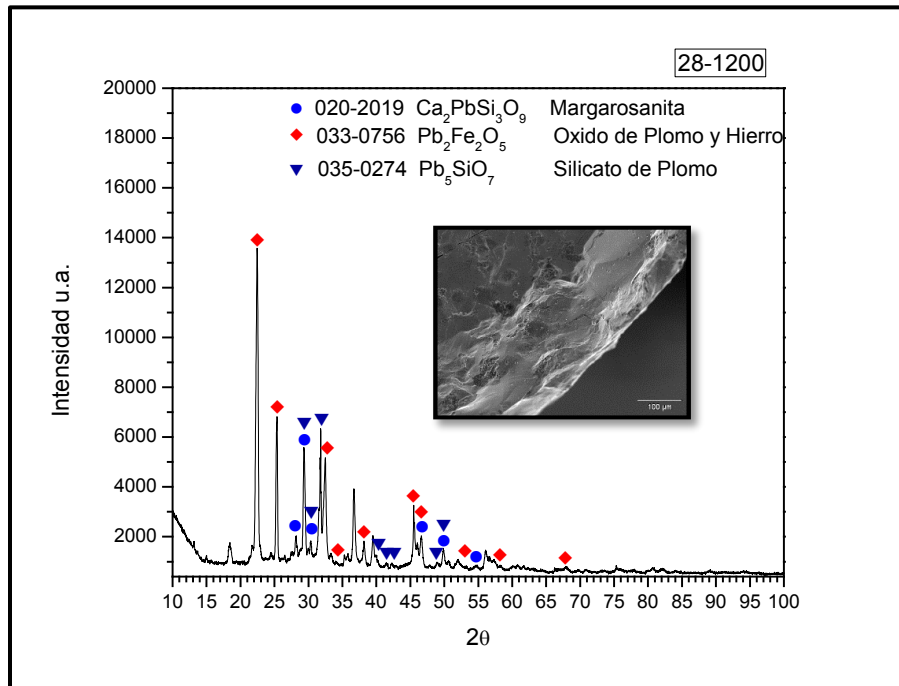


Figura 27 Patrón de Difracción de la prueba 28 templada a 1200 °C

V.3. Evolución Microestructural

La determinación de las fases en equilibrio a diferentes composiciones y temperaturas, ha permitido establecer la forma del diagrama. La Figura 28 muestra la evolución de las fases en equilibrio de las escorias 21 a 24 a 1100, 1200 y 1300°C.

En esta figura se muestra que a mayor cantidad de zincita, las fases en equilibrio a alta temperatura cambian de ferrita de zinc a zincita. A 1100°C, el incremento en la relación ZnO/Fe₂O₃ en la escoria estabiliza la hardistonita y posteriormente la zincita.

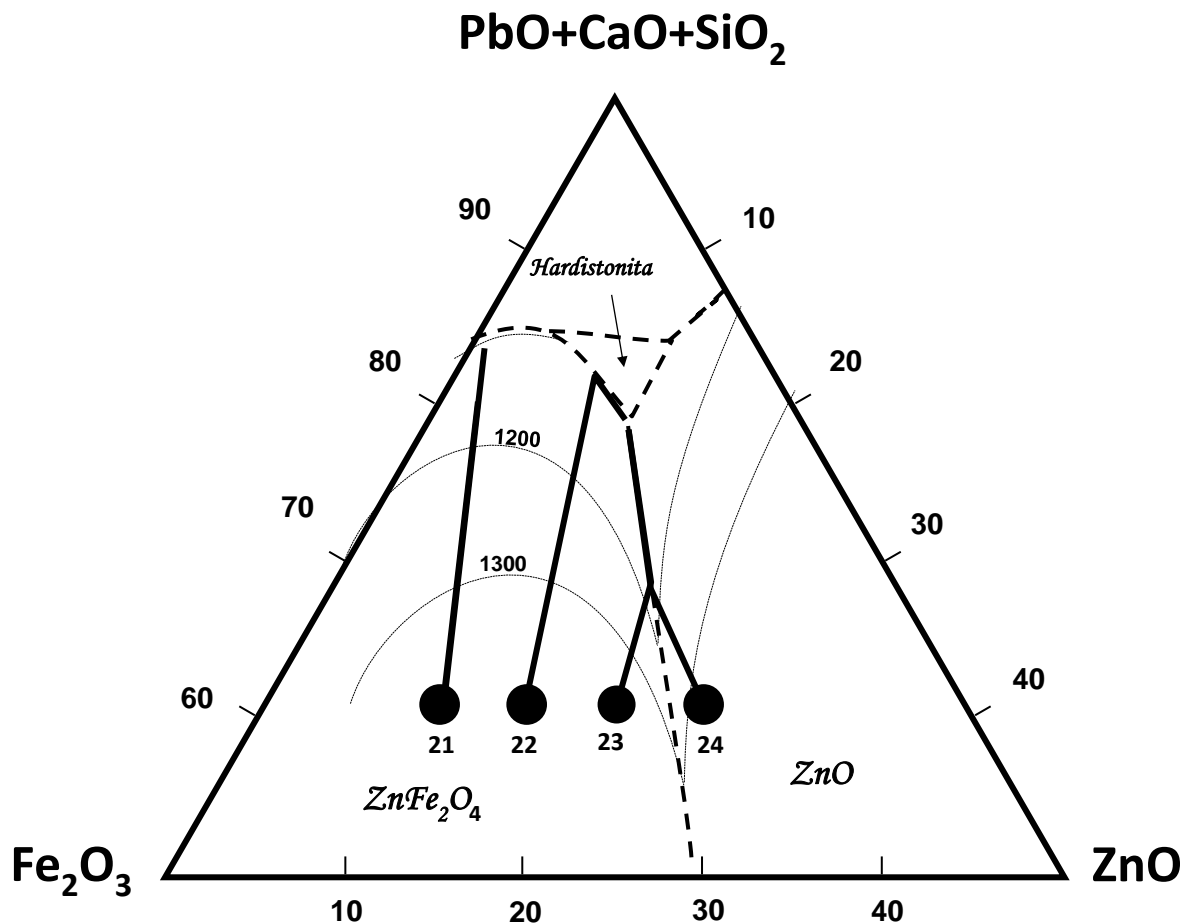


Figura 28 Trayectoria de enfriamiento a las composiciones experimentales.

La Figura 29 muestra la trayectoria de enfriamiento a las diferentes composiciones experimentales. La estructura de las muestras con la composición 21 indica que la fase presente desde 1300 °C a 1100°C es solamente espinel en una matriz (de silicatos). Esto comprueba que la trayectoria de enfriamiento hasta 1100°C no cruza ninguna línea univariante. Para la composición 22, cristales de espinel y hardistonita son apreciables hasta 1100°C, por lo que el cruce con la línea univariante a esa composición es a temperaturas menores a 1200°C.

La trayectoria de enfriamiento en la escoria con composición 23 cruza la isoterma de 1200 °C antes del campo bifásico espinel-zincita, indicando que la zincita se formará a una temperatura menor a 1200°C.

La trayectoria de enfriamiento del experimento número 24 muestra que a 1300°C la zincita es el primer sólido que se forma, a 1200°C la trayectoria de enfriamiento intersecta la isoterma en el campo de zincita, finalmente, a temperaturas inferiores se lleva a cabo la formación de la fase espinel y hardistonita.

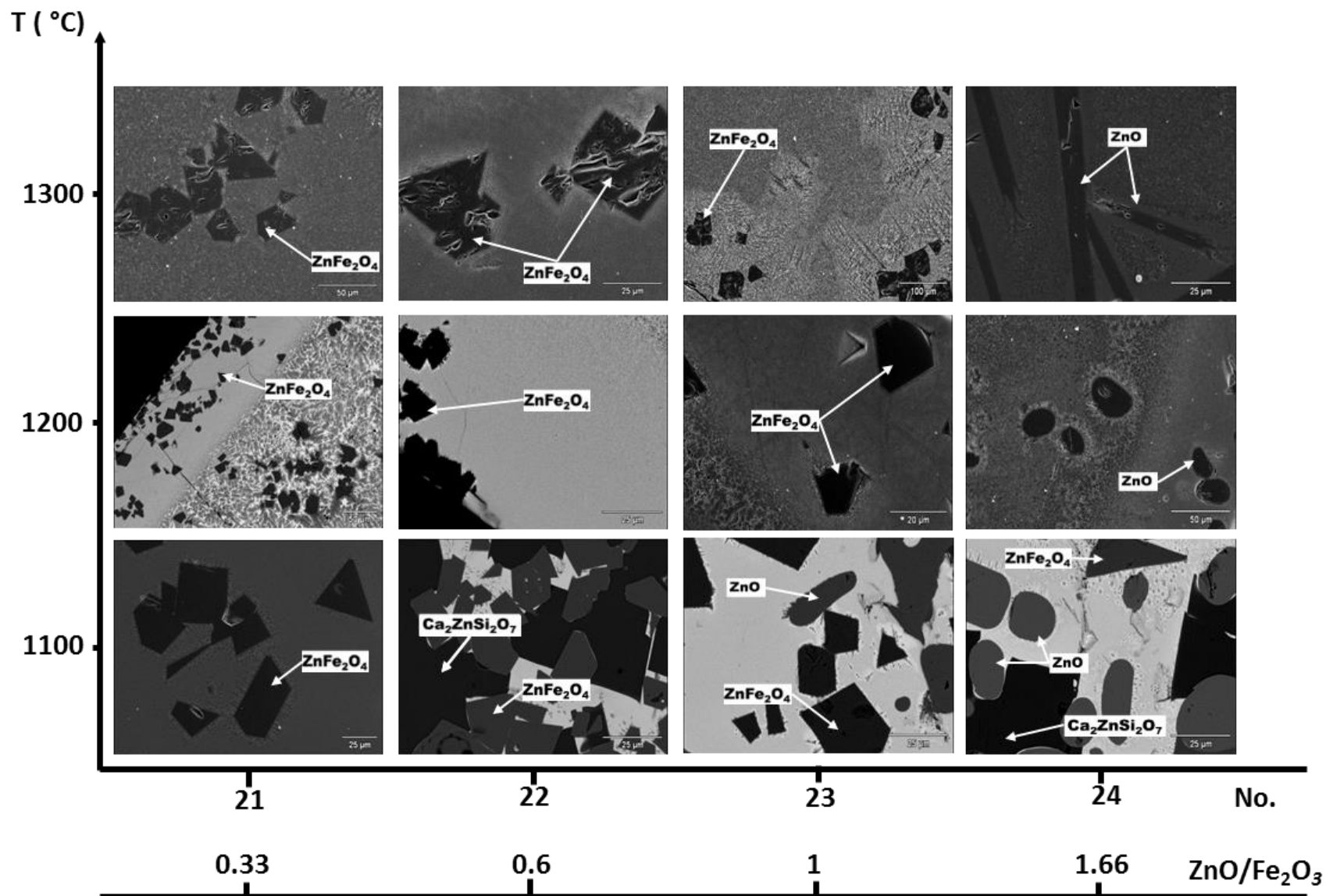


Figura 29 Evolución microestructural de las escorias 21-24 a 1100, 1200 y 1300 °C

V.4. Formación de Diagrama de Fases

El equilibrio de las fases a distintas temperaturas y composiciones se representa mediante la proyección de liquidus del sistema de escorias, la cual fue formada mediante el análisis de las pruebas de equilibrio y temple a diferentes composiciones y temperaturas, determinando así, las líneas isotermas, líneas univariantes y trayectorias de enfriamiento.

V.4.1. Determinación de Isotermas

La metodología que se lleva a cabo en la formación del diagrama de fases pseudoternario establece que para este sistema de óxidos se deben cumplir las reglas de los diagramas ternarios, una de ellas es la regla de la palanca.

La Figura 30 muestra las proyecciones al 100% de la primera fase cristalina que se forma a distintas composiciones experimentales, en estas líneas se observa que los resultados de los análisis mediante MEB-EDS corresponden con la determinación de la línea de liquidus mediante el temple en sistemas ternarios, lo que permite establecer las isotermas del diagrama.

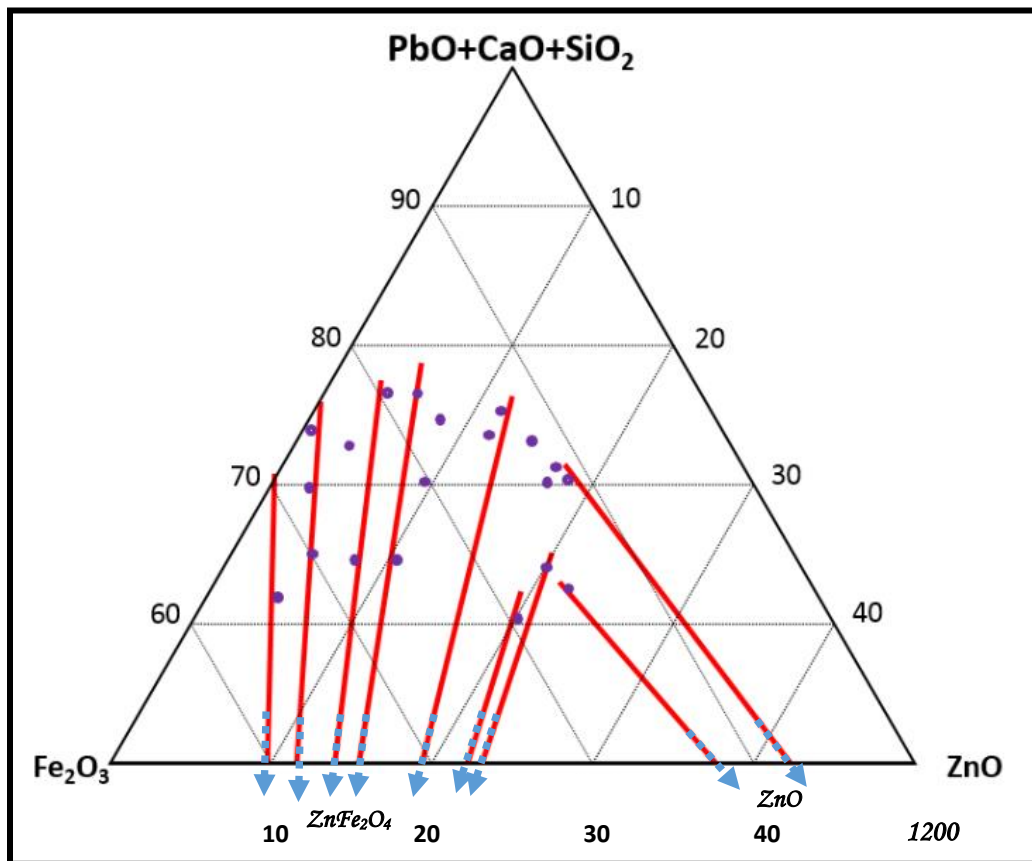


Figura 30 Proyección al 100% de la primera fase cristalina que se forma

La Figura 31 muestra las isotermas formadas a partir del análisis estructural, así como las composiciones del líquido de las escorias a 1200 y 1300 °C. En la aplicación de la regla de la palanca se establece que la composición del líquido está delimitada por una isoterma a una temperatura específica.

El parámetro constante en la experimentación es la temperatura, por lo que cada punto indica el límite de las isotermas a 1200 y 1300 °C en las regiones en donde la primera fase cristalina que se forma son la ferrita de zinc y la zincita

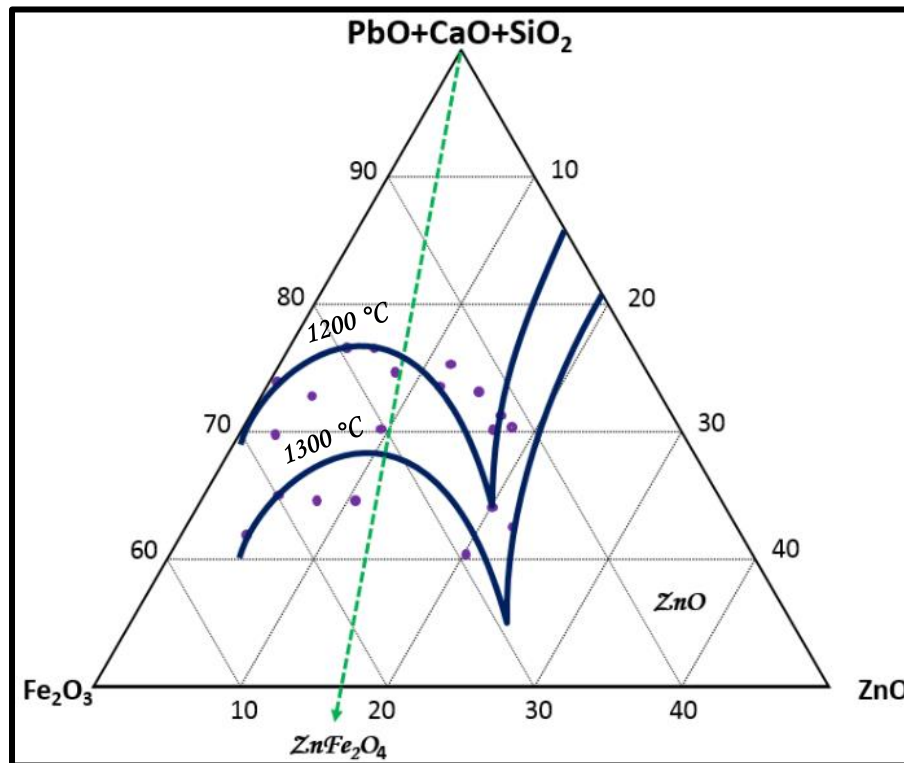


Figura 31 Isotermas determinadas a partir del análisis de las pruebas de equilibrio

V.4.2. Determinación de Líneas Univariantes

La determinación de las líneas univariantes se estableció a partir de la determinación de las fases en equilibrio a múltiples temperaturas en las que son estables distintas especies cristalinas en conjunto con el líquido, además del cálculo del equilibrio mediante un modelado termodinámico realizado en el programa de cómputo FactSage en las regiones pseudobinarias PSC - ZnO y PSC - Fe₂O₃.

En la Figura 32 puede observarse la representación de las 5 líneas univariantes en el sistema de escorias pseudoternario, las cuales delimitan las regiones en las que solidifican las fases cristalinas primarias, así como las subsecuentes. Estas transformaciones de fase dependen de la composición del sistema y son congruentes con las especies determinadas mediante MEB EDS Y DRX

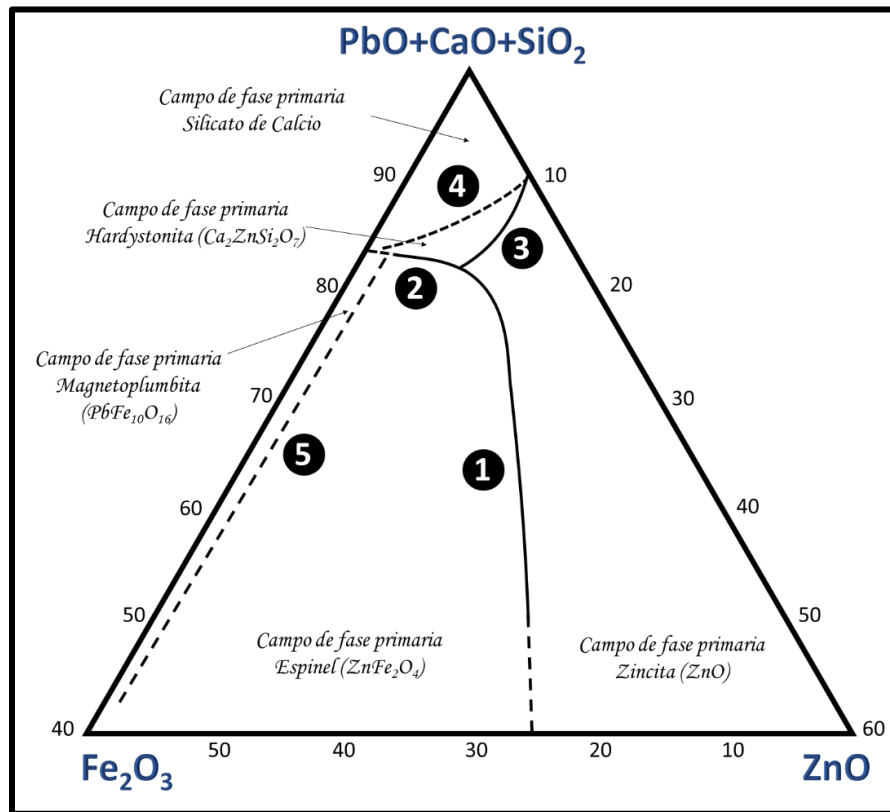


Figura 32 Representación de las cinco líneas univariantes en el diagrama pseudoternario PbO-ZnO-Fe₂O₃-CaO-SiO₂

La línea univariante 1 representa el límite de estabilidad de las regiones en las que solidifican como primeras fases cristalinas la franklinita y la zincita, estas son las fases primarias principales, ya que comprenden aproximadamente el 80% del rango composicional del sistema de escorias pseudoternario; la líneas 2 y 3 delimitan el campo de la formación de la Hardistonita, la cual es la fase que nuclea y crece típicamente como segundo o tercer sólido.

La línea 4 delimita el campo de la hardistonita en la región de silicatos, la cual constituye aproximadamente el 5% del diagrama pseudoternario, a pesar de ello, es una fase recurrente en la solidificación completa, ya que debido a su localización, es parte de las trayectorias de enfriamiento en más de la mitad de las composiciones del sistema de escorias.

La línea univariante 5 delimita la estabilidad de la Magnetoplumbita, la cual es una fase poco común ya que debido a su localización espacial dentro del diagrama, no forma parte de las posibles trayectorias de enfriamiento en el diagrama pseudoternario.

La Figura 33 muestra la representación esquemática de las fases en equilibrio sobre las líneas univariantes, las composiciones del líquido en equilibrio a 1100 °C (triángulos) y 1200 °C (cuadros), así como las fases cristalinas a las composiciones 25 y 26 a 1300 °C.

La composición de los experimentos 25 y 26 es similar y cercana a la superficie de liquidus, tienen la misma cantidad de (PbO+CaO+SiO₂) y una variación en la relación ZnO/Fe₂O₃ de 0.33. Los primeros sólidos cristalinos son la fase espinel franklinita (ZnFe₂O₄) para la muestra 25 y zincita (ZnO) para la muestra 26.

En las micrografías sobre las líneas univariantes se observan las fases presentes a 1100 °C, en ellas pueden apreciarse dos especies cristalinas con diferente trayectoria de enfriamiento, la composición del líquido establece la posición de la superficie de liquidus en el diagrama pseudoternario.

La Tabla 4 muestra las composiciones del líquido a 1100 °C y 1200 °C de las micrografías sobre las líneas univariantes de la Figura 33. En esta tabla resaltan los experimentos 23 y 24, ya que a pesar de formar distintas fases primarias, a 1200 °C las composiciones del líquido son similares.

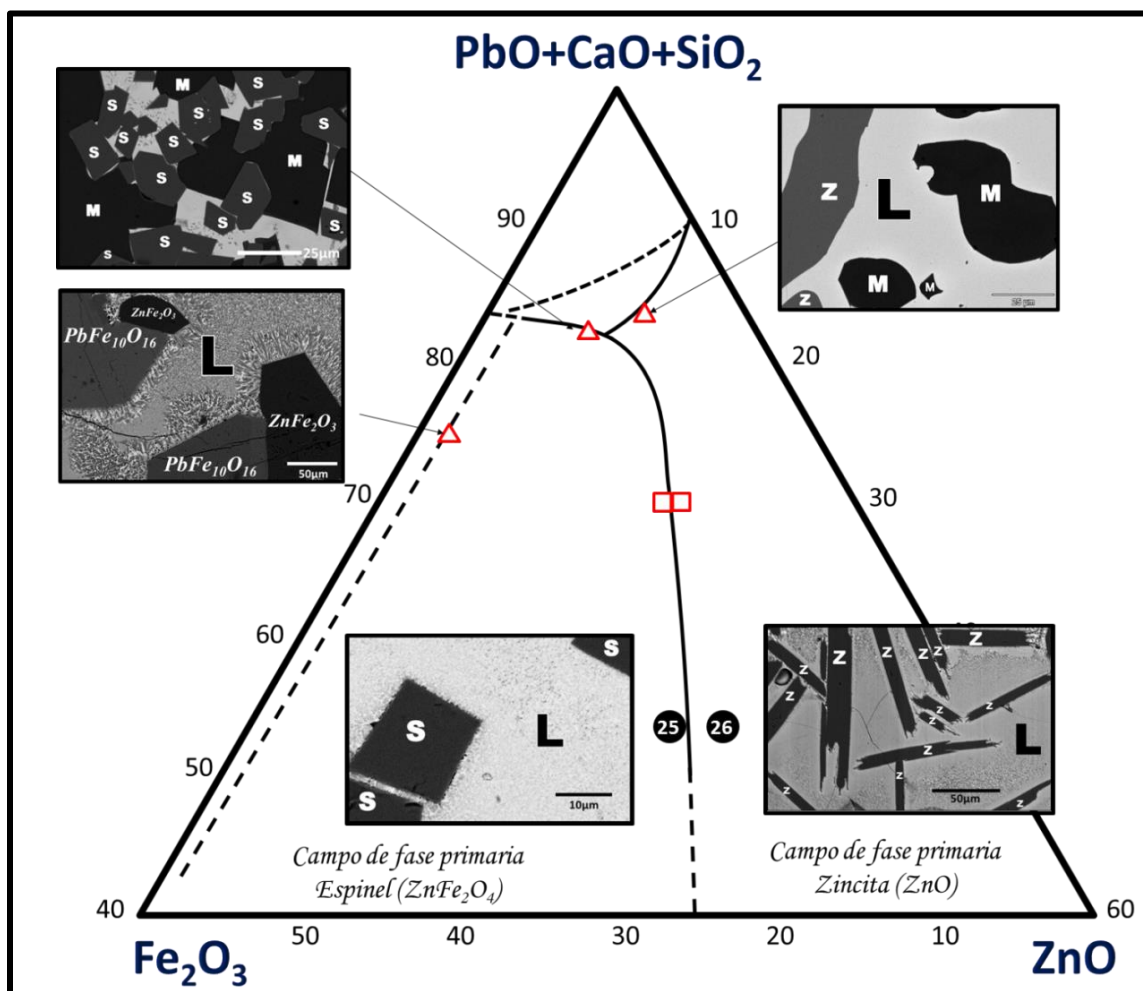


Figura 33 Fases en equilibrio sobre las líneas univariantes a 1100 °C. Composiciones del líquido a 1100 °C (Triángulos) y 1200 °C (Cuadros)

Tabla 4 Composiciones del líquido formado sobre las líneas univariantes

Muestra	Temperatura		Composición (%masa)					
	(°C)		Fe ₂ O ₃	ZnO	PbO	CaO	SiO ₂	PCS
10	1100		7.01	8.94	76.35	3.01	4.7	84.06
22	1100		10.92	6.31	73.91	3.4	5.46	82.77
23	1200		11.32	18.31	52.31	7.98	10.07	70.37
24	1200		12.73	17.12	52.93	7.51	9.7	70.15

La Tabla 5 y la Figura 34 muestran las temperaturas de solidificación de los sistemas pseudobinarios PSC - ZnO y PSC - Fe₂O₃ calculadas mediante el programa de cómputo FactSage a composiciones ricas en PSC y a temperaturas en las cuales es estable la fase líquida.

En el cálculo termodinámico en el sistema con 0% ZnO se establece la formación de múltiples silicatos de calcio, siendo el silicato de calcio alfa la fase primaria con mayor cantidad de PSC, sin embargo el rango composicional es menor a 5%. La especie cristalina Rankinita se establece como un compuesto de fusión incongruente. El punto eutéctico en el sistema pseudobinario se encuentra entre 75% y 77.5% ZnO.

En el sistema con 0% Fe₂O₃ se observa que el punto eutéctico se encuentra a una composición de 10% ZnO y se estableció que los sólidos que se forman son la zincita y silicato de calcio alfa.

Tabla 5 Temperaturas de solidificación de los sistemas pseudobinarios PSC - ZnO y PSC - Fe₂O₃

%PSC	0% ZnO		0% Fe ₂ O ₃	
	T _{Fusión} (°C)	Primera Fase sólida	T _{Fusión} (°C)	Primera Fase sólida
100	1436.4	Silicato de Calcio Alfa (Ca ₂ SiO ₄)	1436.4	Silicato de Calcio Alfa (Ca ₂ SiO ₄)
97.5	1319.9	Silicato de Calcio Alfa (Ca ₂ SiO ₄)	1342.4	Silicato de Calcio Alfa (Ca ₂ SiO ₄)
95	1231.9	Rankinita (Ca ₃ Si ₂ O ₇)	1253.7	Silicato de Calcio Alfa (Ca ₂ SiO ₄)
92.5	1218.7	Rankinita (Ca ₃ Si ₂ O ₇)	1171.1	Silicato de Calcio Alfa (Ca ₂ SiO ₄)
90	1207.4	Rankinita (Ca ₃ Si ₂ O ₇)	1096.8	Silicato de Calcio Alfa (Ca₂SiO₄)
87.5	1197.4	Rankinita (Ca ₃ Si ₂ O ₇)	1129.2	Zincita (ZnO)
85	1188.1	Rankinita (Ca ₃ Si ₂ O ₇)		
82.5	1178.9	Rankinita (Ca ₃ Si ₂ O ₇)		
80	1169.8	Rankinita (Ca ₃ Si ₂ O ₇)		
77.5	1160.6	Rankinita (Ca ₃ Si ₂ O ₇)		
75	1159.9	Andradita (Ca ₃ Fe ₂ Si ₃ O ₁₂)		
72.5	1167.5	Andradita (Ca ₃ Fe ₂ Si ₃ O ₁₂)		

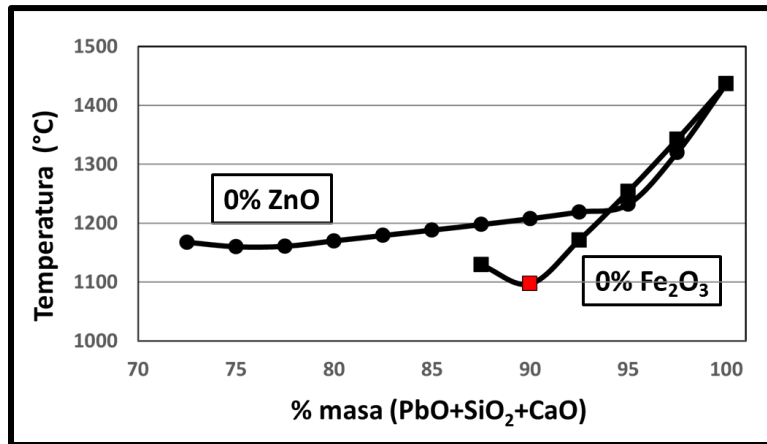


Figura 34 Temperatura de solidificación de los sistemas pseudobinarios
PSC - ZnO y PSC - Fe₂O₃

En la Figura 35 se observan las fases cristalinas de la muestra 31 a temperaturas superiores e inferiores a 1090°C, así como la composición y temperatura del punto eutéctico del sistema pseudobinario PSC – ZnO.

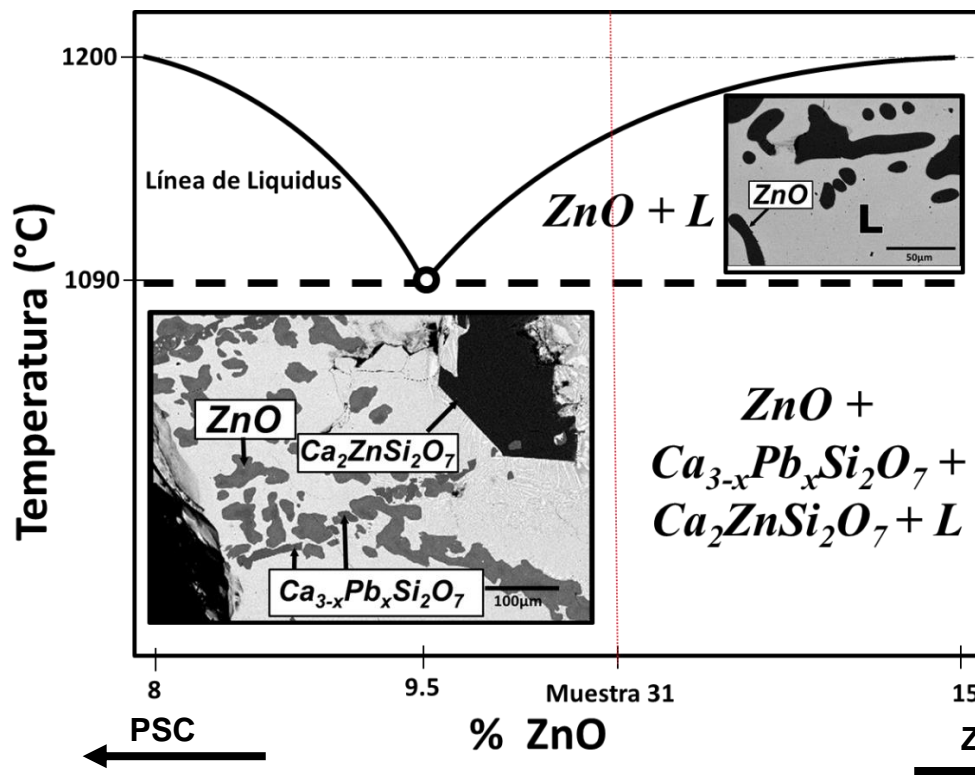


Figura 35 Sección del sistema pseudobinario PSC – ZnO. Fases sólidas en equilibrio de la muestra 31

El resultado final de la determinación de las fases a alta temperatura es el diagrama de fases del sistema pseudobinario PbO-ZnO-Fe₂O₃-CaO-SiO₂ a una relación CaO/SiO₂ = 1.1 y PbO/(CaO+SiO₂) = 2.4 mostrado en la Figura 36. En este diagrama se observan los campos de fases primarias en equilibrio, las líneas isotermas y líneas univariantes que delimitan la estabilidad de las fases primarias y las temperaturas a las cuales comienzan a solidificar las escorias.

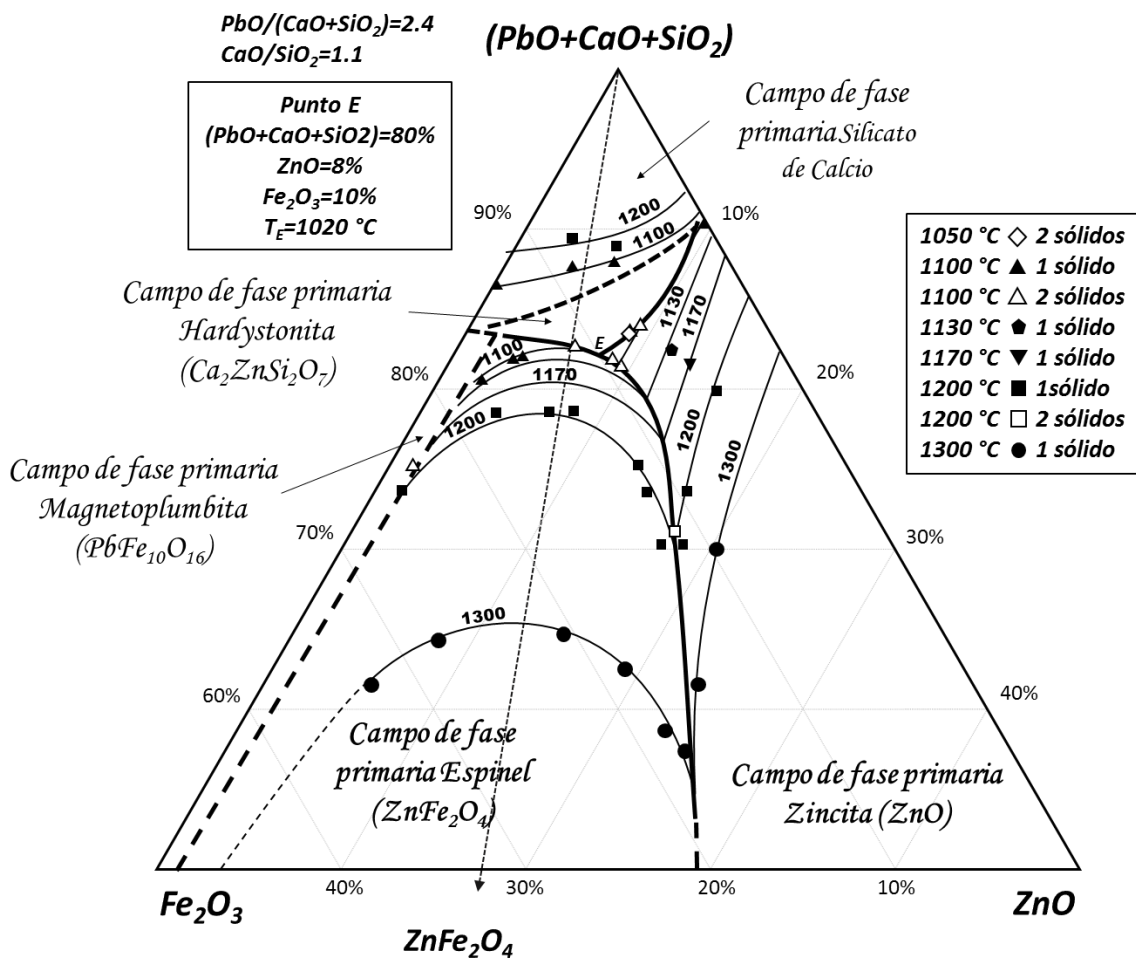


Figura 36 Diagrama de fases pseudoternario del sistema (PbO-ZnO-Fe₂O₃-CaO-SiO₂) a una relación CaO/SiO₂ = 1.1 y PbO/(CaO+SiO₂) = 2.4

V.5. Modelado de Viscosidad

En el horno de soplo, la escoria está en contacto constantemente con una segunda fase líquida (bullion y/o mate), por lo que es necesario separarla fácilmente en la etapa final del procesamiento, para ello, se requiere mantener baja la viscosidad en un intervalo de temperatura que permita realizar la separación.

La Figura 37 muestra el cambio de la viscosidad de escorias con composición de 14% y 22% de zinc a temperaturas entre 1250 °C y 1380°C. En esta figura puede observarse que a alta temperatura la viscosidad de las escorias líquidas es similar, sin embargo, a 1250°C la viscosidad de la escoria con 22% de ZnO es notoriamente mayor.

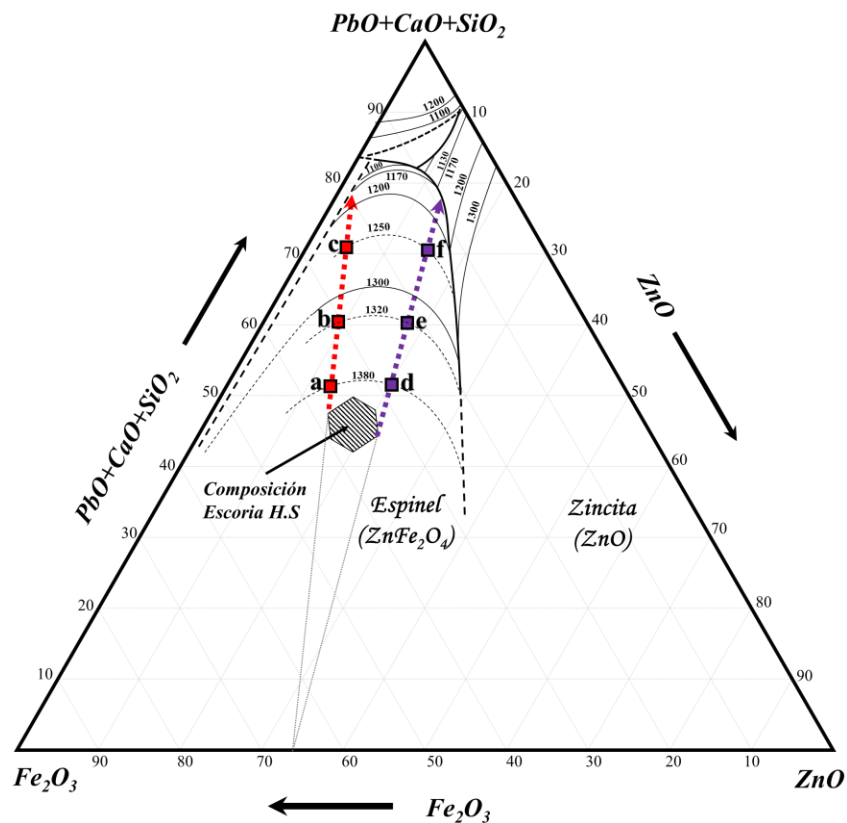


Figura 37 Representación de la trayectoria de enfriamiento de las escorias del Horno de Soplo

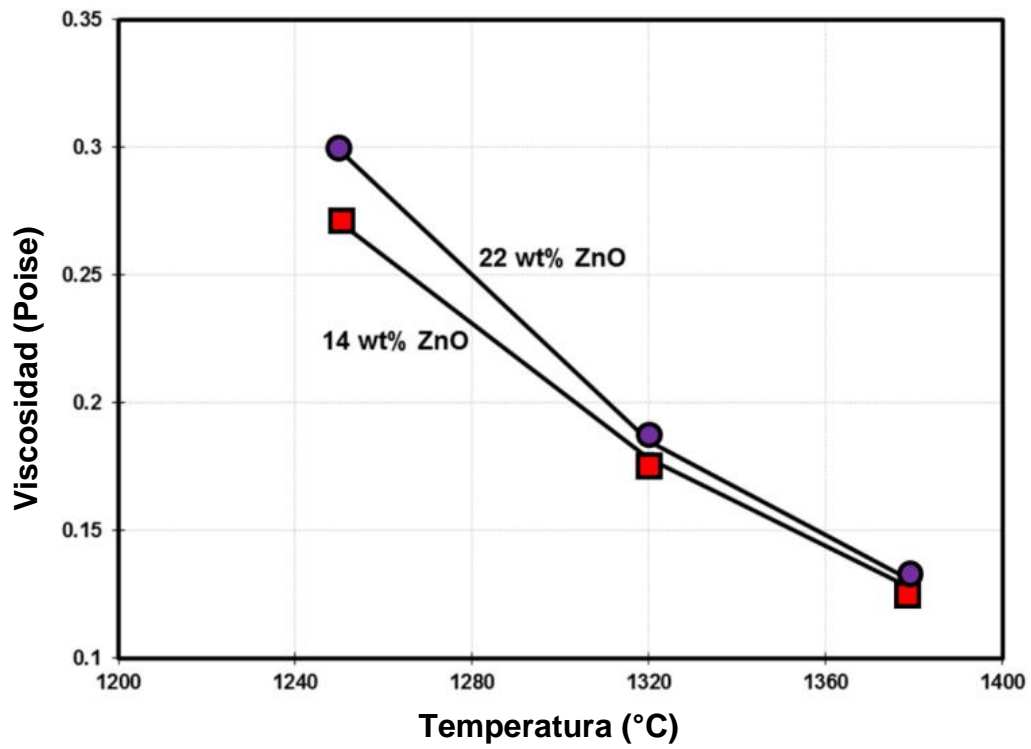


Figura 38 Viscosidad de escorias del Horno de soplo con alto y bajo ZnO

VI. DISCUSIÓN

Los temple de las escorias permitieron establecer las fases en equilibrio de los sistemas multicomponentes de óxidos a alta temperatura, sin embargo, durante el enfriamiento la transferencia de calor es variable en las direcciones axial y radial hacia el interior del crisol. Por esta razón existe una heterogeneidad microestructural, como se ejemplifica en la muestra número 20 de la Figura 15, en donde se evidencia que las regiones de mayor transferencia de calor son las que se encuentran cercanas al crisol, por lo tanto, esa es la zona representativa de la composición de las fases a alta temperatura.

VI.1. Fases

La Figura 16 muestra que las principales fases en el sistema multicomponente de escorias sólo son la franklinita ($ZnFe_2O_4$), la zincita (ZnO) y la hardistonita ($Ca_2ZnSi_2O_7$), esto es debido a que la composición de la escoria industrial se limita al campo de fase primaria espinel.

En las Figuras 17 y 18 se muestran los análisis puntuales y por área realizados mediante MEB-EDS, es posible observar que los valores de composición varían debido principalmente al ligero cambio composicional atribuido al gradiente de la velocidad del enfriamiento durante el temple de la muestra, además de las variaciones en el voltaje de aceleración inherentes al microscopio, de tal manera que la realización de múltiples análisis disminuye el error de medición.

El microanálisis de la Figura 18 muestra que la relación entre átomos de hierro y zinc es aproximadamente dos a uno. La fase sólida se identificó como la especie espinel franklinita (ZnFe₂O₃), en la que la relación hierro / zinc es dos a uno.

La variación en el valor de la cantidad de átomos de hierro y zinc se debe a la difusión durante el temple. La Figura 19 ejemplifica la reconstrucción mineralógica de las fases en equilibrio en un sistema constituido por una fase sólida (ZnFe₂O₄) y una líquida.

La Figura 20 muestra cristales de silicato en una dendrita, la cual es consecuencia de un subenfriamiento del líquido y que la composición de la escoria es rica en PSC, en la que la cantidad de cadenas de SiO₄ permite la incorporación de óxidos metálicos para dar lugar a la formación de silicato (Ca,Zn,Pb)Si_xO_y.

Las imágenes estereoscópicas son congruentes con las características mineralógicas de silicatos de calcio y zinc, mientras que la formación de cristales sugiere un arreglo atómico de largo alcance.

La información obtenida mediante la observación estereoscópica en conjunto con el microanálisis realizado en la muestra con alto contenido de PSC de la Figura 21 confirman que la especie mineralógica formada a la composición 30 a 1100°C es la hardistonita, además de la formación de silicato de plomo como la matriz que lo rodea, lo cual indica que al formar hardistonita como primer sólido, el líquido cercano a estos cristales será rico en plomo, por lo que disminuirá el impacto que tienen las fases sólidas en la viscosidad del sistema líquido con partículas sólidas.

E. Jak y Hayes [2] reportan los campos de fase primaria de silicato dicálcico, hematita y magnetoplumbita (PbFe₁₀O₁₆) en sistemas a diferentes relaciones de CaO/SiO₂ y Pb/(CaO+SiO₂) con cantidades inferiores a 3 %ZnO; sin embargo las pruebas de equilibrio realizadas en este estudio contienen una mayor cantidad de ZnO.

La Figura 39 muestra el diagrama de fases del sistema SiO₂-CaO-PbO, en el cual puede observarse que la fase primaria a la composición 100% PSC es el silicato de calcio alfa y que a una composición menor de CaO es posible formar silicato de plomo, por lo que la formación de dicho silicato de plomo en la matriz que rodea los cristales de hardistonita es producto de la ausencia de CaO, el cual se incorporó a la fase cristalina.

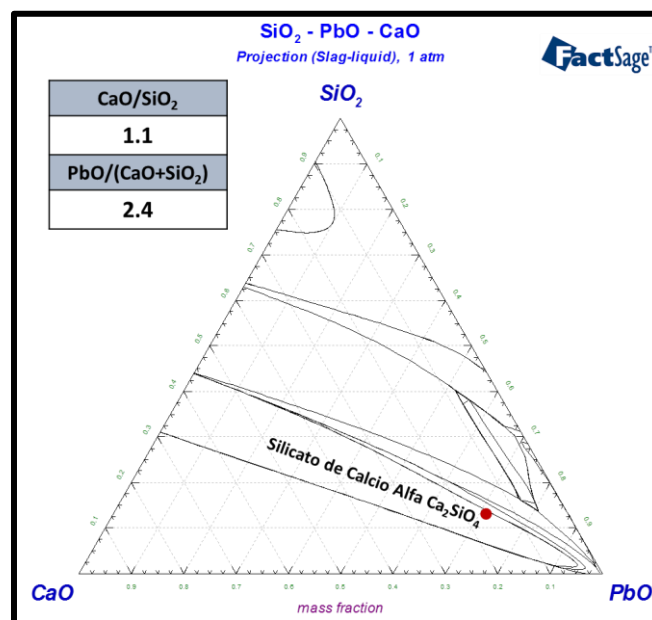


Figura 39 Composición %100 PSC en el diagrama de fase SiO₂-PbO-CaO

La forma geométrica de las fases cristalinas es de gran importancia en el modelado de la viscosidad de las escorias parcialmente solidificadas. En la Figura 22 se observa la identificación de las especies cristalinas magnetoplumbita (PbFe₁₀O₁₆) con forma polimórfica y al silicato de plomo y calcio (Ca_{x-3}Pb₃Si₂O₇) con forma globular, por lo que esta fase impacta menormente en la viscosidad de los sistemas parcialmente solidificados.

En la Tabla 3 se observan los resultados de las pruebas de equilibrio a diferentes composiciones y temperaturas, en ella se puede dar seguimiento a la formación de las fases cristalinas, así como la composición del líquido, la cual es fundamental para el modelado de la viscosidad.

VI.2. Difracción de Rayos X y Evolución Microestructural

La formación de las fases cristalinas se determinó a partir de las pruebas de equilibrio, temple y análisis DRX y MEB-EDS. Los análisis de DRX confirman la estabilidad de las especies cristalinas; sin embargo, existe una variación en la intensidad de los patrones de difracción, esto es consecuencia del tratamiento térmico, ya que la transformación del líquido fundido durante el temple genera parcialmente un material amorfo.

La Figura 23 muestra el patrón de difracción de la escoria número 24 a 1100 °C, en la que puede observarse la formación de franklinita, zincita y hardistonita. En la Figura 24 se muestra el temple a 1200 °C, y se observa que solamente es estable la zincita en forma de glóbulos. A 1300 °C, la zincita se ha formado en forma de agujas como se muestra en la Figura 25.

Las escorias con mayor cantidad de PbO+SiO₂+CaO forman múltiples silicatos, eso es debido al gradiente en la velocidad de enfriamiento, por lo que mediante DRX, todas esas fases difractan en diversos ángulos, como se muestra en la Figura 26 y 27

La composición de la escoria establece las fases y las temperaturas a las que se forman. Esta información es relevante en la refinación de plomo, ya que el tipo, cantidad y forma de los sólidos en la escoria establecen sus propiedades físicas.

Las Figuras 28 y 29 muestran que a las composiciones 21 a 24 los primeros sólidos que se forman a 1200°C son la franklinita y la zincita y solamente hay un incremento en la cantidad de estas fases.

La composiciones 21 a 24 tienen la misma cantidad de óxido de plomo, óxido de calcio y óxido de silicio; sin embargo, las fases en equilibrio a 1100 °C son una combinación diferente de la franklinita, la hardistonita y zincita, esto es debido a las distintas trayectorias de enfriamiento mostradas en las Figura 28.

VI.3. Diagrama de fases pseudoternario

En la práctica siempre hay una combinación de cationes Fe²⁺ y Fe³⁺ presentes en la escoria, la relación Fe²⁺/Fe³⁺ depende de la temperatura y la presión parcial de oxígeno. Se ha reportado^[2] que cuando la presión parcial de oxígeno es alta, aproximadamente la del aire, entre 1100 °C y 1300 °C, la relación Fe²⁺/Fe³⁺ es 1/9. Debido a que la concentración de FeO en aire en el presente sistema es pequeña, todo el hierro es representado como óxido férrico (“Fe₂O₃”)

El estudio de las fases en equilibrio del sistema de escorias con cantidades fijas de basicidad CaO/SiO₂ = 1 y relación PbO/(SiO₂+CaO) = 2.4 se esquematiza en un diagrama de fases pseudoternario mediante la determinación de las líneas isoterma y líneas univariantes, así como del análisis de las trayectorias de enfriamiento a diferentes composiciones.

La Figura 30 muestra la proyección al 100% de la primera fase que se forma en dirección a las escorias experimentales, así como los puntos de composición del líquido determinados mediante las pruebas de equilibrio y temple, esto se realizó debido a que la composición del líquido en cada prueba representa un punto de la línea isoterma, por lo tanto las líneas isotermas están proyectadas en base al microanálisis de la matriz.

En el caso de las composiciones en las que la fase primaria es la zincita, la proyección se realiza desde la esquina inferior derecha del diagrama, ya que es el 100% de ZnO, sin embargo en el caso de la fase primaria franklinita, la proyección se hace desde el 33.76% ZnO del sistema binario Fe₂O₃-ZnO, ya que es el 100% de la fase espinel, como se muestra en el diagrama de fases de la Figura 40.

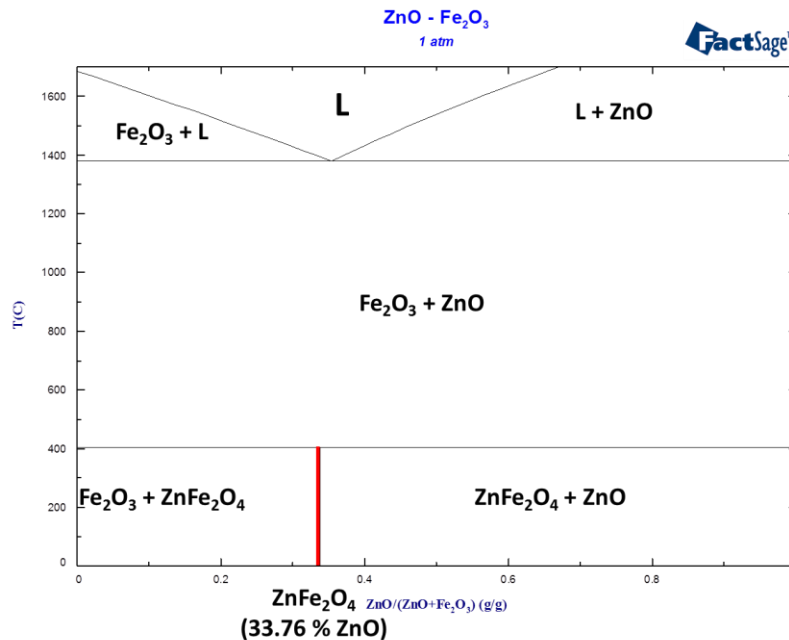


Figura 40 Composición de la fase espinel franklinita (ZnFe₂O₄) en el diagrama de fases Fe₂O₃-ZnO

Las Figuras 32 y 33 muestran los límites de estabilidad de las especies cristalinas del diagrama de fases, así como la representación de los sólidos que se forman sobre las líneas univariantes y a las composiciones cercanas a dichas líneas.

La formación de dos especies cristalinas indica que la trayectoria de enfriamiento se encuentra sobre una línea univariante, es por ello que es posible delimitar las regiones de estabilidad de las fases primarias, mediante la composición del líquido cuando se han formado dos sólidos, por ejemplo las mostradas en la Tabla 4.

Los resultados del cálculo de equilibrio en las regiones pseudobinarias PSC-ZnO y PSC-Fe₂O₃ mostrados en la Tabla 5 y la Figura 34 indican las temperaturas y composiciones de las transformaciones de fase. Por ejemplo, el punto eutéctico pseudobinario con 0% Fe₂O₃ se encuentra aproximadamente a una composición de 90% ZnO a 1096°C, esto se estableció en forma experimental debido al cambio en el primer sólido que se forma.

La Figura 35 contiene la representación de las fases en equilibrio de la muestra 31, la cual no contiene Fe₂O₃, a esta composición el primer sólido que se forma es la zincita, a temperaturas menores a 1090 °C las fases en equilibrio son la zincita, silicato de plomo y calcio y la hardistonita. La estabilidad de tres especies cristalinas se debe a que el sistema es pseudobinario.

Finalmente, el diagrama de fases pseudobinario del sistema (PbO-ZnO-Fe₂O₃-CaO-SiO₂) a una relación CaO/SiO₂ = 1.1 y PbO/(CaO+SiO₂) = 2.4 mostrado en la Figura 36 contiene las fases primarias y las temperaturas en las que comienzan a formarse, ésta es una herramienta útil en el estudio de las fases y en el procesamiento del plomo y recuperación de plata, ya que trazar distintas trayectorias de enfriamiento, se puede conocer la composición del líquido.

En el diagrama de fases en equilibrio de la Figura 36 se observa que el sistema las fases primarias que predominan con un alto punto de fusión son el espinel y la zincita, si el sistema se encuentra por debajo de 1300 °C, y si el total de (Fe₂O₃ + ZnO) es mayor a 20%, el espinel y/o la zincita estarán presentes en la escoria. El espinel y la zincita tienen una baja cantidad de PbO, CaO o SiO₂ en solución sólida, por lo que las relaciones CaO/SiO₂ y PbO/(CaO+SiO₂) no cambian. Las mediciones de composición realizadas mediante MEB-EDS proveen suficiente información para construir las superficies de liquidus en estos campos de fase primaria.

Las reglas generales de los diagramas ternarios pueden aplicarse a los campos de fase primaria espinel y zincita en la sección pseudoternaria, por lo que las composiciones y las proporciones de las fases presentes en la escoria con composiciones en estos campos, pueden estimarse mediante la utilización del diagrama de fases a cualquier temperatura con las líneas isoterma que conectan a las curvas de solubilidad. Usando estas reglas fue posible determinar las líneas isoterma a 1100 °C, 1200 °C y 1300 °C de la Figura 36

Las reglas de los diagramas ternarios no pueden aplicarse en los campos de fase primaria de la hardistonita ni silicato del calcio, por lo que las composiciones de los sólidos no pertenecen a la sección pseudoternaria; sin embargo, las temperaturas de liquidus para las composiciones en esos campos pueden ser definidas.

Existe incertidumbre en las líneas que dividen los campos de espinel/melilita y melilita/silicato, por lo que esta parte del diagrama fue deducida mediante predicciones en el programa FactSage. El punto **E** fue determinado a 1020 °C, a 10 % Fe₂O₃, 7 % ZnO, 83 % (Pb+CaO+SiO₂), el cual representa la intersección de espinel/zincita, espinel/melilita y zincita/melilita en el que se obtiene la menor temperatura del líquido.

Las mediciones realizadas mediante MEB-EDS de la Tabla 3 muestran que todo el zinc y el hierro están presentes en el líquido, el espinel, la zincita y la melilita. Estas son los campos de fase primarias directamente en el sinter de plomo. A medida que el sistema se enfríe a temperaturas menores a la superficie de liquidus, el líquido remanente se enriquecerá con PbO y la composición del líquido se aproximara al sistema ternario PbO-CaO-SiO₂.

VI.4. Viscosidad

Las Figuras 37 y 38 muestran un ejemplo del análisis de viscosidad de las escorias industriales en conjunto con el diagrama de equilibrio del sistema pseudobinario en el que se procesa el plomo.

En estas figuras es notorio que la viscosidad de las escorias a 1380 °C es muy similar, sin embargo a 1250 °C la viscosidad de la escoria líquida que inicialmente contenía 22% de ZnO supera a la de 14% ZnO, esto se debe a las distintas trayectorias de enfriamiento, ya que al comenzar a formar ZnFe₂O₄ en diferente proporción, el líquido resultante a menor temperatura varía en la relación de ZnO/Fe₂O₃.

VII. CONCLUSIONES

En este trabajo se desarrolló el estudio experimental de la determinación de las fases formadas durante el enfriamiento de escorias del sistema PbO, ZnO, CaO, SiO₂ y Fe₂O₃, manteniendo constantes los parámetros de composición $\text{CaO/SiO}_2 = 1.1$ y $[\text{PbO}]/[\text{CaO}+\text{SiO}_2] = 2.4$. Las conclusiones obtenidas son:

Se determinó que las principales fases sólidas formadas a las composiciones de las escorias industriales que se obtienen al enfriar la escoria líquida son la ferrita de zinc (ZnFe₂O₄), la zincita (ZnO) y la hardistonita (Ca₂ZnSi₂O₇).

Se determinó que la morfología de fases primarias a condiciones industriales son silicatos de plomo y calcio (Ca_{3-x}Pb_xSi₂O₇) y la magnetoplumbita (PbFe₁₀O₁₆).

Se determinó la proyección de liquidus experimental del sistema de escorias pseudoternario [Fe₂O₃] – [ZnO] – [PbO+CaO-SiO₂]. Se establecieron las líneas isotermas y univariantes, las cuales permiten conocer las transformaciones de fase durante el enfriamiento del líquido

Se estableció que la composición de las escorias industriales con mayor cantidad de ZnO incrementa la viscosidad del líquido.

Se propone que el diagrama de fase pseudoternario sea una herramienta que proporcione información sobre la estabilidad de las fases en equilibrio durante el enfriamiento de las escorias, permitiendo realizar un análisis de viscosidad que mejore las condiciones de procesamiento de producción de plomo y la recuperación de plata.

VIII. BIBLIOGRAFÍA

- [1]. A. Ballester, L. F. Verdeja, J. Sancho. *“Metalurgia Extractiva” Vol 1 Fundamentos*. Editorial Síntesis, S. A. (2005).
- [2]. Evgueni Jak and Peter C. Hayes. *“Experimental Study of Phase Equilibria in the PbO-ZnO-“Fe₂O₃”-CaO+SiO₂) System in Air for High Lead Smelting Slags (CaO/SiO₂)=0.35 and PbO/(CaO+SiO₂)=5.0 by Weight)*. Metallurgical and Materials Transactions, Vol. 34B (2002), 817-825.
- [3]. E. Jak and Peter C. Hayes. *“Experimental Study of Phase Equilibria in the PbO-ZnO-“Fe₂O₃”-CaO+SiO₂ System in Air, with CaO/SiO₂ =0.35 and PbO/(CaO+SiO₂)=3.2”*. Metallurgical and Materials Transactions, Vol. 33B (2002) 851-863.
- [4]. E. Jak, B. Zhao, Ian Harvey, and Peter C. Hayes. *“Experimental Study of Phase Equilibria in the PbO-ZnO-“Fe₂O₃”-(CaO+SiO₂) System in Air for the Lead and Zinc Blast Furnace Sinters (CaO/SiO₂ Weight Ratio of 0.933 and PbO/(CaO+SiO₂) Ratios of 2.0 and 3.2)”*. Metallurgical and Materials Transactions, Vol. 33B (2003) 833-397.
- [5]. J. T. Chao, P. J. Dugdale, D.R. Morris and F. R. Steward. *“Gas Composition, Temperature and Pressure Measurements in a Lead Blast Furnace”*. Metallurgical and Materials Transactions, Vol. 9B (1978), 293-300.
- [6]. David R., Morris, Brent R. Amero, Philip G. Evans, William Petruk, and D. R. Owens *“Reactions of Sinter in Blast Furnace”*. Metallurgical and Materials Transactions, Vol. 14B (1983), 617-623.
- [7] T. J. O’Keefe, C. Bennett, E. R. Cole, *A microscopy study of lead sinter*, Metallurgical Transactions, Vol. 5 (1974), 427-432.
- [8] John R. Knoepke, Hung-Yang Tsai, Arthur E. Morris, *Factors influencing the production rate and quality of lead sinter*, Metallurgical Transactions B (1982), pp 15-29.
- [9] R. M. Smart, F. P. Glasser, *Compound Formation and Phase Equilibria in the System PbO-SiO₂*, Journal of the American Ceramic Society, Vol 57, (1974), pp 378–382.

- [10] Evgueni Jak, Peter C. Hayes, Naigang Liu *Experimental study of phase equilibria in the systems PbO_x-CaO and PbO_x-CaO-SiO₂*, Metallurgical and Materials Transactions B, Vol. 29, (1998), pp 541-553.
- [11] F. A. Calvo, A. Ballester, *The settling of metallic lead from lead blast furnace slag*, Metallurgical Transactions B, Vol. 17 (1986) pp 267-270.
- [12] Jaqueline López, Antonio Romero-S, Aurelio Hernandez, *Experimental Determination of the Liquidus Line in the High Bi₂O₃ Region in the TiO₂-Bi₂O₃ System*, Journal of the European Ceramic Society, Vol. 34 (2014), pp 3729-3734.
- [13] Jean-Philippe Harvey, Aïmen E. Gheribi, *Process Simulation and Control Optimization of a Blast Furnace Using Classical Thermodynamics Combined to a Direct Search Algorithm*, Metallurgical and Materials Transactions B, Vol.45 (2014) pp 307-327.
- [14] Antonio Ballester Pérez, Felisa González González, *Sinterización de Materias Primas no Ferreas I*, Ingeniería Química, Septiembre 1987 pp 183-189.
- [15] Baojun Zhao, *Sintering Applications*, Burcu Ertuğ, INTEC, 2013, pp 165-200
- [16] J. P. Constanteau, *Oxidation kinetics of lead sulfide*, Department of Materials and Engineering, Montréal, 1999
- [17] J. A. Romero, *Termodinámica y Diagramas de Equilibrio*, Departamento de Ingeniería Metalúrgica ESQIE-IPN, 2011
- [18] F. A. Calvo, A. Ballester, *Fusión reductora de minerales de plomo: pérdidas de metal en la escoria*, Departamento de Metalúrgica de la Facultad de Ciencias de la Universidad Complutense, Vol 30, 1984, pp 557-562
- [19] Mieke Campforts, Evgueni Jak, Bart Blanpain, Patrick Wollants, *Freeze-Lining Formation of a Synthetic Lead Slag: Part I. Microstructure Formation*, Metallurgical and Materials Transactions B Vol. 40B, 2009, 619-631
- [20] Mieke Campforts, Evgueni Jak, Bart Blanpain, Patrick Wollants, *Freeze-Lining Formation of a Synthetic Lead Slag: Part II. Thermal History*, Metallurgical and Materials Transactions B Vol. 40B, 2009, 632-642

- [21] Mieke Campforts, Evgueni Jak, Bart Blanpain, *The Importance of Slag Engineering in Freeze-Lining Applications*, Metallurgical and Materials Transactions B Vol 40b, 2009, 643-655
- [22] M. Pérez, A. Romero, A. Hernández, I. Almaguer, R. Benavides, *Distribution of lead and silver under lead blast furnace conditions*, revista de metalurgia Vol. 48 (3), 2012, 213-222
- [23] Verein Deutscher Eisenhüttenleute, *Slag Atlas*, Düsseldorf, 1995
- [24] Felipe A. Calvo, Antonio Ballester, *Lead losses in the slag of a reduction melting furnace*, VCH Weinheim 1986, 282-287
- [25] Sergei A. Degterov, Arthur D. Pelton, *Thermodynamic Modeling of Lead Distribution among Matte, Slag, and Liquid Copper*, Metallurgical and Materials Transactions B Volume 30B, 1999, 1033-1044
- [26] E. Jak, S. Degterov, B. Zhao, A.D. Pelton, P.C. Hayes, *Coupled Experimental and Thermodynamic Modeling Studies for Metallurgical Smelting and Coal Combustion Slag Systems*, Metallurgical and Materials Transactions B Vol. 31B, 2000, 621-630
- [27] Felipe A. Calvo, Antonio Ballester, *Lead losses in the slag of a reduction melting furnace*, VCH Weinheim, 1986, 282-287
- [28] Frederik Verhaege, Bart Blanpain, Patrik Wollants, *1D combined Flow and Thermodynamic Modeling of a Lead Blast Furnace*, Third International Conference on CFD in Minerals and Process Industries CSIRO, Melbourne, Australia, 2003, 449-454
- [29] Sahu, K K and Agrawal, A (2008) *Lead Zinc Extraction Processes. In: Proceedings on Extraction of Nonferrous Metals and their Recycling - A Training Programme*, National Metallurgical Laboratory, Jamshedpur, 2008
- [30] E. Jak, P. C. Hayes, *Phase Equilibria Determination in Complex Slags Systems*, South African Mining and Metallurgy, 2004, 85-103
- [31] M. Perez, A. Romero, A. Hernandez, *Effect of CaO/SiO₂ and Fe/SiO₂ ratios on phase equilibria in PbO-ZnO-CaO-SiO₂-Fe₂O₃ system in air*, Trans. Nonferrous Met. Soc. China, Vol 22, 2012, 665-674