



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS
EXTRACTIVAS

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA METALÚRGICA
SECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

*EFFECTO DE LA COMPOSICIÓN DE LA ESCORIA SOBRE SU
VISCOSIDAD EN EL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE PLOMO*

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS EN
INGENIERÍA METALÚRGICA

PRESENTA

Ing. HUGO PELÁEZ RAMÍREZ

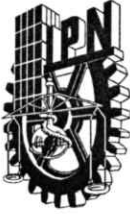
DIRECTORES DE TESIS

DR. JOSÉ ANTONIO ROMERO SERRANO
DR. JOSÚE JAIME LÓPEZ RODRÍGUEZ



CIUDAD DE MÉXICO.

JUNIO 2019



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

SIP-14
REP 2017

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de siendo las horas del día del mes de del se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis,

designada por el Colegio de Profesores de Posgrado de:

para examinar la tesis titulada:

por el (la) alumno (a):


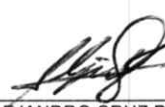

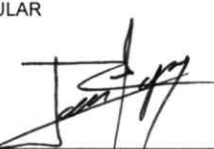

Apellido Paterno:	PELÁEZ	Apellido Materno:	RAMÍREZ	Nombre (s):	HUGO
-------------------	--------	-------------------	---------	-------------	------

Número de registro:

Aspirante del Programa Académico de Posgrado:

Después de la lectura y revisión individual, así como el análisis e intercambio de opiniones, los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR** **NO APROBAR** la tesis, en virtud de los motivos siguientes:

Comisión Revisora de Tesis

 DR. JOSÉ ANTONIO ROMERO SERRANO DIRECTOR DE TESIS 12164-EI-16 COLEGIADO TITULAR	 DR. ALEJANDRO CRUZ RAMÍREZ 13543-EE-18/3 COLEGIADO TITULAR	 DR. JOSÉ FEDERICO CHÁVEZ ALCALÁ 13673-EI-18/6 COLEGIADO TITULAR
 DR. JOSUÉ JAIME LÓPEZ RODRÍGUEZ DIRECTOR DE TESIS (EXTERNO)	 DR. AURELIO HERNÁNDEZ RAMÍREZ 13636-EA-18/3 COLEGIADO TITULAR	

Presidente del Colegio de Profesores


 DRA. GUADALUPE SILVA OLIVER

 ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS
 SECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México, D.F. el día 17 del mes de Junio del año 2019, el que suscribe Ing. HUGO PELÁEZ RAMÍREZ alumno del Programa de MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA METALÚRGICA, con número de registro A170132, adscrito a la ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS, manifiesto que es el autor intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del Dr. José Antonio Romero Serrano y Dr. Josué Jaime López Rodríguez y cede los derechos del trabajo titulado Efecto de la composición de la escoria sobre su viscosidad en el proceso de producción de plomo, 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 directores del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección pelaez.esiqie@gmail.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Ing. Hugo Peláez Ramírez

A mi madre Teresa Ramirez Ruiz,

Y mi hermano Eduardo Peláez Ramirez

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a las siguientes instituciones por los recursos financieros otorgados durante mis estudios de maestría

Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)

FUNDACION TELMEX TELCEL

PEÑOLES

Sección de Estudios de Posgrado e Investigación de la ESIQIE

A los asesores: Dr. José Antonio Romero Serrano y Dr. Josué Jaime López Rodríguez por su apoyo y orientación durante el trabajo de investigación.

A mi tío Miguel Ángel Morgan Jiménez a quien agradezco su orientación personal y profesional

A mis tías: Ángela, Margarita, Eloísa y Apolonia

CONTENIDO

<i>LISTA DE FIGURAS</i>	<i>iii</i>
<i>LISTA DE TABLAS</i>	<i>vi</i>
<i>RESUMEN</i>	<i>vii</i>
<i>ABSTRACT</i>	<i>viii</i>
1. INTRODUCCIÓN	1
OBJETIVO GENERAL	3
OBJETIVOS PARTICULARES	3
2. ANTECEDENTES	4
2.1. PROPIEDADES DEL PLOMO.....	4
2.2. MINERALES DE PLOMO	4
2.3. PROCESO DE SINTERIZACIÓN.....	5
2.4. FUSION EN HORNO DE SOPLO	7
2.5. REACCIONES EN EL HORNO DE SOPLO	9
2.6. PRINCIPALES USOS DEL PLOMO.....	10
2.7. PRODUCCIÓN MUNDIAL DE PLOMO	11
2.8. ESCORIAS	12
2.9. BASICIDAD EN LA ESCORIA.....	14
2.10. VISCOSIDAD	15
2.11. MEDICIÓN DE LA VISCOSIDAD	18
2.12. DEPENDENCIA DE LA VISCOSIDAD CON LA TEMPERATURA.....	19
2.13. FACTORES DE INFLUENCIA PARA LA VISCOSIDAD	21
2.14. ECUACIÓN DE EINSTEIN-ROSCOE.....	22

3.	<i>METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....</i>	<i>25</i>
3.1.	DISEÑO EXPERIMENTAL PARA LA MEDICIÓN DE LA VISCOSIDAD	26
3.2.	DISEÑO DE PRUEBAS EXPERIMENTALES PARA LA VISCOSIDAD	28
3.3.	DISEÑO EXPERIMENTAL PARA EL ESTUDIO DE LAS FASES PRESENTES EN LA ESCORIA	30
4.	<i>RESULTADOS.....</i>	<i>34</i>
4.1.	RESULTADOS DE VISCOSIDAD OBTENIDOS CON EL SOFTWARE FACTSAGE.....	39
4.2.	FASES PRESENTES EN LA ESCORIA.....	42
4.3.	ESTUDIO TERMODINÁMICO	46
4.4.	DIFRACCIÓN DE RAYOS X	53
4.5.	MODELO DE VISCOSIDAD DE EINSTEIN-ROSCOE.....	56
5.	<i>CONCLUSIONES</i>	<i>61</i>
6.	<i>BIBLIOGRAFÍA</i>	<i>62</i>
7.	<i>ANEXOS</i>	<i>65</i>

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Detalles de la máquina de sinterizado.	6
Figura 2. Esquema del Horno de Soplo.....	7
Figura 3. Principales usos del plomo	10
Figura 4. Producción mundial de la producción de Plomo	11
Figura 5. Representación del flujo viscoso de un líquido en respuesta a una fuerza de corte aplicada	15
Figura 6. Esfuerzo de corte - comportamiento de la velocidad de corte de fluidos newtonianos y no newtonianos	16
Figura 7. Método de cilindro concéntrico	18
Figura 8. Diagrama esquemático de la definición de Temperatura de viscosidad crítica (TCV) (5)	20
Figura 9. Factores de influencia para la viscosidad parcialmente y totalmente liquida.....	21
Figura 10. Diagrama de metodología experimental de equilibrio y temple.	25
Figura 11. Esquema del sistema experimental para la medición de viscosidad.	26
Figura 12. Dimensiones del crisol cromo-magnesita.	27
Figura 13. Dimensiones del husillo de molibdeno en milímetros.	27
Figura 14. Estándar empleado en la calibración del Viscosímetro.	28
Figura 15 Esquema general del equipo experimental. a) Viscosímetro tipo rotacional; b) Horno vertical; c) Tubo de alta alúmina; d) Gas Argón	28
Figura 16 Esquema experimental para las pruebas de equilibrio y temple.....	32
Figura 17. Dimensiones; a) crisol y b) tapa de molibdeno	32
Figura 18. Esquema general del equipo experimental para las pruebas de equilibrio.....	33
Figura 19. Puntos experimentales entre los límites mínimo y máximo.....	35

Figura 20. Gráfica de distribución normal en función de la viscosidad.....	35
Figura 21. Resultado de viscosidad de las escorias a 1300°C.	36
Figura 22. Diagrama de fases del sistema CaO-SiO ₂ -FeO.	37
Figura 23. Resultados experimentales y calculados para escorias con Fe/SiO ₂ de 1.26 y 1.7.	38
Figura 24. Resultados experimentales y calculados para escorias con Fe/SiO ₂ de 1.26 y 1.0.	38
Figura 25. Procedimiento programa FactSage módulo viscosidad.	39
Figura 26. Ventana principal del programa FactSage.	40
Figura 27. Hoja de cálculo módulo viscosidad.	40
Figura 28. Resultado de viscosidad de las escorias a 1300°C.	41
Figura 29. Análisis mediante MEB-EDS de las fases formadas en escoria con basicidad de 0.40 y una relación de Fe/SiO ₂ de 1.26.	42
Figura 30. Principales fases cristalinas en equilibrio a 1300°C.	44
Figura 31 Porcentaje en volumen de sólidos en las principales fases cristalinas en equilibrio a 1300°C.....	45
Figura 32. Procedimiento Programa de cómputo FactSage Módulo Equilib.	47
Figura 33. Ventana principal del programa FactSage.	48
Figura 34. Ventana de reactivos.	48
Figura 35. Ventana de Menú - Posibles productos - Temperatura y Presión final - Cálculo de equilibrio.....	49
Figura 36. Ventana de Resultados.	49
Figura 37. Gráfica de las cantidades en porcentaje masa de sólidos en función con la viscosidad, basicidad CaO/SiO ₂ y la relación Fe/SiO ₂	52
Figura 38. Gráfica de las cantidades en porcentaje masa de escoria líquida en función con la viscosidad, basicidad CaO/SiO ₂ y la relación Fe/SiO ₂	52

Figura 39. Patrón de DRX de escoria líquida con basicidad $\text{CaO}/\text{SiO}_2=1.027$ y relación de $\text{Fe}/\text{SiO}_2=1.26$.	53
Figura 40. Patrón DRX de Escoria Líquida con basicidad $\text{CaO}/\text{SiO}_2=1.027$ y relación de $\text{Fe}/\text{SiO}_2=1.70$.	54
Figura 41. Patrón DRX de Fe_3O_4, CaSiO_3, $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$ con basicidad $\text{CaO}/\text{SiO}_2=1.027$ y relación de $\text{Fe}/\text{SiO}_2=1.26$.	54
Figura 42. Patrón DRX de Fe_3O_4, CaSiO_3, $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$ con basicidad $\text{CaO}/\text{SiO}_2=1.027$ y relación de $\text{Fe}/\text{SiO}_2=1.70$.	55
Figura 43. Patrón DRX de PbS, CaSO_4, Cu_2S, ZnS con basicidad $\text{CaO}/\text{SiO}_2=1.027$ y relación de $\text{Fe}/\text{SiO}_2=1.26$.	55
Figura 44. Patrón DRX de PbS, CaSO_4, Cu_2S, ZnS, Cu_5FeS_4 con basicidad $\text{CaO}/\text{SiO}_2=1.027$ y relación de $\text{Fe}/\text{SiO}_2=1.70$.	56
Figura 45. Zona Valida de la Ecuación de Einstein-Roscoe	59
Figura 46. Efecto de la Temperatura en la densidad de escorias fundidas.	72

LISTA DE TABLAS

<i>Tabla 1. Valores de los factores a y n de la ecuación de Einstein-Roscoe tomados de varias referencias.</i>	<i>23</i>
<i>Tabla 2. Composición química de la escoria del horno de sople.</i>	<i>29</i>
<i>Tabla 3. Cantidades de CaO, SiO_2 y Fe_2O_3 que se requieren adicionar por cada 100g de la escoria base.</i>	<i>30</i>
<i>Tabla 4. Parámetros estadísticos de los resultados de viscosidad de la escoria con $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0.8$ y $\text{Fe}/\text{SiO}_2 = 1.7$ a 1300°C</i>	<i>34</i>
<i>Tabla 5 Resultados de viscosidad de las escorias</i>	<i>36</i>
<i>Tabla 6. Resultados de viscosidad de las escorias con software FactSage.</i>	<i>41</i>
<i>Tabla 7 Cantidades en gramos y porcentaje masa de Fases En Equilibrio $\text{Fe}/\text{SiO}_2=1.26$ obtenidos con el Software FactSage</i>	<i>50</i>
<i>Tabla 8 Cantidades en gramos y porcentaje masa de Fases en Equilibrio $\text{Fe}/\text{SiO}_2=1.70$ obtenidos con el Software FactSage</i>	<i>50</i>
<i>Tabla 9. Porcentaje masa de escoria líquida y sólidos en relación con la viscosidad basicidad CaO/SiO_2 y la relación Fe/SiO_2</i>	<i>51</i>
<i>Tabla 10. Densidad de las Fases Sólidas en Equilibrio a una temperatura de 1300°C</i>	<i>57</i>
<i>Tabla 11. Fracción Volumétrica de Sólidos y Viscosidad líquida</i>	<i>57</i>
<i>Tabla 12 Composición química de la escoria del horno de sople con las cantidades adicionadas de Fundentes</i>	<i>65</i>
<i>Tabla 13. Resultados de Fases en Equilibrio [FactSage]</i>	<i>66</i>
<i>Tabla 14 Cantidades y proporciones de fases en escorias</i>	<i>71</i>

RESUMEN

La viscosidad es una de las propiedades fisicoquímicas clave de las escorias que influye en el rendimiento y el efecto directo sobre las condiciones cinéticas de los procesos pirometalúrgicos. La viscosidad de las escorias es una función compleja de la composición de la escoria, la temperatura y la estructura interna. Este trabajo contempla los resultados de la medición de viscosidad de las escorias con diferentes basicidades y relaciones Fe/SiO_2 , a una temperatura de 1300°C . Se utilizó una escoria base obtenida del proceso de un horno de sople. De acuerdo al análisis químico la escoria base contiene una basicidad de $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1.027$ y una relación $\text{Fe}/\text{SiO}_2 = 1.26$. A dicha escoria se le adicionaron cantidades específicas de CaO , SiO_2 y Fe_2O_3 con el objetivo de obtener escorias con las relaciones $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0.4, 0.6, 0.8, 1.027$ y 1.2 , y $\text{Fe}/\text{SiO}_2 = 0.7, 1.0, 1.26$ y 1.7 . La viscosidad obtenida para la escoria base fue de 1114 mPa s (1114 cP). De acuerdo a las mediciones de viscosidad realizadas con un viscosímetro de tipo rotacional acoplado a un horno vertical se establece que a medida que se incrementa la basicidad, la viscosidad de la escoria disminuye manteniendo constante la relación de Fe/SiO_2 . Los menores valores de viscosidad se obtuvieron con la relación de $\text{Fe}/\text{SiO}_2 = 1.26$.

En forma complementaria también se muestran los resultados del estudio de las pruebas de equilibrio químico desarrolladas para determinar las fases presentes en las escorias del horno de sople en función de la temperatura y su composición. El desarrollo experimental consistió en calentar la escoria hasta una temperatura de 1300°C durante un tiempo de 30 minutos para alcanzar el equilibrio de fases a alta temperatura y enfriarlas inmediatamente con el objetivo de mantener las fases formadas. Finalmente se caracterizaron dichas fases mediante difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y microanálisis (MEB – EDS). La viscosidad teórica y experimental se relacionó con el modelo matemático de Einstein-Roscoe en función del efecto de la fracción volumétrica de sólidos, el modelo establecido está limitado a basicidades menores a 0.6.

Palabras clave: Viscosidad, basicidad, alto horno de plomo, equilibrio químico de fases.

ABSTRACT

Viscosity is one of the key physicochemical properties of slags that influences the performance and direct effect on the kinetic conditions of pyrometallurgical processes. The slag viscosity is a complex function of slag composition, temperature and internal structure. This work shows the results of the viscosity measurement of the slag with different basicities and Fe/SiO₂ ratios, at a temperature of 1300 ° C. A base slag obtained from the process of a blast furnace was used. According to the chemical analysis the base slag contains a basicity of CaO/SiO₂ = 1.027 and a Fe/SiO₂ ratio = 1.26. To this slag were added specific amounts of CaO, SiO₂ and Fe₂O₃ in order to obtain slags with the CaO/SiO₂ ratios = 0.4, 0.6, 0.8, 1.027 and 1.2, and Fe/SiO₂ = 0.7, 1.0, 1.26 and 1.7. The viscosity obtained for the base slag was 1114 mPa s (1114 cP). According to the viscosity measurements made with a rotational type viscometer coupled to a vertical furnace, it is established that as the basicity increases, the viscosity of the slag decreases keeping the Fe/SiO₂ ratio constant. The lowest viscosity values were obtained with the ratio of Fe/SiO₂ = 1.26.

In a complementary way, the results of the study of the chemical equilibrium and quenching tests were also shown, which were developed to determine the phases present in the blast furnace slags according to the temperature and its composition. The experimental development consisted of heating the slag to a temperature of 1300 °C for 30 minutes to reach the equilibrium of phases at high temperature and to cool them immediately in order to maintain the phases formed. Finally, these phases were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and microanalysis (MEB - EDS). The theoretical and experimental viscosity was related to the mathematical model of Einstein-Roscoe depending on the effect of the volumetric fraction of solids, the established model is limited to basicities less than 0.6.

Key words: Viscosity, basicity, lead blast furnace, chemical equilibrium of phases.

1. INTRODUCCIÓN

El plomo metálico es un producto no ferroso importante en una industria moderna como ha sido desde la antigüedad. La preocupación por la toxicidad del plomo ha provocado sustituciones en algunos usos y prohibiciones en otros, en consecuencia, el mercado líder ahora depende de la batería de almacenamiento de plomo.

El principal uso del plomo es en acumuladores automotrices debido al crecimiento en el campo del transporte, principalmente en los automóviles convencionales de combustión interna.

En el horno de soplo se lleva a cabo el proceso de reducción del sinter con coque a altas temperaturas para la obtención de plomo impuro, escoria, polvos de tragante y gas pobre en CO ^[1].

La escoria se forma principalmente de óxidos (CaO, Fe₂O₃, SiO₂, ZnO, PbO) ^[2]. También contiene metales disueltos y suspendidos (plomo, cobre, plata), que son una pérdida económica potencial. Las propiedades químicas y físicas de la escoria tienen un efecto considerable en el rendimiento del horno, la separación del producto, la recuperación del metal y el consumo de coque en el horno. La escoria de alto horno de plomo debe tener un bajo punto de fusión y ser adecuadamente fluida (baja viscosidad) a la temperatura del proceso.

La metalurgia de las escorias es una parte esencial de la fabricación de metales. Las escorias se utilizan para refinar el metal, es decir, para disolver los elementos de impurezas del metal y lograr la composición requerida. Las escorias eliminan las inclusiones no metálicas perjudiciales (óxidos y sulfuros), protegen al metal de la atmósfera oxidante y también actúan como capa de aislamiento térmico sobre metal fundido ^[3].

Las escorias del horno de soplo no deben contener más del 0.7 % de plomo, 0.2 % de antimonio, 1 % de cobre y 15 gramos de plata por tonelada. Es frecuente

encontrar asociado al plomo, la plata de la misma estructura de la galena e incluso oro (Au), lo que en algunos casos supone un valor significativo.

La viscosidad es una de las propiedades físicas más importantes de la escoria. Desde hace mucho tiempo se reconoce la importancia de las viscosidades de la escoria en muchos procesos metalúrgicos que implican la producción, el refinado y la colada, tanto en la fabricación de acero así como en la metalurgia no ferrosa en vista de su efecto directo sobre las condiciones cinéticas de los procesos. La viscosidad de la escoria fundida está relacionada con su estructura interna y es muy sensible a los cambios de temperatura, composición de la escoria y presión parcial de oxígeno ^[4].

Generalmente, la viscosidad de la escoria es difícil de ser medida con precisión y es estimada por métodos empíricos. Las mediciones de viscosidad también son muy costosas de realizar.

Es por ello que en este trabajo se enfoca en determinar de forma experimental la viscosidad de una escoria a diferentes composiciones químicas utilizando un viscosímetro de tipo rotacional acoplado a un horno de tubo vertical calentado mediante resistencias eléctricas. La calibración del viscosímetro se realizó empleando el estándar Brookfield No. 110316 con viscosidad de 945 mPa s a 25°C.

Mediante el uso del software FactSage ^[5] en el módulo de viscosidad se calcula la viscosidad teórica de las diferentes muestras a la temperatura de operación.

OBJETIVO GENERAL

Determinar el efecto de la basicidad (CaO/SiO_2) y la relación Fe/SiO_2 de una escoria del proceso del horno de sople sobre su viscosidad y relacionarlo con su estructura a alta temperatura

OBJETIVOS PARTICULARES

- a) Implementar el viscosímetro de alta temperatura.
- b) Realizar las pruebas de medición de viscosidad
- c) Realizar pruebas de equilibrio y temple para identificar las fases formadas en las escorias con las composiciones de trabajo.
- d) Determinar las fases formadas en las escorias empleando Microscopia Electrónica de Barrido y Difracción de rayos X.
- e) Evaluación teórica de viscosidad y fases en equilibrio mediante el software FactSage.
- f) Aplicar y validar el modelo matemático de Einstein-Roscoe con los datos teóricos y experimentales en función del efecto de la fracción volumétrica de sólidos.
- g) Establecer los parámetros de operación adecuados de viscosidad, basicidad, relación Fe/SiO_2 para la operación industrial.

2. ANTECEDENTES

2.1. PROPIEDADES DEL PLOMO

El plomo se encuentra en el grupo 4A de la tabla periódica. El elemento muestra valencias de 2+ y 4+. Las propiedades físicas sobresalientes del plomo son su bajo punto de fusión, alta densidad y maleabilidad. El metal se puede trabajar fácilmente por laminado, extrusión, y es ligeramente dúctil ^[1].

Dentro de sus propiedades químicas se distingue una gran resistencia a la corrosión en aire y en presencia de humedad ^[1]. El plomo es atacado sólo por ácidos fuertes en una alta concentración, con excepción del ácido nítrico el cual en bajas concentraciones reacciona con dicho metal y los ácidos orgánicos atacan al plomo en una atmósfera oxidante. En cuanto a las bases fuertes no presenta buena resistencia debido a la formación de plumbatos que son sales que contiene oxianiones del plomo.

Las aplicaciones más relevantes del plomo se encuentran en las baterías plomo – ácido, revestimiento de cables y materiales de construcción. Debido a su alta densidad también es empleado como protección de rayos X y rayos gamma ya que este tipo de radiación electromagnética es muy energética por su elevada frecuencia y corta longitud de onda.

2.2. MINERALES DE PLOMO

El plomo se extrae de diferentes minerales principalmente de la galena PbS , (teóricamente 86.6% Pb). Otros minerales de plomo Incluyen sulfuros mixtos tales como jamesonita, $Pb_4(SbFe)_7S_{14}$ (40% de Pb) y boulangerita $Pb_5Sb_4S_{11}$ (58% de

Pb); anglesita, PbSO_4 (68.3% Pb), un producto de oxidación de galena, cerusita o mineral de plomo blanco, PbCO_3 (77.5% Pb), un producto de descomposición de galena; piromorfita, también calificado como mineral de plomo verde, marrón $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ (76% Pb); vanadinita, $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$; wulfenita o mineral de plomo amarillo, PbMoO_4 (56% Pb); crocoíta PbCrO_4 ; y fosgenita, $\text{Pb}_2\text{Cl}_2\text{CO}_3$ ^[1]. Las impurezas frecuentes en el mineral de plomo son zinc, cobre, arsénico, estaño, antimonio, plata, oro y bismuto.

Existe una asociación natural de plata con los minerales de plomo, aunque en cantidades muy inferiores, obteniéndose también cobre y antimonio como subproductos ^[1].

2.3. PROCESO DE SINTERIZACIÓN

Para la reducción en el horno de soplo es preciso preparar una carga en trozos, con una estructura y composición adecuada, a la vez que se tuesta el concentrado fino de galena eliminando el SO_2 y dejando un óxido poroso y con aditivos fundentes ^[1]. La estructura rígida, a la vez que porosa, necesaria para un sínter de horno reactivo precisa de otros constituyentes que le den consistencia. Éstos son los silicatos de plomo, de hierro, de calcio y también las ferritas, que generan una red de soporte a la temperatura de sinterización, que es precisamente aquella a la que algunos de los compuestos citados inician su fusión produciendo la unión entre las partículas de óxido.

El proceso de sinterización que se desarrolló inicialmente sobre parrillas estáticas, se extendió industrialmente una vez desarrollada la máquina continua Dwight-Lloyd, a principios del siglo XX. En esta máquina se pasa el aire tostador por el lecho incendiado, que viaja a velocidad constante en bandejas de forma que el frente de llama atraviesa la altura del lecho desde el inicio hasta la caída.

El contenido máximo de una máquina de sinterización con soplo descendente es del 35-40% de plomo para no tener graves problemas de cegado de las cajas de aire por fusión del metal. El soplado hacia arriba se efectúa con aire a menor velocidad, se carga más de SO_2 y además el contenido de plomo de la carga puede subir hasta el 50% [1].

Un esquema de la máquina de sinterizado se muestra en la Figura 1, donde se divide en dos etapas una etapa de ignición y otra autógena. En el proceso de sinterización se generan las reacciones de los principales minerales de plomo para la obtención de sinter así como los diferentes óxidos, sulfatos y silicatos de plomo los cuales son de tipo exotérmica, propiciando incluso la obtención de gas rico en SO_2 .

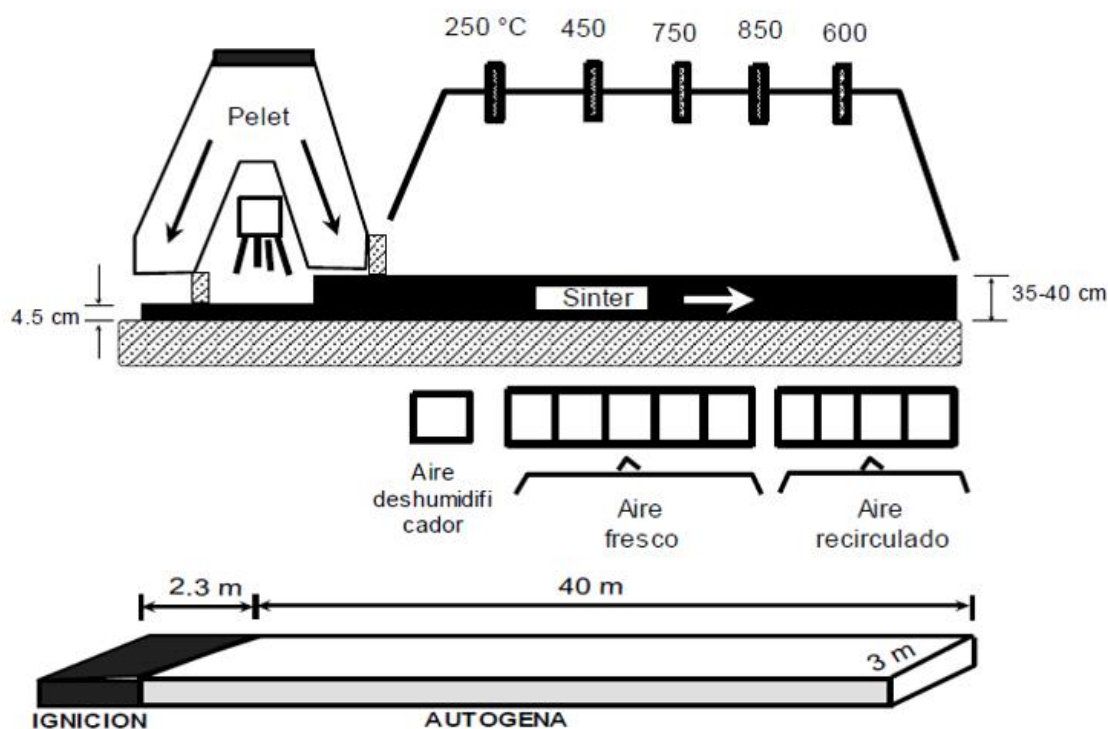


Figura 1. Detalles de la máquina de sinterizado [6].

2.4. FUSION EN HORNO DE SOPLO

En el horno de sople se lleva a cabo el proceso de reducción del sinter con coque, a altas temperaturas para obtener plomo metálico y otros metales de más fácil reducción, entre los que se encuentran el cobre y el antimonio obteniéndose con ellos los metales preciosos [1].

La carga del horno está formada por sinter, coque, para la reducción y el calentamiento, y otros materiales oxidados susceptibles de ser cargados en el horno de sople: minerales, residuos, etc.

La Figura 2 muestra las zonas que se presentan en un horno de sople

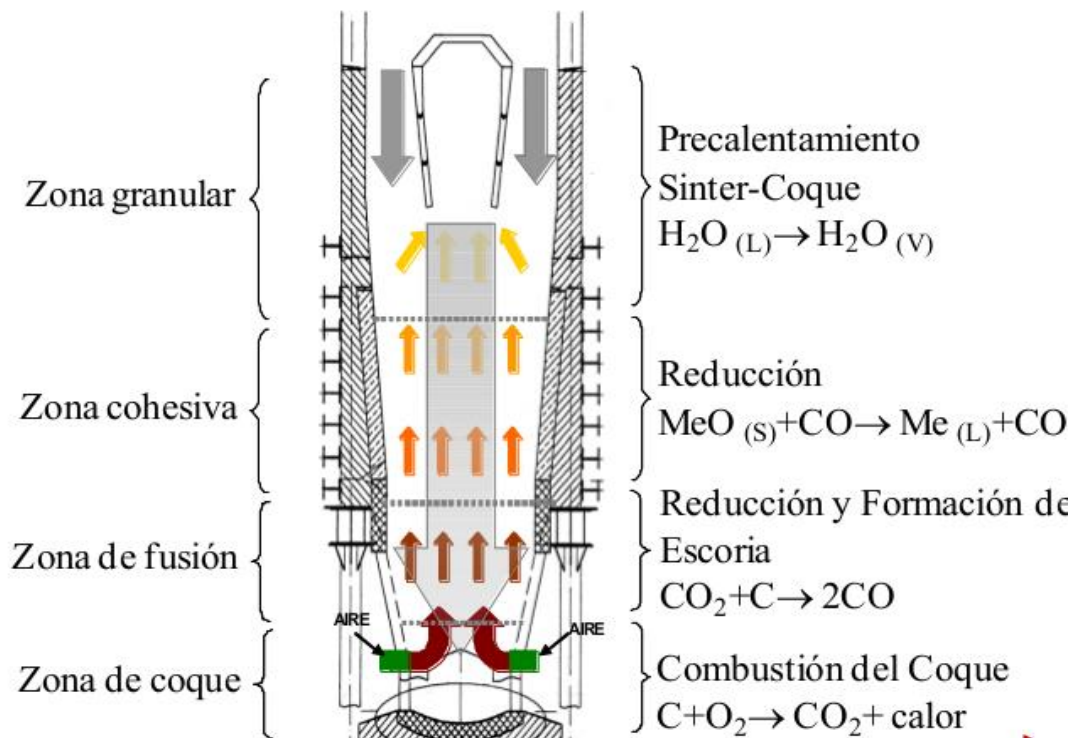


Figura 2. Esquema del Horno de Sople.

En el horno se pueden distinguir las siguientes zonas:

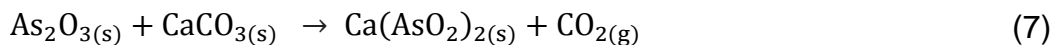
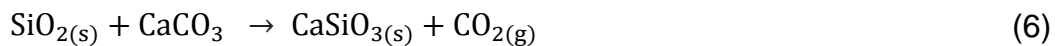
- I. La zona superior, o de secado y precalentamiento (hasta 200 300 °C)
- II. La zona de reducción indirecta, en fase sólida, que llega hasta los 900°C; en ella el material sin fundir reacciona, en contracorriente, con el gas reductor mayoritariamente CO. En la parte baja de esta zona comienza la fusión de los metales reducidos.
- III. La zona de fusión donde se forma la escoria a partir de los fundentes y de los componentes de la ganga y en la que alcanza una temperatura de 1200°C.
- IV. La zona de reducción directa en donde se efectúa la combustión del coque.

La mayoría de las reacciones formadoras del metal comienzan en la cuba, se aceleran en la zona pastosa o de formación incipiente de la escoria y termina en la fusión. Los óxidos de plomo se reducen en la cuba, en su parte alta, por reacción indirecta: los sulfatos y sulfatos básicos pueden reaccionar con el poco sulfuro que haya en el horno para dar plomo metálico, aunque también reaccionan con silicatos; y los silicatos de plomo formados se reducen en la zona de fusión con carbono sólido. Los metales como el cobre se unen al azufre para formar una fase mate o, en ausencia de éste, se disuelven en el plomo. El mismo camino del cobre lo siguen los metales preciosos que se incorporan al bullión o lo hacen al mate.

El antimonio se reduce paralelamente al plomo, impurificándolo. El arsénico puede volatilizarse y oxidarse en los gases, pero si hay presencia de cobre, hierro y níquel se puede formar una fase fundida, inmiscible en las demás, llamada Speiss. Las reacciones en el crisol son de recuperación entre componentes de la escoria y el plomo metálico^[1].

2.5. REACCIONES EN EL HORNO DE SOPLO

Las principales reacciones que se muestran en el interior del horno de soplo se muestran a continuación:



Como productos del horno de soplo se pueden mencionar:

- Plomo impuro**, llamado bullión.
- Escoria ferrífera (ferrosocálcica) y cinquifera**, por lo que debe recuperarse este metal si conviene.
- Mate**, que se forma si hay suficiente azufre en el metal y que generalmente, contiene al cobre si éste está presente en la carga, se retira y recircula a la planta de cobre. En el proceso de afino, durante el decobrizado con azufre, se forma un sulfuro de cobre y plomo que también se aprovecha.
- Speiss**, que se forma si hay exceso de arsénico y metales tales como el hierro, níquel, cobalto, etc, que no son absorbidos por el mate. También arrastra metales preciosos y, por ello, no es deseable.
- Polvos de tragante**, en los que se acumula el cadmio si está presente. Se recuperan en un filtro de mangas a la salida del tragante.
- Gas pobre en CO**, el cual debe ser mantenido en torno al 3%, ya que el horno no es un gasificador sino un reactor para reducir.

g) **Escoria ferroso cálcica**, que pertenece al sistema $\text{SiO}_2\text{-FeO-CaO}$ y con composiciones que propician una baja viscosidad y bajo punto de fusión. Las escorias son ácidas con excesos importantes de sílice sobre la fayalita, Fe_2SiO_4 y sobre el metasilicato de calcio, CaSiO_3 .

2.6. PRINCIPALES USOS DEL PLOMO

Sin duda, el mayor uso del plomo es la fabricación de baterías para autos. La primera batería de plomo fue creada por Gaston Plante en 1859, y desde ese momento la demanda del plomo para este fin se ha incrementado. Actualmente, alrededor del 80% de todo el plomo se destina a esta aplicación [7].

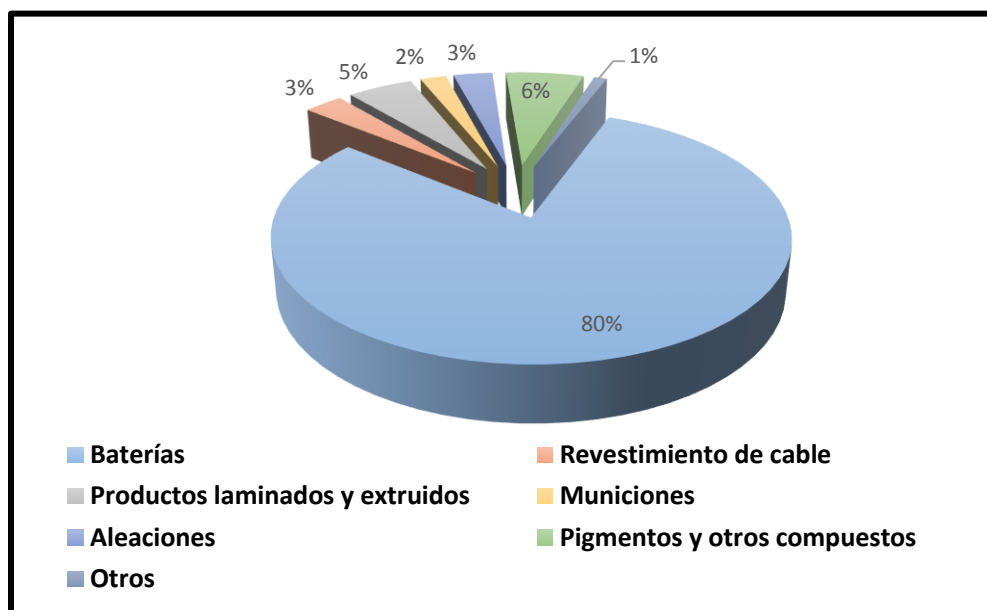


Figura 3. Principales usos del plomo [7].

Otro de sus usos más conocidos es en la medicina. El plomo, que debido a su elevada densidad, es un buen protector contra la radiación producida por las

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

Los patrones de uso final promedio de los últimos cinco años se ilustran en la Figura 3 de acuerdo al grupo Internacional de Estudio de Plomo y zinc [7].

2.7. PRODUCCIÓN MUNDIAL DE PLOMO

De acuerdo con datos de ILZSG [7], la producción minera global del plomo, experimentó un ligero decremento de 0.9% en 2017 con respecto al año anterior, situándose en 4.75 millones de toneladas Figura 4.

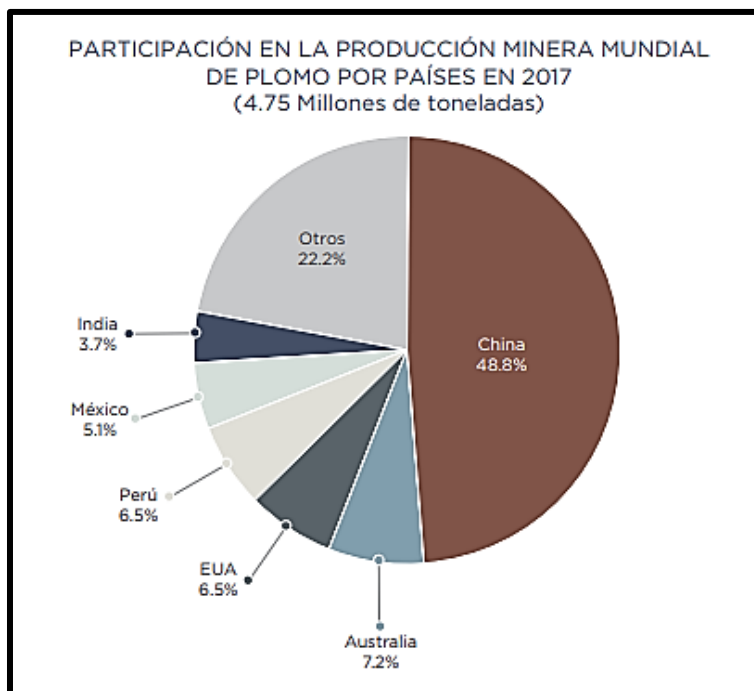


Figura 4. Producción mundial de la producción de Plomo [8].

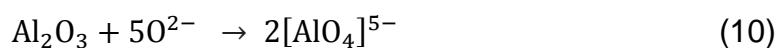
Según esta institución, el crecimiento fue impulsado por China, India y Kazajistán que contrarrestaron los menores volúmenes en Australia, Suecia y EUA. México se situó en la quinta posición.

El mercado del plomo se había mantenido en balance en la historia reciente, registrando faltantes/excedentes equivalentes a menos de 1% de la demanda global, en promedio durante el periodo 2007-2016. De acuerdo con cifras del ILZSG, el mercado del plomo registró un déficit significativo de 184 mil toneladas en 2017 [8].

2.8. ESCORIAS

La metalurgia de las escorias es una parte esencial de la fabricación de metales. La escoria está formada por diferentes óxidos. Los óxidos presentes en una escoria se clasifican en básicos o donadores de oxígeno, ácidos o receptores de oxígeno y anfóteros, estos últimos pueden comportarse de dos formas posibles en función a su composición química como óxido básico modificador de red proporciona O^{2-} para la despolimerización, disminuyendo la viscosidad.

Cuando la viscosidad alcanza un valor mínimo el óxido anfótero comienza a comportarse como formador de red que consume O^{2-} y polimeriza las redes para el aumento de la viscosidad. Este comportamiento anfótero puede expresarse mediante las reacciones (9) y (10) como lo describe Sano [9].



Las principales finalidades de una escoria son disolver impurezas, eliminar las inclusiones, proteger al metal de la atmósfera oxidante y el aislamiento térmico. Sin

embargo es necesario que posea un valor óptimo de viscosidad con el objetivo de una adecuada separación entre metal y la escoria y de esta forma evitar el arrastre de metales de alto valor agregado, por ejemplo (Au) y (Ag).

La viscosidad es una propiedad física que tiene una relación directa con la cinética del proceso pirometalúrgico la cual es sensible a la temperatura, composición química de la escoria y presión parcial de oxígeno [3].

La medición de viscosidad de la escoria puede resultar un proceso complicado y de alto costo por métodos experimentales es por eso que se han desarrollado métodos empíricos que permitan predecir el valor de la viscosidad.

Además, la escoria es a menudo un medio donde las reacciones tienen lugar. Los diversos procesos y finalidades diferentes en las que están implicadas las escorias, cada uno exige obviamente propiedades particulares y por lo tanto una cierta composición.

Las propiedades fisicoquímicas de las escorias metalúrgicas están controladas principalmente por su estructura. Se han propuesto dos teorías para explicar la estructura de las escorias líquidas y sus propiedades físico-químicas: teorías molecular y iónica.

La teoría molecular supone que una escoria líquida está compuesta por óxidos individuales, fluoruros, etc., por ejemplo SiO_2 , Al_2O_3 , FeO , CaO , CaF_2 , etc., y que estos pueden combinarse para formar $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, etc. Esta proposición conduce al uso de la actividad de un componente, por ejemplo SiO_2 , que permite caracterizar los efectos de adiciones de CaO (10). Sin embargo, los estudios de conductividad eléctrica han demostrado que el mecanismo de conducción en escorias líquidas es predominantemente iónico y que la conducción electrónica sólo es importante en escorias que contienen más del 70% FeO o MnO .

Por lo tanto, la escoria líquida debe ser de naturaleza iónica. Herasymenko [10] propuso en primer lugar la teoría de que las escorias líquidas consistían en cationes,

tales como Ca^{2+} , Fe^{2+} , etc., [II] aniones tales como O^{2-} , F^- , S^{2-} y [III] complejos aniónicos tales como SiO_4^{4-} , PO_4^{3-} , AlO_3^{3-} .

2.9. BASICIDAD EN LA ESCORIA

La basicidad es la medida de la proporción de los óxidos básicos y ácidos en la escoria. Reacciones tales como la desulfuración y la desfosforización del acero dependen de la actividad del oxígeno libre ($a_{\text{O}^{2-}}$) en la masa fundida. Sin embargo, se sabe que estas reacciones de refinado se mejoran con el uso de escorias más "básicas" [10].

El índice más simple de la basicidad es la relación ($\% \text{CaO} / \% \text{SiO}_2$) sin embargo esta relación no considera otros óxidos MgO , Al_2O_3 , FeO , PbO , CuO , etc, los cuales se encuentran presentes en escorias obtenidas en procesos de tipo industrial. La basicidad tiene influencia directa en la viscosidad dinámica, temperatura y estructura.

De acuerdo a los diferentes estudios realizados se ha encontrado que el aumento en la basicidad disminuye la viscosidad, mientras que alcanza su valor mínimo. En los valores más altos de la relación CaO/SiO_2 la viscosidad aumenta de nuevo. En la mayoría de los óxidos la viscosidad disminuye exponencialmente con el aumento de la temperatura [11].

Un enfoque termodinámico para la actividad de la fase sólida primaria en escorias fundidas dio como resultado una relación razonable entre la viscosidad y los componentes de la escoria. En general, un aumento en la basicidad disminuye la viscosidad en las escorias, porque la estructura del silicato cambia la red tridimensional a grupos aniónicos discretos que contienen cadenas o anillos simples a medida que aumentan los óxidos básicos.

Por otro lado, la viscosidad de las escorias aumenta al aumentar la basicidad, lo que no puede explicarse por la despolimerización de la red de silicatos. El

comportamiento de la viscosidad de la escoria puede verse afectado por compuestos sólidos tal como silicato, melilita, merwinita, etc [12].

2.10. VISCOSIDAD

La propiedad característica del flujo viscoso, la viscosidad, es una medida de la resistencia a la deformación de un material no cristalino. Para flujo viscoso en un líquido que se origina a partir de las tensiones de cizallamiento impuestas por dos placas planas y paralelas [13].

La ecuación 11 muestra que la viscosidad es la relación entre el esfuerzo cortante τ aplicado y el cambio en la velocidad dv con la distancia dy en una dirección perpendicular y alejada de las placas [13]. El esquema se representa en la figura 5

$$\eta = \frac{\tau}{dv/dy} = \frac{F/A}{dv/dy} \quad (11)$$

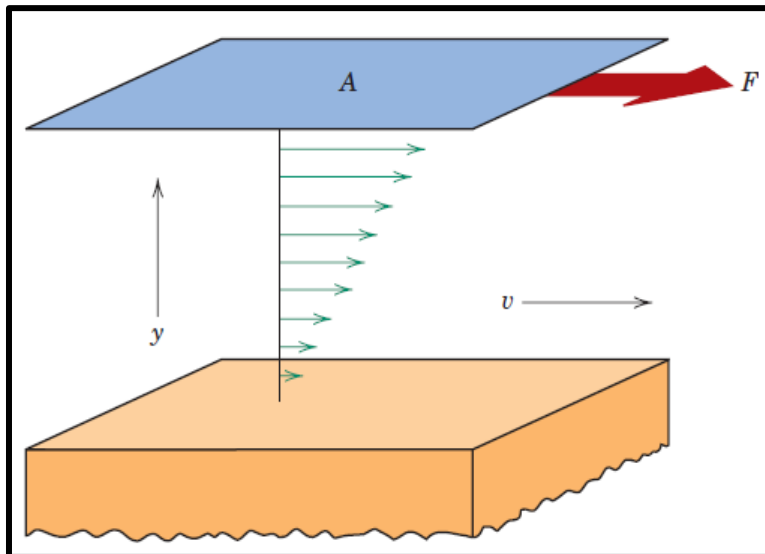


Figura 5. Representación del flujo viscoso de un líquido en respuesta a una fuerza de corte aplicada [13].

Cuanto mayor es la fricción, mayor es la cantidad de fuerza requerida para causar este movimiento.

$$\eta = \frac{F/A}{dv/dy} = \frac{\tau}{dv/dy} \quad (12)$$

El término F / A indica la fuerza por unidad de área requerida para producir la acción de cizallamiento "esfuerzo cortante (τ)" y dv/dy es una medida del cambio de velocidad a la que las capas intermedias se mueven una con respecto a otra y se denomina " Velocidad de corte" [3].

$$\eta = \frac{\text{Esfuerzo cortante}}{\text{Velocidad de corte}} \quad (13)$$

La unidad del sistema internacional de unidades (SI) para esta viscosidad dinámica es Pa·s (Nm^{-2}s). Una unidad común no (SI) es P (poise), igual a 0.1 Pa·s. En muchos escenarios, es práctico utilizar una cantidad llamada viscosidad cinemática, que es la viscosidad dinámica dividida entre la densidad ($\nu = \eta / \rho$).

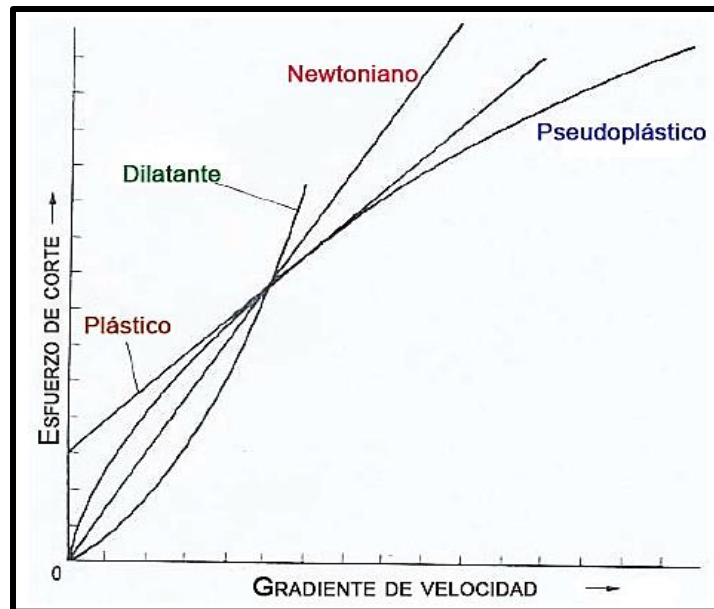


Figura 6. Esfuerzo de corte - comportamiento de la velocidad de corte de fluidos newtonianos y no newtonianos [3].

La unidad del sistema internacional de unidades (SI) para la viscosidad cinemática es m^2s^{-1} , y una unidad común no SI es St (stoke), igual a $0.0001 \text{ m}^2\text{s}^{-1}$.

La mayoría de las masas fundidas metálicas y escorias fundidas son fluidos newtonianos donde las viscosidades son independientes de la velocidad de corte, y por lo tanto la viscosidad se define de acuerdo con la ley de Newton como la constante de proporcionalidad entre el esfuerzo de corte y el gradiente de velocidad normal al esfuerzo de corte, Figura 6.

Los fluidos no newtonianos muestran una relación más complicada entre el esfuerzo cortante y el gradiente de velocidad que la linealidad simple. Hay varios tipos de comportamiento de flujo no newtoniano, que se caracterizan por la forma en que la viscosidad de un fluido cambia en respuesta a las variaciones en la velocidad de corte.

Pseudoplástico: Este tipo de fluido mostrará una viscosidad decreciente con una velocidad de corte creciente. Este tipo de comportamiento de flujo a veces se denomina adelgazamiento por cortante.

Dilatante: Aumentando la viscosidad con un aumento en la velocidad de corte se caracteriza el fluido dilatante. La dilatancia también se conoce como comportamiento de flujo de espesamiento de cizallamiento.

Plástico: Este tipo de fluido se comportará como un sólido en condiciones estáticas. Se debe aplicar una cierta cantidad de fuerza al fluido antes de inducir cualquier flujo; esta fuerza se llama valor de rendimiento. Una vez que se excede el valor de rendimiento y comienza el flujo, los fluidos plásticos pueden presentar características de flujo newtoniano, pseudoplástico o dilatante. Se han observado comportamientos newtonianos y no newtonianos en los sistemas de escoria.

El comportamiento no newtoniano es complejo y puede involucrar flujo pseudoplástico de los fluidos. Se ha informado que el comportamiento newtoniano ocurre en sistemas de escoria que contienen menos de 10-40% en volumen de sólidos. Se ha encontrado que el comportamiento de la viscosidad de las escorias

que contienen un alto porcentaje de sólidos se describe con mayor precisión como plásticos Bingham.

2.11. MEDICIÓN DE LA VISCOSIDAD

El método del cilindro concéntrico que utiliza componentes de molibdeno o platino proporciona los resultados más precisos para las mediciones de viscosidades de escoria a altas temperaturas [9].

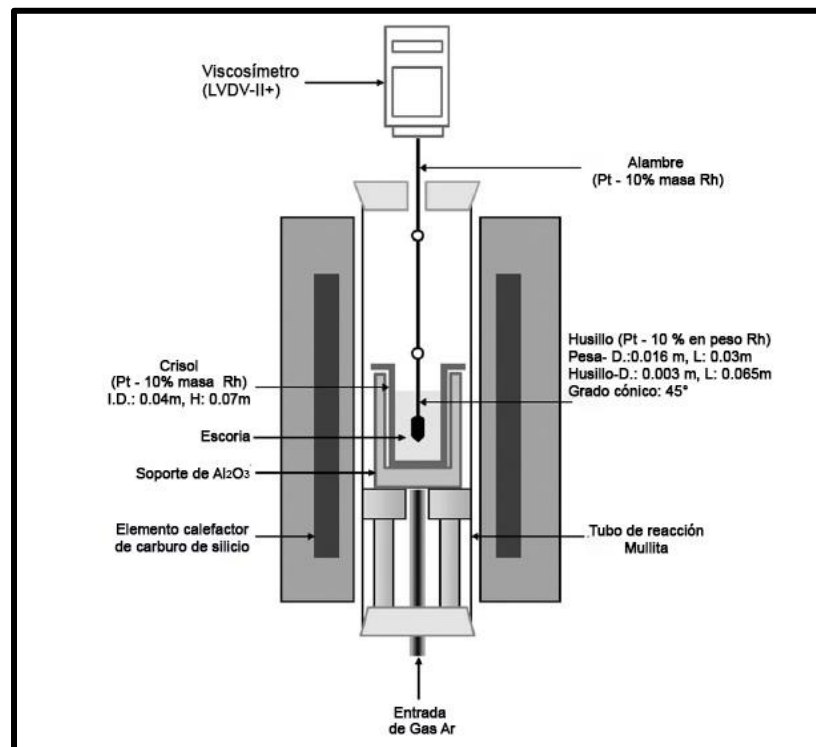


Figura 7. Método de cilindro concéntrico [14].

La Figura 7 muestra el esquema de un viscosímetro con cilindro concéntrico. En el método del cilindro concéntrico, la escoria está contenida en un espacio anular entre dos cilindros concéntricos y el husillo (el cilindro interno) o el crisol (el cilindro exterior) se gira a una velocidad constante. La viscosidad del fluido transmite un torque, y la viscosidad se calcula a partir de la resistencia a la torsión medida. Si el

flujo laminar de Couett se produce entre dos cilindros coaxiales, la viscosidad absoluta se puede calcular de acuerdo con la ecuación 14:

$$\eta = \frac{M}{8\pi^2nh} \left(\frac{1}{r_i^2} - \frac{1}{r_o^2} \right) \quad (14)$$

Donde M = torque, n = revoluciones, h = altura del cilindro, r_i = radio del cilindro interno y r_o = radio de la superficie medida del cilindro exterior [15]. La viscosidad se establece como:

$$\eta = \frac{M_1 - M_2}{8\pi^2n(h_1 - h_2)} \left(\frac{1}{r_i^2} - \frac{1}{r_o^2} \right) \quad (15)$$

En la práctica, es más conveniente calibrar el equipo con un líquido de viscosidad conocida. Este método elimina errores que serían difíciles de expresar en forma de una ecuación y puede variar entre ejecuciones de prueba. En principio, la calibración se realiza definiendo la constante dependiente del sistema, que relaciona la fuerza aplicada con la viscosidad [3].

2.12. DEPENDENCIA DE LA VISCOSIDAD CON LA TEMPERATURA

La viscosidad de la escoria fundida está relacionada con la estructura interna del óxido fundido y es muy sensible a los cambios de temperatura y composición de la escoria. La dependencia de la viscosidad con la temperatura (η) se expresa generalmente en las formas de la relación de Arrhenius.

$$\eta = A_A \cdot e^{\frac{E_A}{RT}} \quad (16)$$

Donde A_A es el factor pre exponencial, R es la constante de gas, E_A la energía de activación y T temperatura (K). Sin embargo, las escorias fundidas se componen de unidades estructurales iónicas discretas y su energía de activación está estrechamente relacionada con el tipo de iones y complejos iónicos presentes, así como las fuerzas interiónicas que generan. Como los tipos y tamaños de iones

cambian con la temperatura, la energía de activación cambia con la temperatura. Para explicar este cambio, en ocasiones se usa la relación Wayman-Frankel mostrada en la ecuación 17 [3].

$$\eta = A_w T \cdot e^{\frac{E_w}{RT}} \quad (17)$$

Donde A_w y E_w son similares a los parámetros de A_A y E_A en la ecuación 16 pero tendrán valores diferentes. En muchos casos, se ha encontrado que esta relación concuerda mejor con los datos experimentales que la que se puede lograr utilizando la expresión de Arrhenius Ecuación 16. Dado que al aumentar la temperatura se vuelve menos rígida la estructura, la viscosidad disminuirá a medida que aumente la temperatura.

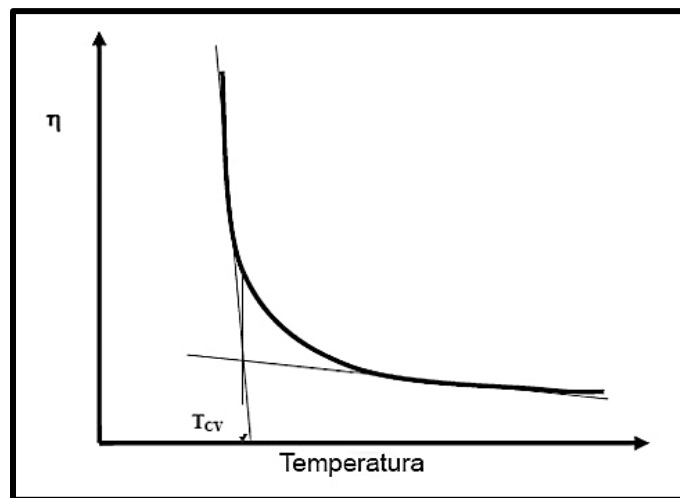


Figura 8. Diagrama esquemático de la definición de Temperatura de viscosidad crítica (TCV) [3].

Por lo general, la viscosidad es exponencialmente proporcional a la temperatura inversa; sin embargo, a una determinada temperatura, cambios muy pequeños en la temperatura pueden dar lugar a grandes cambios en la viscosidad. Esta temperatura se llama temperatura de viscosidad crítica (TCV, Figura 8). La naturaleza de un fenómeno de este tipo está relacionada con la cristalización de

una fase sólida, que a su vez, afecta el comportamiento de la viscosidad de la escoria

2.13. FACTORES DE INFLUENCIA PARA LA VISCOSIDAD

Aunque la temperatura es el factor determinante de la viscosidad de la escoria, la composición de la escoria, el estado de oxidación y la presencia de partículas sólidas arrastradas como espinelas, magnetita u otras ferritas también se considera que afectan la viscosidad. Estos factores se pueden apreciar en la Figura 9 para escorias parcialmente y totalmente líquida ^[16].

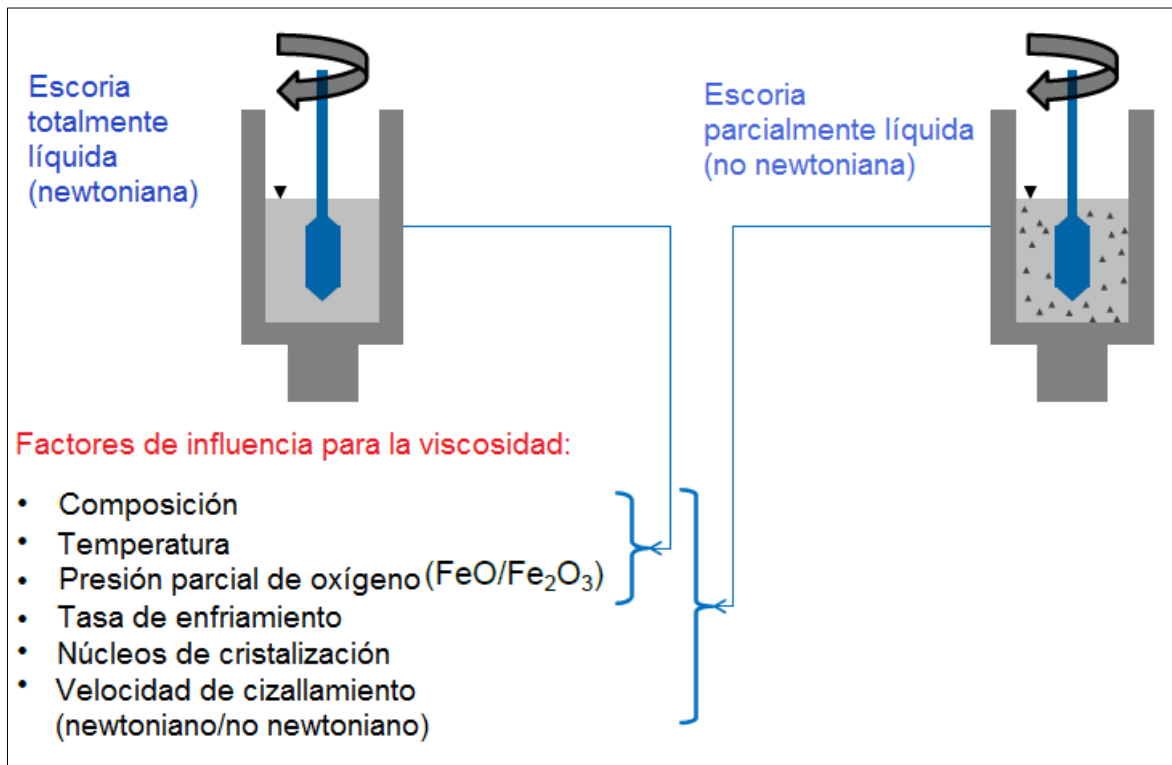


Figura 9. Factores de influencia para la viscosidad parcialmente y totalmente líquida ^[17].

2.14. ECUACIÓN DE EINSTEIN-ROSCOE

La ecuación de Einstein-Roscoe se basa en trabajos primarios de Einstein 1906 y 1911 [18]. Einstein desarrolló un enfoque para estimar las dimensiones moleculares de los líquidos para un trabajo adicional sobre la difusión. Roscoe tomó el trabajo de Einstein y aplicó los resultados encontrados a partículas sólidas dentro de un líquido. Allí, la dimensión cambió de sistemas de suspensión molecular a microscópica. El supuesto básico se da en la ecuación 18, donde η_r representa la viscosidad relativa, η_{mix} es la viscosidad de la mezcla de partículas y el líquido de suspensión, η_0 es la viscosidad del líquido puro y f es la fracción volumétrica de los sólidos [19].

$$\eta_r = \frac{\eta_{\text{mix}}}{\eta_0} = 1 + 2.5 \cdot f \quad (18)$$

Roscoe clasificó la presencia de partículas dentro de un líquido en suspensión en tres casos:

1. Esferas de muy diferentes tamaños.
2. Esferas de igual tamaño y alta concentración.
3. Esferas de igual tamaño y baja concentración.

Introduciendo estas partículas a la ecuación original de Einstein y al pequeño aumento de viscosidad infinitesimal para un aumento infinitesimal de f Ecuación diferencial 19 se establece.

$$\frac{d\eta}{df} = \frac{2.5 \cdot \eta}{1 - f} \quad (19)$$

La solución diferencial de la ecuación 19 concluye en la ecuación. 20. El factor a incluye influencias para la viscosidad debido a la distribución de tamaño de las partículas suspendidas. El parámetro n es -2.5 con respecto al trabajo principal de Einstein.

$$\eta_{mix} = \eta_0 \cdot (1 - a \cdot f)^{-n} \quad (20)$$

El parámetro a se discutió en varias fracciones de volumen sólido y distribuciones de tamaño de partículas [19]. Este factor también describe la interacción de las partículas dentro del líquido en suspensión. Algunos autores estaban aplicando cambios a n , pero sin declaraciones físicas. En vista de minimizar el esfuerzo de modelado: el parámetro n debe establecerse como constante. Los valores más comunes de a y n se dan en la Tabla 1.

Tabla 1. Valores de los factores a y n de la ecuación de Einstein-Roscoe tomados de varias referencias [19].

Factor a	Consideraciones y valores de n	Relación de tamaño	Distribuciones	Referencias
1	Esferas de tamaños muy diversos. Válido para todas las concentraciones $0.05 < f < 0.45$ mezcla a base de agua. $n=2.5$	1.71:1 2.74:1	25 vol.-%; $<3.4 \mu\text{m}$ 25 vol.-%; $>6.0 \mu\text{m}$ 25 vol.-%; $<150 \mu\text{m}$ 25 vol.-%; $> 90 \mu\text{m}$	(20) (21)
1.35	Esferas de igual tamaño. Concentraciones altas y medias en solución acuosa. Inválido para $f \geq 11.35 \geq 0.7401$. $n=2.5$	n.d	n.d	(22) (23)
2.25 1.34	Investigaciones de comportamiento de flujo dentro de la composición de granate, por ej. $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ Comportamiento no newtoniano encontrado para $f \geq 0.4$ n varía de 1.3 a 3.4	n.d.	10 -51 Vol% 180 – 400 μm	(24)

La fracción volumétrica de los sólidos Φ_s se expresa mediante las ecuaciones

$$\Phi_s = \frac{V_s}{V_s + V_L} \quad (21)$$

Se puede calcular el volumen de fase sólida y fase líquida (V_s y V_L) con las ecuaciones 22 y 23

$$V_s = \sum_{j=1} V_j^{(s)} \frac{m_j^{(s)}}{M_j} \quad (22)$$

$$V_s = \sum_{i=1} V_i^{(L)} \frac{m_i^{(L)}}{M_i} \quad (23)$$

Donde i y j indican el componente líquido y sólido; m , v y M son los pesos, volúmenes molares parciales y pesos moleculares.

3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

En el desarrollo experimental se utilizó escoria de tipo industrial obtenida de un horno de soplo. Se prepararán diferentes composiciones de escoria añadiendo cantidades específicas de CaO , SiO_2 y Fe_2O_3 con el objetivo de obtener la basicidad deseada. Este trabajo se divide en dos etapas primeramente se determinará la viscosidad y posteriormente se adaptará un equipo experimental para realizar pruebas de equilibrio y temple de las escorias de trabajo, para su posterior análisis mediante difracción de rayos X y microscopia electrónica y finalmente determinar las fases formadas. La metodología se resume en la Figura 10.

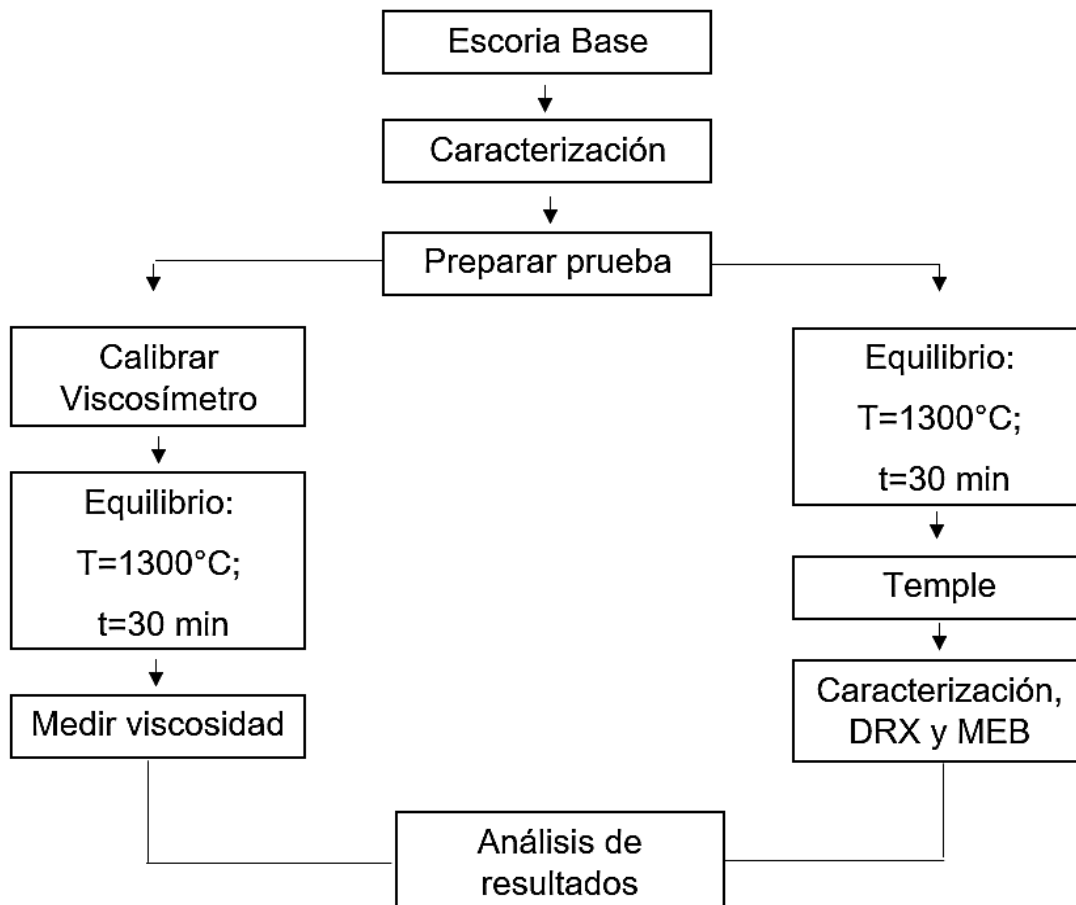


Figura 10. Diagrama de metodología experimental de equilibrio y temple.

3.1. DISEÑO EXPERIMENTAL PARA LA MEDICIÓN DE LA VISCOSIDAD

El equipo experimental consiste en un horno de tubo vertical calentado por resistencias de MoSi_2 . Este sistema incluye un tubo de alúmina de 100 cm de longitud y 5 cm de diámetro interior en cuyos extremos se encuentran dos tapas de acero inoxidable que permiten la entrada y salida de un gas inerte (argón).

En el interior del tubo de alúmina se introdujo una base, también de alúmina, con el fin de soportar el crisol que contendrá la escoria, como se muestra en la Figura 11. Dicho crisol es de cromo-magnesita cuyas dimensiones se muestran en la Figura 12. En la parte superior de este dispositivo se coloca el viscosímetro. El husillo empleado es de molibdeno de alta pureza con las dimensiones indicadas en la Figura 13. Para introducir el husillo en el seno del baño de escoria se empleó un tubo de alúmina.

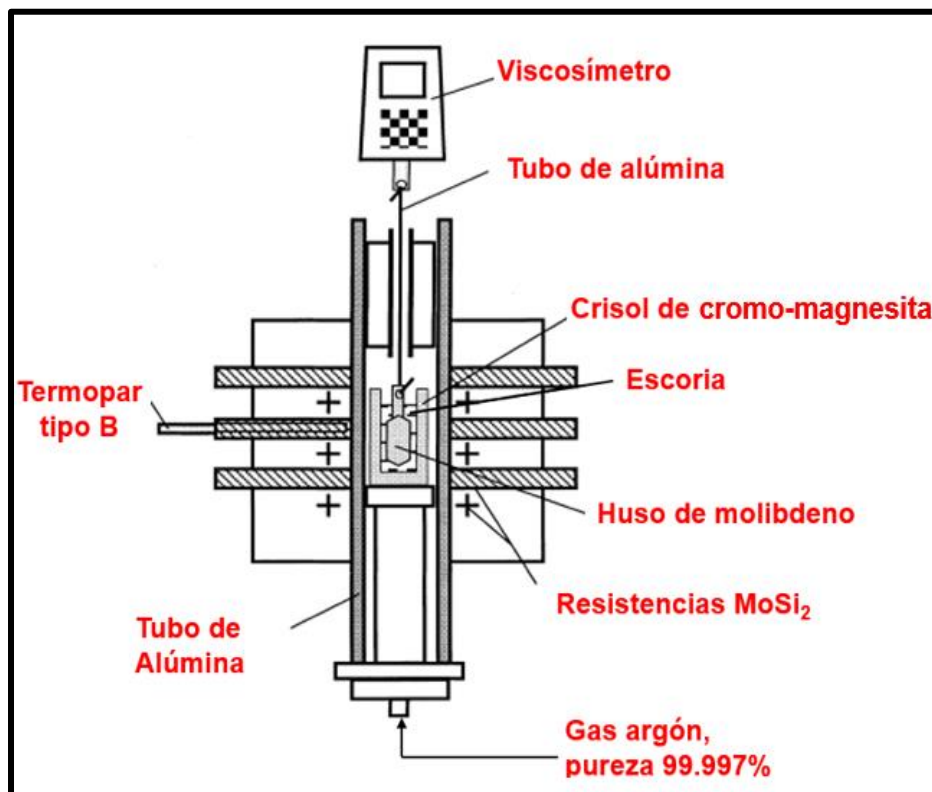


Figura 11. Esquema del sistema experimental para la medición de viscosidad.

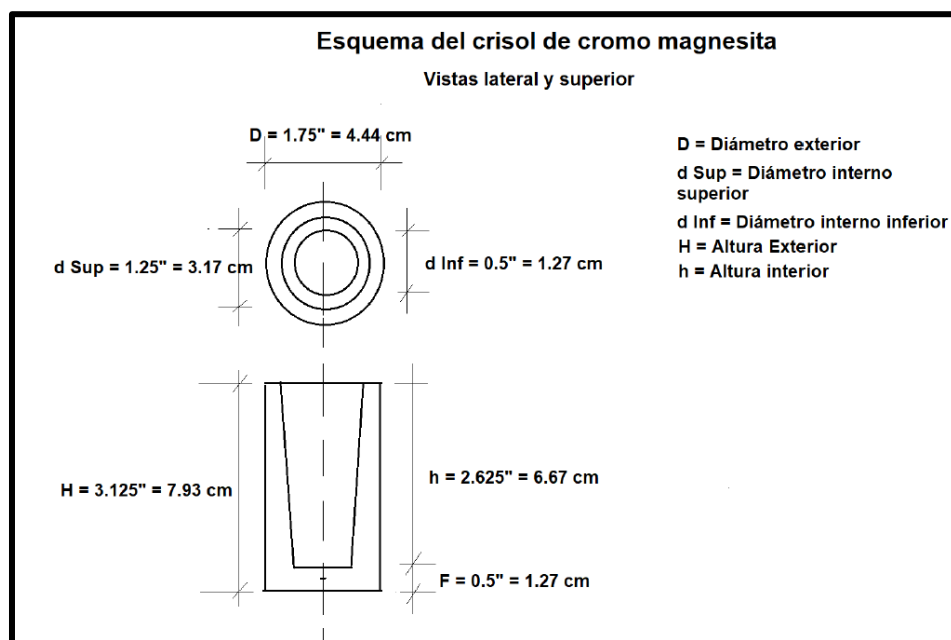


Figura 12. Dimensiones del crisol cromo-magnesita.

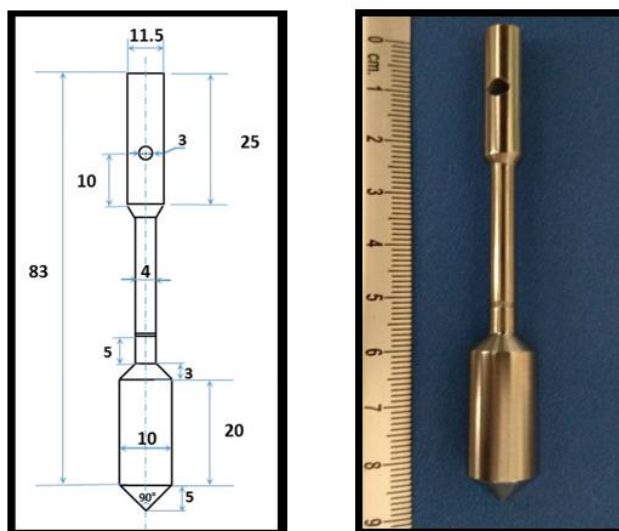


Figura 13. Dimensiones del husillo de molibdeno en milímetros.

La calibración del viscosímetro se realizó empleando el estándar Brookfield No. 110316 con viscosidad de 945 mPa s a 25°C, mostrado en la Figura 14.



Figura 14. Estándar empleado en la calibración del Viscosímetro.

En la Figura 15 muestra el esquema general del equipo experimental con el cual se realizan las mediciones de viscosidad de escorias fundidas y parcialmente cristalizadas



Figura 15 Esquema general del equipo experimental. a) Viscosímetro tipo rotacional; b) Horno vertical; c) Tubo de alta alúmina; d) Gas Argón

3.2. DISEÑO DE PRUEBAS EXPERIMENTALES PARA LA VISCOSIDAD

La escoria tomada como base fue obtenida del proceso de un horno de soplo, su composición está reportada en forma elemental, con excepción del SiO_2 . La composición de los elementos reportados se convirtió a óxidos, excepto el zinc, el cual se asoció primeramente al azufre para formar ZnS , el zinc restante se convirtió a ZnO , como lo indica la Tabla 2.

Tabla 2. Composición química de la escoria del horno de soplo.

Elemento	%Masa	Compuesto	%Masa
Ag g/t	59.93	Ag g/t	59.93
Au g/t	0.05	Au g/t	0.05
% Ca	14.21	% CaO	19.88
% Cu	0.785	% CuO	0.982
% Fe	24.37	% Fe₂O₃	34.84
% Mg	0.688	% MgO	1.141
% Mn	0.257	% MnO	0.331
% Pb	1.32	% PbO	1.421
% S	3.74	% ZnS	11.37
% SiO ₂	19.35	% SiO₂	19.35
% Zn	12.15	% ZnO	0.97

La basicidad y la cantidad de hierro en la escoria base se establece mediante las siguientes relaciones:

$$\text{CaO/SiO}_2 = 19.88/19.35 = 1.027$$

$$\text{Fe/SiO}_2 = 24.37/19.35 = 1.26$$

A la escoria base se adicionaron diferentes cantidades de fundentes (CaO, SiO₂ y Fe₂O₃) con el fin de tener escorias con las siguientes relaciones de composición:

$$\text{CaO/SiO}_2: 0.4, 0.6, 0.8, 1.027 \text{ y } 1.2$$

$$\text{Fe/SiO}_2 : 0.7, 1.0, 1.26 \text{ y } 1.7$$

La Tabla 3 muestra las cantidades requeridas para obtener dichas relaciones de composición.

Tabla 3. Cantidades de CaO, SiO₂ y Fe₂O₃ que se requieren adicionar por cada 100g de la escoria base.

Fe/SiO ₂	CaO/SiO ₂	CaO adicional	CaO Tot	SiO ₂ adicional	SiO ₂ Tot	Fe ₂ O ₃ adicional	Fe Total	Fe/SiO ₂	CaO/SiO ₂
1.26	0.4	0	19.88	30.35	49.7	54.69	62.622	1.26	0.400
1.26	0.6	0	19.88	13.78	33.13	24.84	41.7438	1.26	0.600
1.26	0.8	0	19.88	5.5	24.85	9.92	31.311	1.26	0.800
1.26	1.027	0	19.88	0	19.35	0.00	24.37	1.26	1.027
1.26	1.2	3.34	23.22	0	19.35	0.00	24.37	1.26	1.200
Fe/SiO ₂	CaO/SiO ₂	CaO adicional	CaO Tot	SiO ₂ adicional	SiO ₂ Tot	Fe ₂ O ₃ adicional	Fe Total	Fe/SiO ₂	CaO/SiO ₂
1	0.4	0	19.88	30.35	49.70	36.22	49.70	1	0.4
1	0.6	0	19.88	13.78	33.13	12.53	33.13	1	0.6
1	0.8	0	19.88	5.50	24.85	0.69	24.85	1	0.8
1	1.027	5.15	25.03	5.02	24.37	0.00	24.37	1	1.027
1	1.2	9.36	29.24	5.02	24.37	0.00	24.37	1	1.2
Fe/SiO ₂	CaO/SiO ₂	CaO adicional	CaO Tot	SiO ₂ adicional	SiO ₂ Tot	Fe ₂ O ₃ adicional	Fe Total	Fe/SiO ₂	CaO/SiO ₂
0.7	0.4	0.00	19.88	30.35	49.70	14.90	34.79	0.7	0.400
0.7	0.6	1.01	20.89	15.46	34.81	0.00	24.37	0.7	0.600
0.7	0.8	7.97	27.85	15.46	34.81	0.00	24.37	0.7	0.800
0.7	1.027	15.87	35.75	15.46	34.81	0.00	24.37	0.7	1.027
0.7	1.2	21.90	41.78	15.46	34.81	0.00	24.37	0.7	1.200
Fe/SiO ₂	CaO/SiO ₂	CaO adicional	CaO Tot	SiO ₂ adicional	SiO ₂ Tot	Fe ₂ O ₃ adicional	Fe Total	Fe/SiO ₂	CaO/SiO ₂
1.7	0.4	0	19.88	30.35	49.70	85.96	84.49	1.7	0.400
1.7	0.6	0	19.88	13.78	33.13	45.69	56.33	1.7	0.600
1.7	0.8	0	19.88	5.50	24.85	25.56	42.25	1.7	0.800
1.7	1.027	0	19.88	0.01	19.36	12.21	32.91	1.7	1.027
1.7	1.2	3.34	23.22	0.00	19.35	12.19	32.90	1.7	1.200

3.3. DISEÑO EXPERIMENTAL PARA EL ESTUDIO DE LAS FASES PRESENTES EN LA ESCORIA

El equipo experimental para el temple de las muestras y realizar el estudio de las fases presentes en las escorias consiste en un horno de tubo vertical calentado por resistencias de MoSi₂.

Este sistema incluye un tubo de alúmina de 100 cm de longitud y 5 cm de diámetro interior en cuyos extremos se encuentran dos tapas de acero inoxidable que permiten la entrada y salida de un gas inerte (argón).

La tapa superior de acero inoxidable contiene un conector que permite la entrada de gas argón con un flujo de 1 litro/minuto. La fusión de la escoria obtenida del horno de soplo se realizó a una temperatura de 1300°C durante un tiempo de 30 minutos para obtener una mejor homogeneización de la escoria con los fundentes adicionados químicamente puros. Se estableció un mecanismo de sujeción que brinda el soporte de las diferentes pruebas de equilibrio, dicho mecanismo se elaboró con alambre de aleación níquel-cromo que presenta buena resistencia a la oxidación y a la corrosión a altas temperaturas, dentro de sus propiedades físicas presenta un punto de fusión de 1413°C.

El temple de la muestra se efectúa aumentando el flujo de argón a 10 litros/minuto, posteriormente se extrae la tapa inferior de acero inoxidable y finalmente se hace descender la muestra para su enfriamiento instantáneo en un baño de agua con hielo. En la Figura 16 se muestra con mayor detalle un diagrama esquemático del aparato experimental.

El propósito de este proceso es conservar las fases presentes en el equilibrio a 1300°C y de esta forma complementar y relacionar el estudio de las mediciones de viscosidad de las diferentes escorias. Para evitar las pérdidas de las muestras durante la fusión de la escoria se utilizó un crisol de 4.75 cm³ con tapa, ambos de molibdeno de alta pureza cuyas dimensiones se muestran en la Figura 17.

El análisis mediante MEB-EDS se realiza a las muestras resultantes utilizando la técnica de metalografía estándar y que son recubiertas con oro - paladio para obtener una imagen en el MEB a diferentes magnificaciones de las muestras. También se efectúa el análisis termodinámico con el uso del Software FactSage 7.2 en la opción módulo Equilib donde se evalúan las concentraciones de especies químicas en equilibrio estableciendo los parámetros de operación de trabajo.

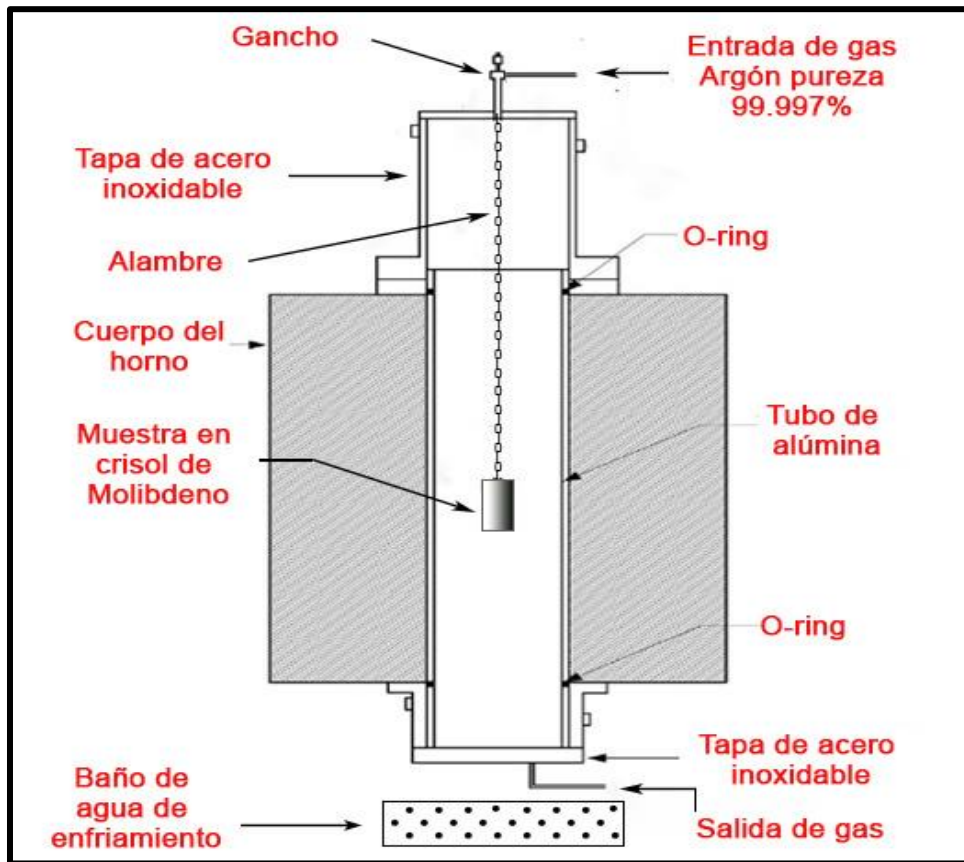


Figura 16 Esquema experimental para las pruebas de equilibrio y temple

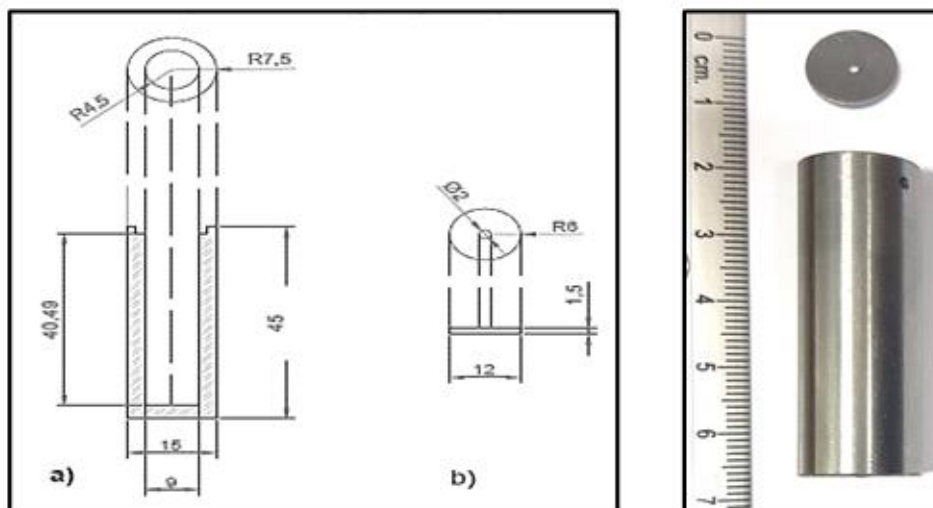


Figura 17. Dimensiones; a) crisol y b) tapa de molibdeno

En la Figura 18 se aprecia el diseño del equipo experimental con el cual se realizaran las pruebas de equilibrio y temple de las escorias, se pueden observar los diferentes componentes: a) Entrada de gas Argón; b) Gancho; c) Tapa superior de acero inoxidable; d) Horno Vertical; e) Tubo de alta alúmina; f) Tapa inferior de acero inoxidable; g) Depósito de agua de enfriamiento.



Figura 18. Esquema general del equipo experimental para las pruebas de equilibrio.

4. RESULTADOS

En el desarrollo de las pruebas de viscosidad para cada muestra se tomaron 30 lecturas con intervalos aproximados de 20 segundos. A estos resultados se les determinaron diferentes parámetros estadísticos mediante el programa EXCEL, en los que destacan el promedio, límites máximo y mínimo, mediana y la desviación estándar. Como ejemplo del tratamiento estadístico se utilizan los datos de la escoria con las relaciones $\text{CaO/SiO}_2 = 0.8$ y $\text{Fe/SiO}_2 = 1.7$, como se muestra en la Tabla 4.

Tabla 4. Parámetros estadísticos de los resultados de viscosidad de la escoria con $\text{CaO/SiO}_2 = 0.8$ y $\text{Fe/SiO}_2 = 1.7$ a 1300°C

No. Medición	Viscosidad	Promedio	Límite Máximo	Límite Mínimo	%	Distribución Normal
1	1613.8	2143.70	2481.72	1805.68	64.6	0.0003454
2	1568.9	2143.70	2481.72	1805.68	62.8	0.00027801
3	2190.4	2143.70	2481.72	1805.68	87.6	0.00116902
4	2400.2	2143.70	2481.72	1805.68	96	0.00088496
5	2640.3	2143.70	2481.72	1805.68	105	0.00040112
6	2290.5	2143.70	2481.72	1805.68	91.6	0.00107401
7	2442.3	2143.70	2481.72	1805.68	97.7	0.00079893
8	2945.3	2143.70	2481.72	1805.68	117	7.092E-05
9	1639.2	2143.70	2481.72	1805.68	65.6	0.00038749
10	1843.3	2143.70	2481.72	1805.68	73.7	0.00079519
11	1898.1	2143.70	2481.72	1805.68	75.9	0.00090643
12	1969.2	2143.70	2481.72	1805.68	78.8	0.00103299
13	1946.4	2143.70	2481.72	1805.68	77.9	0.00099538
14	2203.1	2143.70	2481.72	1805.68	88.1	0.00116214
15	2200.1	2143.70	2481.72	1805.68	88	0.00116391
16	2119.9	2143.70	2481.72	1805.68	84.8	0.00117731
17	1920.9	2143.70	2481.72	1805.68	76.8	0.00094979
18	1974.3	2143.70	2481.72	1805.68	79	0.00104095
19	1467.5	2143.70	2481.72	1805.68	58.7	0.00015958
20	1840.1	2143.70	2481.72	1805.68	73.6	0.00078849
21	2298.8	2143.70	2481.72	1805.68	92	0.0010623
22	2199.8	2143.70	2481.72	1805.68	88	0.00116408
23	2118	2143.70	2481.72	1805.68	84.7	0.00117682
24	2276.8	2143.70	2481.72	1805.68	91.1	0.00109218
25	2606.4	2143.70	2481.72	1805.68	104	0.00046247
26	2338.8	2143.70	2481.72	1805.68	93.6	0.00099913
27	2293.2	2143.70	2481.72	1805.68	91.7	0.00107026
28	2470	2143.70	2481.72	1805.68	98.8	0.00074065
29	2585.1	2143.70	2481.72	1805.68	103	0.00050313
30	2010.2	2143.70	2481.72	1805.68	80.4	0.00109168

Parámetros Estadísticos

Promedio	2143.70
Desviación Estándar	338.02
Límite Máximo	2481.72
Límite Mínimo	1805.68
Mediana	2195.10
Número de valores entre los límites	22
Valor Máximo	2945.30
Valor Mínimo	1467.50

Para determinar el valor más probable de viscosidad primeramente se obtienen los puntos experimentales que están entre el valor mínimo y el máximo, como se muestra en la Figura 19.

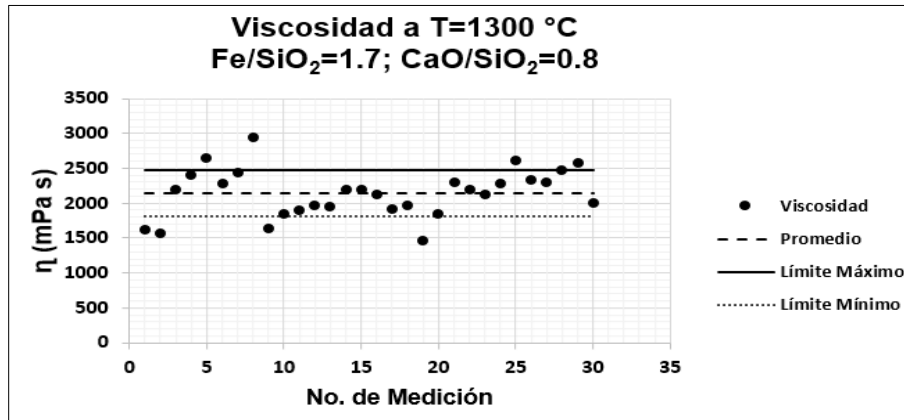


Figura 19. Puntos experimentales entre los límites mínimo y máximo.

Enseguida, se obtiene la distribución normal en función de la viscosidad, Figura 20, la cual proporciona el valor más preciso de viscosidad.

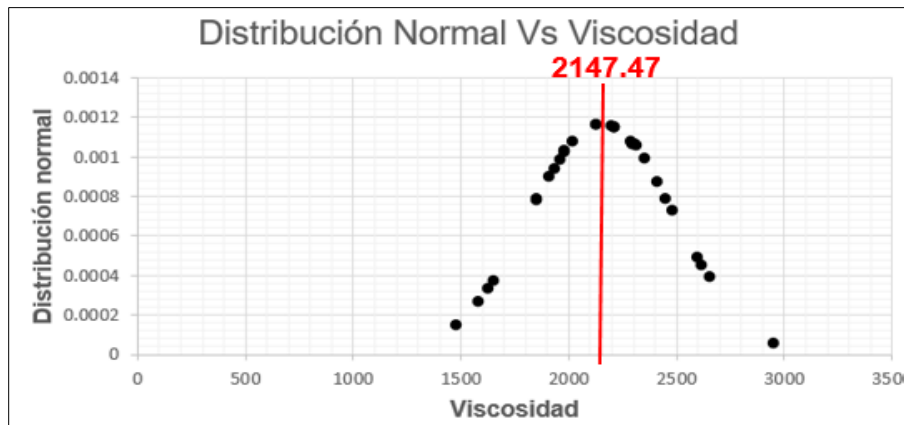


Figura 20. Gráfica de distribución normal en función de la viscosidad.

La Tabla 5 resume los valores de viscosidad de las 20 escorias consideradas. Estos resultados también se presentan de manera gráfica en la Figura 21.

Tabla 5 Resultados de viscosidad de las escorias

CaO/SiO ₂	Viscosidad mPa s			
	Fe/SiO ₂ =0.7	Fe/SiO ₂ =1.0	Fe/SiO ₂ =1.26	Fe/SiO ₂ =1.7
0.4	3727	3222	2061	2512
0.6	2624	2937	1708	2410
0.8	2465	2450	1341	2147
1.027	1840	2284	1114	1763
1.2	1642	2085	1102	1609

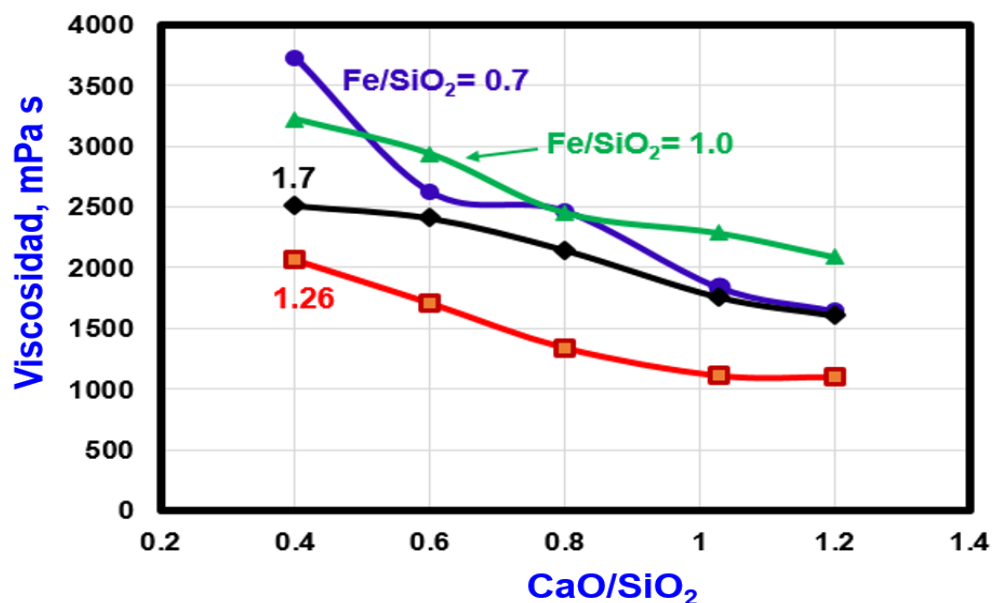


Figura 21. Resultado de viscosidad de las escorias a 1300°C.

La Figura 21 muestra que los valores de menor viscosidad fueron obtenidos en las escorias con relación Fe/SiO₂ = 1.26. También se observa que al disminuir la basicidad, la viscosidad se incrementa, obteniéndose un aumento de casi el doble al comparar las escorias con basicidad de 1.027 y 0.4, y manteniendo constante la relación Fe/SiO₂. Otro aspecto importante de la Figura 21 es que al considerar escorias con valores mayores o menores a Fe/SiO₂ = 1.26, la viscosidad se incrementó, para una basicidad constante. Una posible explicación de este fenómeno es que se formen especies sólidas que incrementan la viscosidad de la escoria.

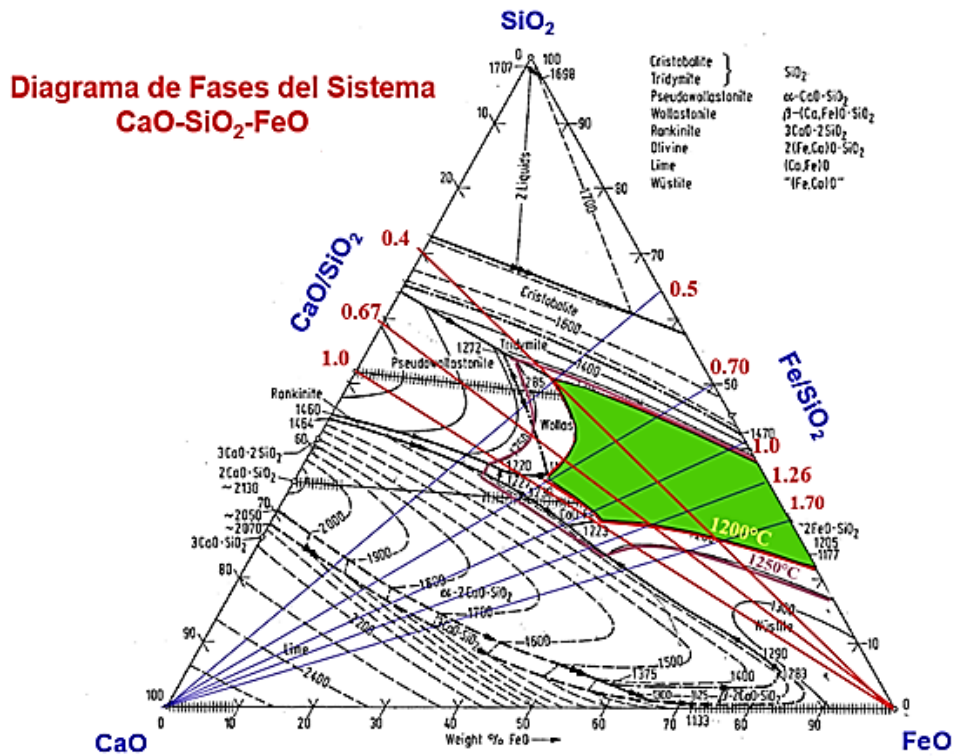


Figura 22. Diagrama de fases del sistema CaO-SiO₂-FeO.

Esto se puede analizar con el diagrama de fases ternario CaO-SiO₂-FeO de la Figura 22, en el cual se observa que a valores bajos de Fe/SiO₂ de 0.5 a 0.7 y valores altos, de 1.7, el sistema tiende a salir de la zona de una sola fase líquida para entrar en zonas en las que coexisten fases sólidas con la fase líquida.

Con el fin de establecer una expresión matemática que permita predecir la viscosidad en función de la basicidad y la relación Fe/SiO₂ se realizó la regresión de mínimos cuadrados para las escorias con Fe/SiO₂ de 1.26 y 1.7, y escorias con Fe/SiO₂ de 1.26 y 1.0. Las expresiones obtenidas son:

a) Expresión para Fe/SiO₂ de 1.26 y 1.7

$$\text{Viscosidad (mPa s)} = 671.072 - 1229.1075 (\text{CaO/SiO}_2) + 1415.909 (\text{Fe/SiO}_2)$$

b) Expresión para Fe/SiO₂ de 1.26 y 1.0

$$\text{Viscosidad (mPa s)} = 8026.233 - 1343.396 (\text{CaO/SiO}_2) - 4348.462 (\text{Fe/SiO}_2)$$

Las Figuras 23 y 24 muestran la comparación de los resultados de viscosidad obtenidos en forma experimental y calculada con las expresiones obtenidas por el método de regresión de mínimos cuadrados.

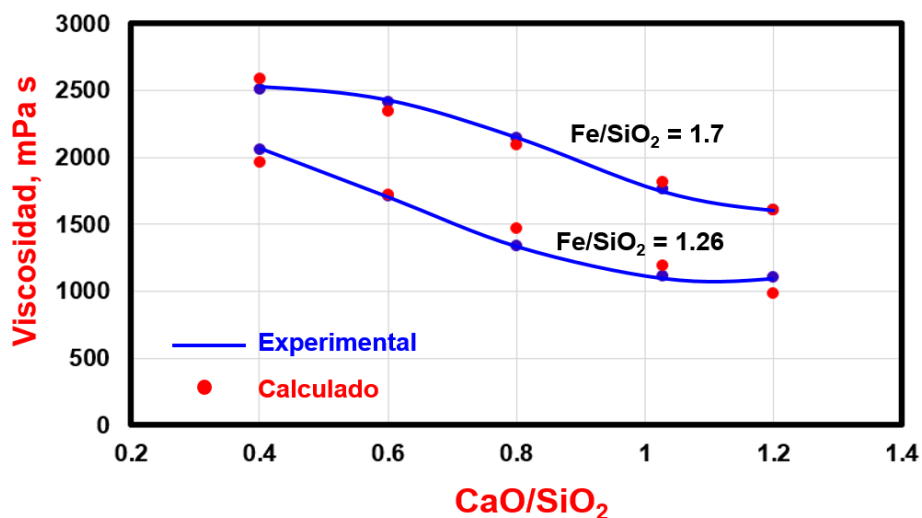


Figura 23. Resultados experimentales y calculados para escorias con Fe/SiO_2 de 1.26 y 1.7.

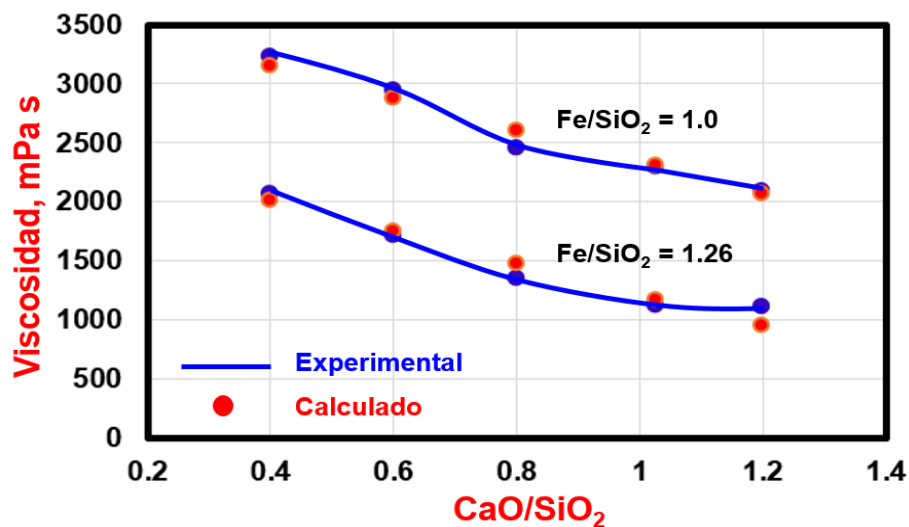


Figura 24. Resultados experimentales y calculados para escorias con Fe/SiO_2 de 1.26 y 1.0.

4.1. RESULTADOS DE VISCOSIDAD OBTENIDOS CON EL SOFTWARE FACTSAGE

Se realizó la determinación de la viscosidad a 1300°C de las escorias empleando el módulo VISCOSITY del programa FactSage, El módulo de viscosidad relaciona directamente la viscosidad con la composición de la fundición, y la composición a su vez se calcula a partir de la descripción termodinámica de la fundición utilizando el modelo Cuasiquímico Modificado^[5]. El procedimiento se muestra en la Figura 25

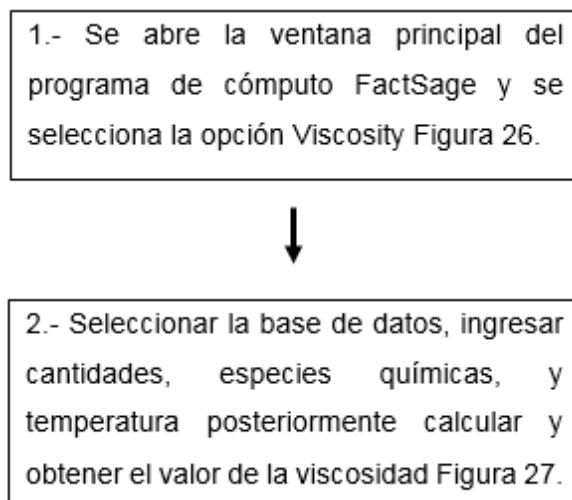


Figura 25. Procedimiento programa FactSage módulo viscosidad.

La Figura 26 muestra la pantalla principal del programa FactSage en la cual aparece el módulo VISCOSITY. La Figura 27 presenta la hoja de cálculo para la determinación de la viscosidad de las escorias.

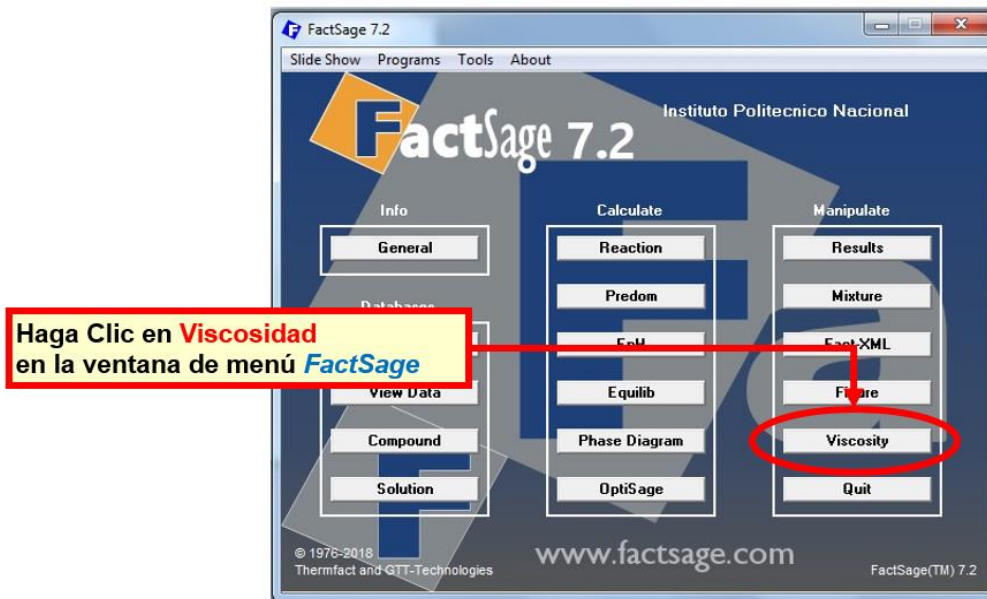


Figura 26. Ventana principal del programa FactSage.

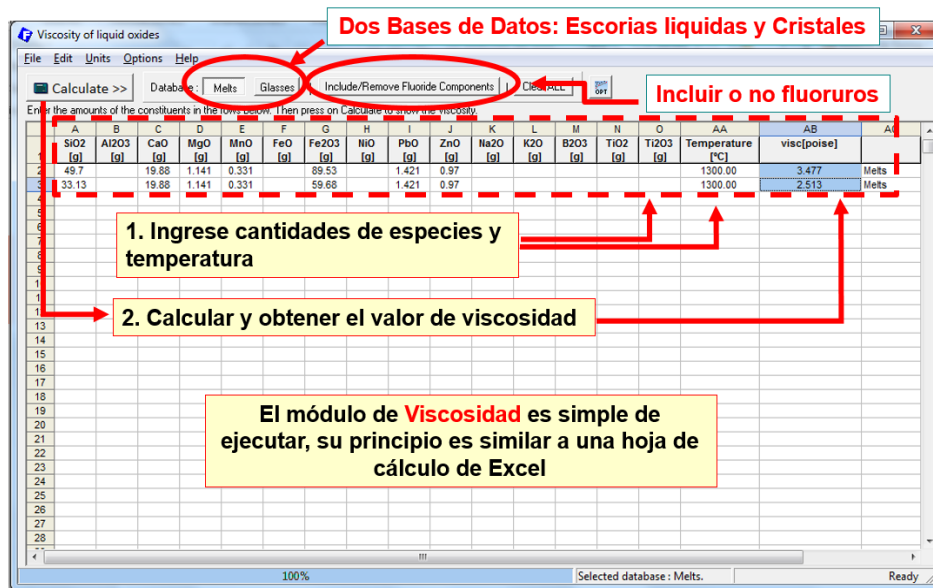


Figura 27. Hoja de cálculo módulo viscosidad.

En la hoja de cálculo se ingresaron la masa en gramos presentes de cada uno de los óxidos que conforman las escorias de acuerdo a la Tabla 2. La Tabla 6 resume

los valores de viscosidad de las 20 escorias consideradas. Estos resultados también se presentan de manera gráfica en la Figura 28.

Tabla 6. Resultados de viscosidad de las escorias con software FactSage.

CaO/SiO ₂	Viscosidad mPa S			
	Fe/SiO ₂ [1.26]	Fe/SiO ₂ [1]	Fe/SiO ₂ [0.7]	Fe/SiO ₂ [1.7]
0.4	205.8	304.8	528.4	120
0.6	145.5	189.4	282.1	100.1
0.8	118.2	144.6	229.3	88.7
1.027	103.3	134.4	197.3	81.6
1.2	102.7	130.2	183	82.8

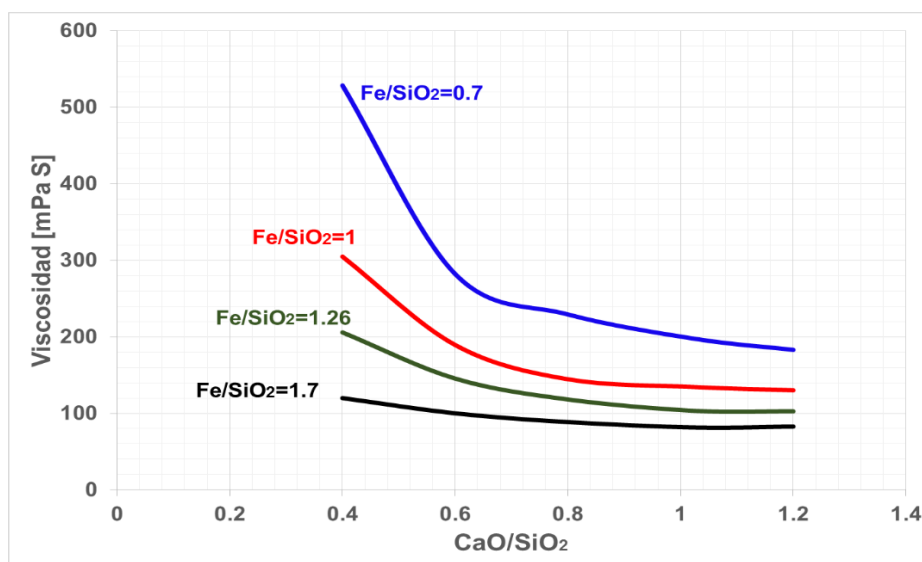


Figura 28. Resultado de viscosidad de las escorias a 1300°C.

Los resultados de viscosidad obtenidos con el software FactSage muestran que la viscosidad disminuye si la relación de CaO/SiO₂ aumenta, a diferencia de los valores experimentales la viscosidad con los valores más bajos se muestra con la relación de Fe/SiO₂ de 1.7 esto es debido a que el modelo termodinámico Cuasi-Químico Modificado (25) está desarrollado para escorias líquidas en el sistema Al₂O₃

– CaO – FeO – MgO – SiO₂ en la saturación del hierro, pero sin la presencia de fases sólidas en equilibrio con la escoria líquida.

Se ha demostrado que los datos de varios sistemas se obtienen en condiciones sub-líquidas y por lo tanto no se han incluido en la optimización del modelo. Los parámetros del modelo de viscosidad Cuasi-Químico son válidos para toda la gama de composiciones Al₂O₃ – CaO – FeO – MgO – SiO₂ en equilibrio con hierro metálico y generalmente en el rango de 1423 – 1873 K.

4.2. FASES PRESENTES EN LA ESCORIA

Los resultados de las pruebas de equilibrio permitieron la caracterización de las fases primarias que se formaron en las escorias. La Figura 29 muestra la imagen de una escoria con dendritas formadas durante el enfriamiento rápido y el microanálisis puntual obtenido mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) con una magnificación de 5000X.

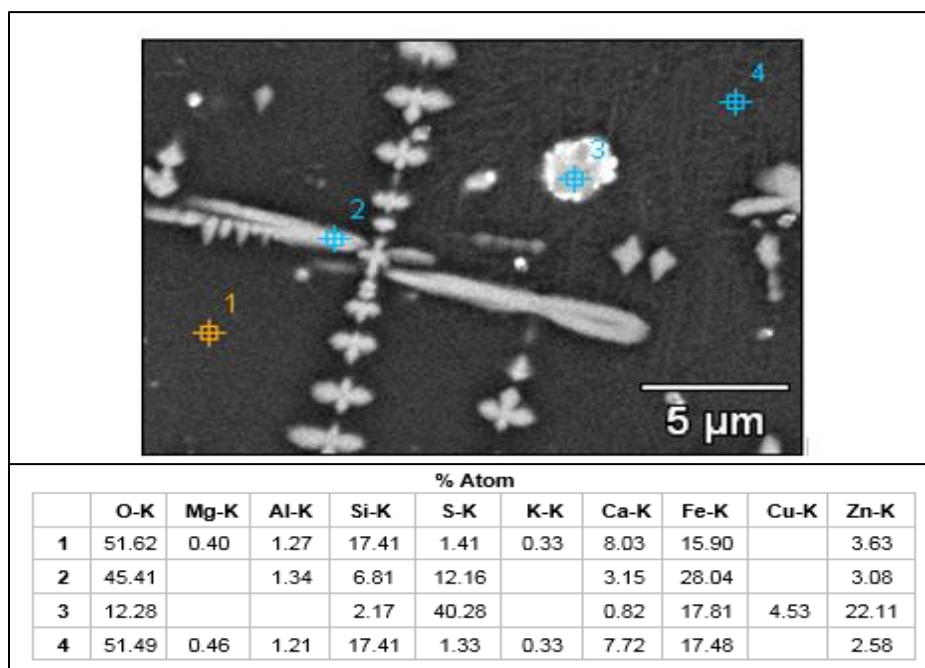


Figura 29. Análisis mediante MEB-EDS de las fases formadas en escoria con basicidad de 0.40 y una relación de Fe/SiO₂ de 1.26.

También se efectuó el análisis composicional de forma puntual, los valores de los elementos se muestran en porcentaje peso y atómico en la Figura 29.

Para la evaluación de las posibles fases primarias en equilibrio de forma semicuantitativa se utilizó el porcentaje atómico de cada una de las muestras.

Se realizó el mismo procedimiento para las 10 escorias de estudio que son propuestas para el análisis debido a que presentan una mejor tendencia en los resultados de viscosidad experimentales.

Las micrografías obtenidas mediante MEB mostradas en la Figura 30 resumen las fases primarias en equilibrio a 1300°C con una presión atmosférica de la Ciudad de México de 0.769 atm en función de la basicidad CaO/SiO_2 y la relación Fe/SiO_2 . Se puede observar que coexisten la escoria líquida y diferentes fases sólidas, principalmente: espinel en gran porcentaje magnetita (Fe_3O_4), mate (Cu_2S), wollastonita (CaSiO_3), wurtzita (ZnS), (FeO) y FeS las cuales se obtuvieron de manera semicuantitativa.

La Figura 31 se realizó con el software ImageJ que permite el procesamiento de imágenes científicas [26]. ImageJ tiene una base de datos sólida para la microscopía y establecida para realizar una amplia variedad de tareas, en este trabajo se utilizó para obtener el porcentaje en volumen de sólidos presentes en cada una de las micrografías de las pruebas de equilibrio. Se cuantificó en promedio una fracción en volumen mayor de sólidos para una relación Fe/SiO_2 de 1.70 que puede relacionarse con los valores altos de viscosidad.

También se puede apreciar que en función de la basicidad CaO/SiO_2 para valores de 0.4, y 0.6 en ambas relaciones de Fe/SiO_2 el volumen de sólidos es menor debido a la diferencia en la magnificación utilizada sin embargo las dendritas y partículas formadas es mayor para una relación de Fe/SiO_2 de 1.70. El porcentaje en volumen se considera que en promedio es de 30.91% en volumen de sólidos para dicha relación

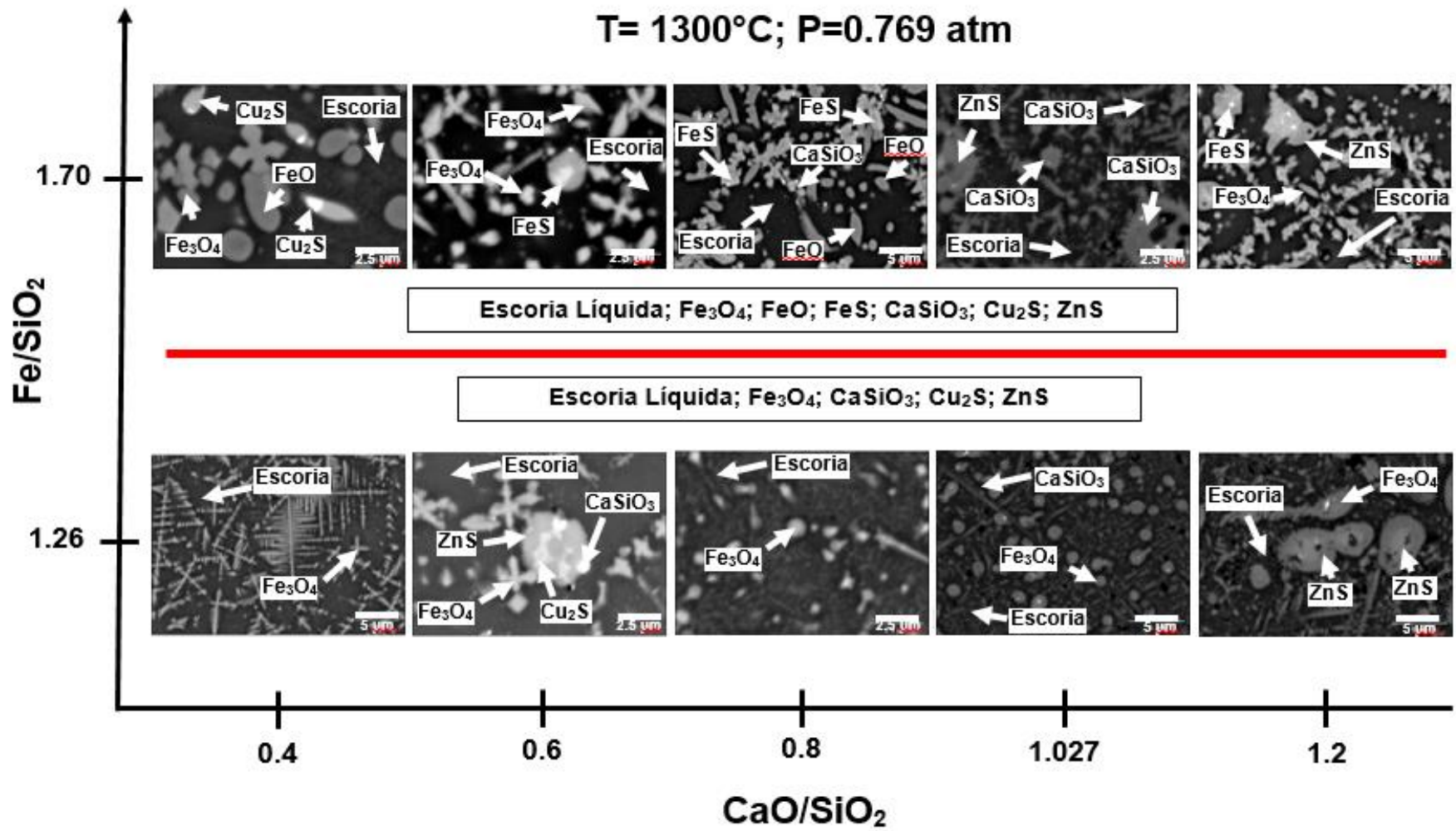


Figura 30. Principales fases cristalinas en equilibrio a 1300°C.

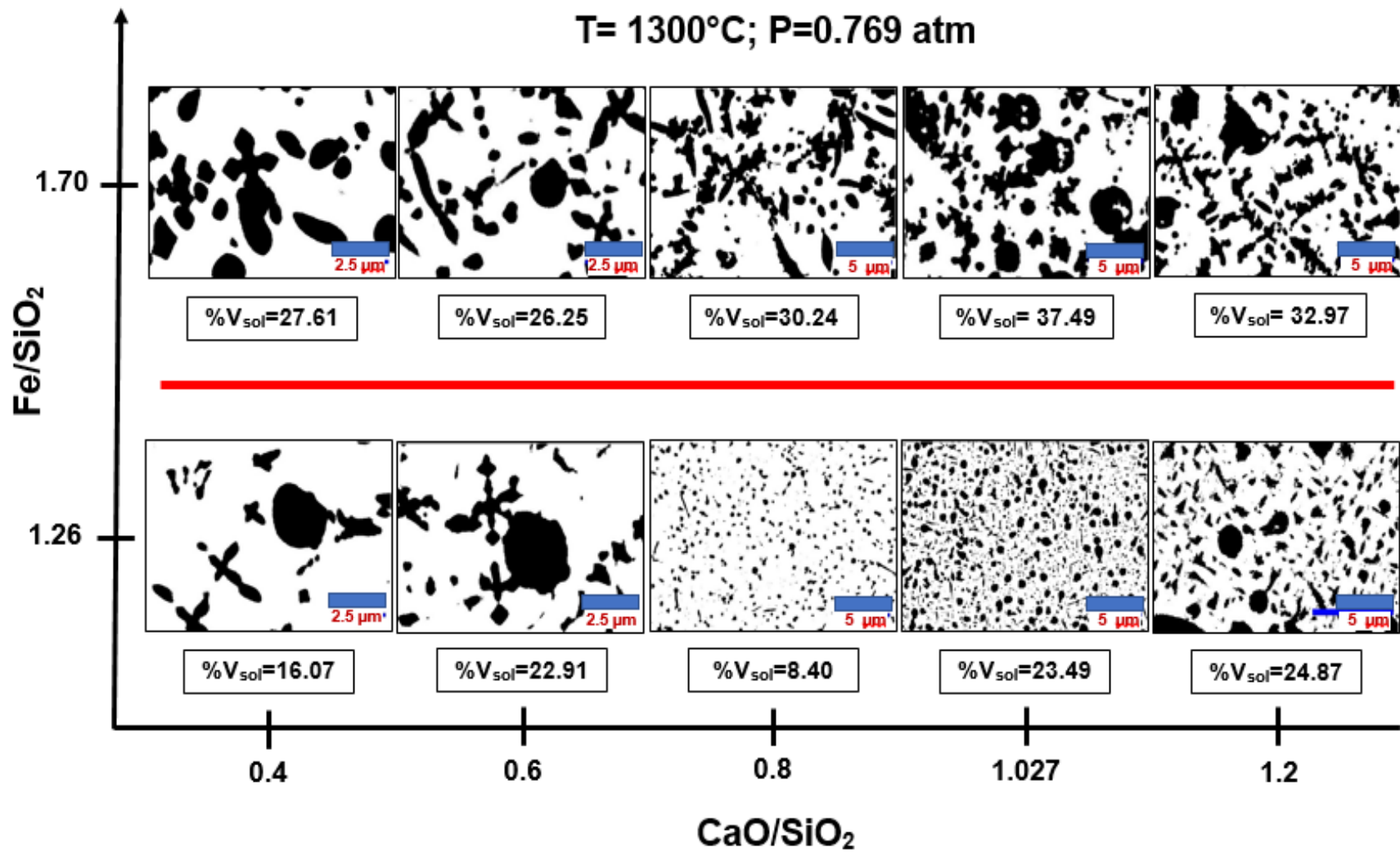


Figura 31 Porcentaje en volumen de sólidos en las principales fases cristalinas en equilibrio a 1300°C

4.3. ESTUDIO TERMODINÁMICO

El análisis termodinámico se realizó utilizando el software FactSage 7.2. Este programa cuenta con varios módulos que permiten desarrollar una amplia variedad de cálculos termodinámicos.

En este trabajo se utilizó el módulo EQUILIB el cual es una herramienta de trabajo de minimización de energía de Gibbs. Calcula las concentraciones de especies químicas cuando los elementos o compuestos específicos reaccionan para alcanzar un estado en equilibrio químico. El módulo Equilib calcula las condiciones para los equilibrios multifase y multicomponente con una amplia variedad de condiciones de salida tabulares y gráficos, bajo un amplio rango de restricciones. Equilib accede tanto a bases de datos compuestas como soluciones.

Se determinó el equilibrio termodinámico para los diferentes óxidos que conforman la escoria de estudio ($\text{ZnS} + \text{CaO} + \text{SiO}_2 + \text{CuO} + \text{MgO} + \text{MnO} + \text{PbO} + \text{ZnO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$). Los fundentes adicionados [CaO , SiO_2 , Fe_2O_3] son cantidades variables establecidas en el sistema con el fin de obtener escorias con las siguientes relaciones de composición;

CaO/SiO₂: 1.027, 1.20, 0.4, 0.6, 0.8

Fe/SiO₂: 1.26, 1.26, 1.26, 1.26, 1.26

CaO/SiO₂: 1.027, 1.20, 0.4, 0.6, 0.8

Fe/SiO₂: 1.70, 1.70, 1.70, 1.70, 1.70

Se calcularon las fases primarias a una temperatura de 1300°C y presión atmosférica de la CDMX de 0.769 atm. Para lo cual se llevó a cabo el siguiente procedimiento como se muestra en la Figura 32.

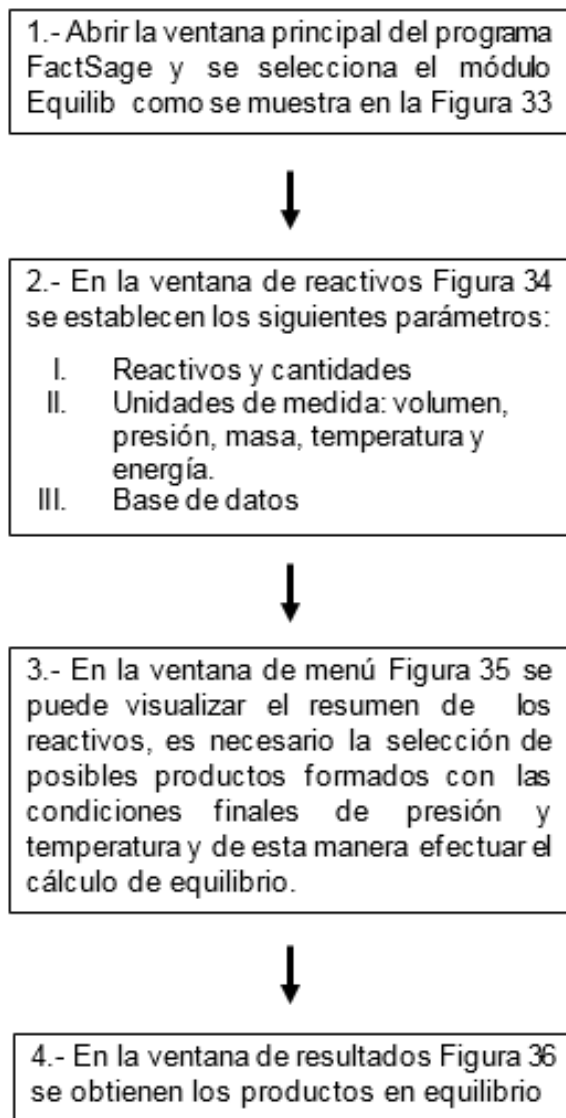


Figura 32. Procedimiento Programa de cómputo FactSage Módulo Equilib.

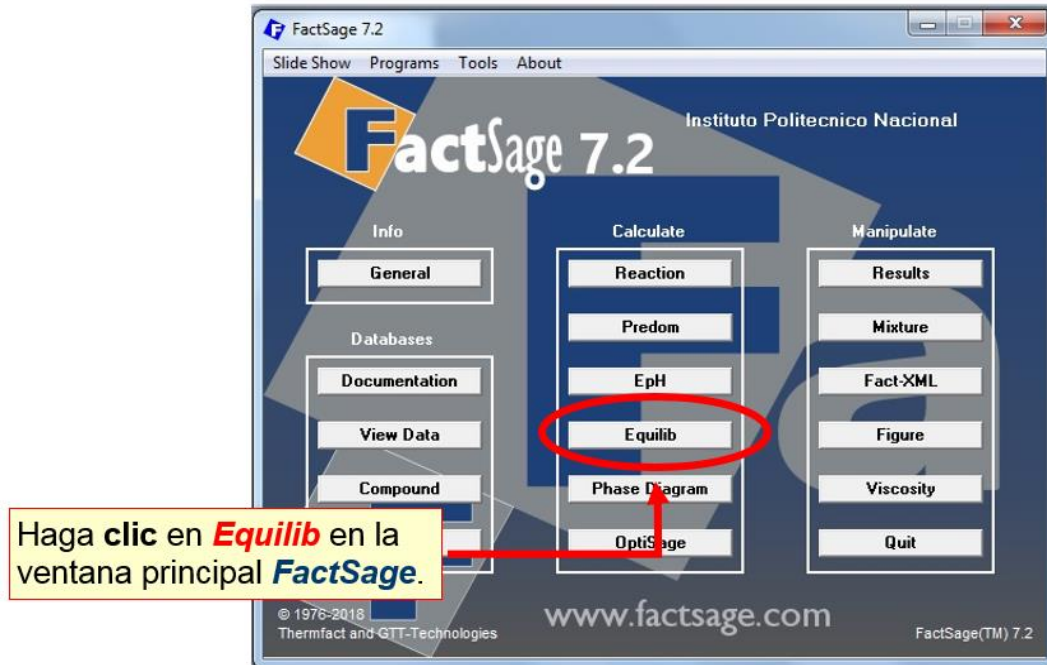


Figura 33. Ventana principal del programa FactSage.

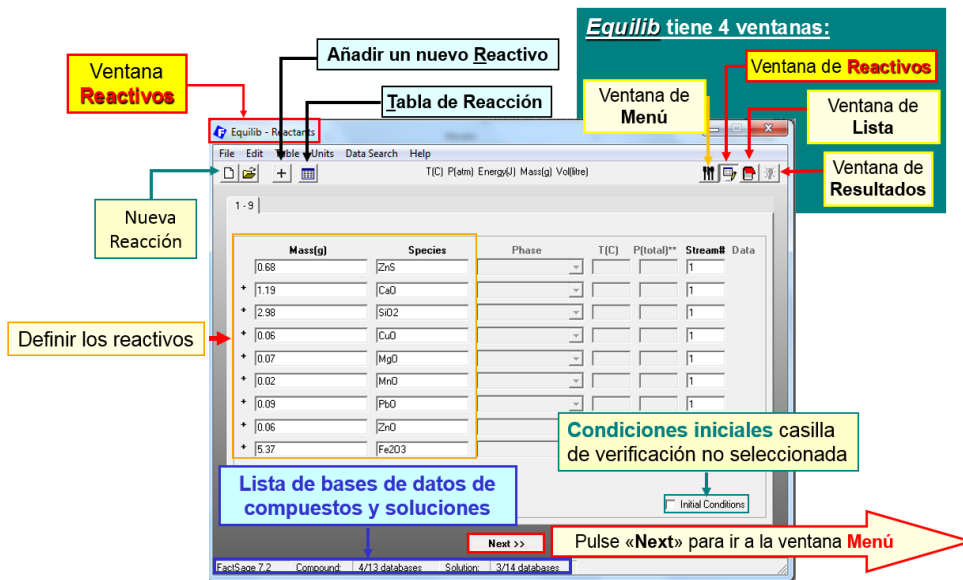


Figura 34. Ventana de reactivos.

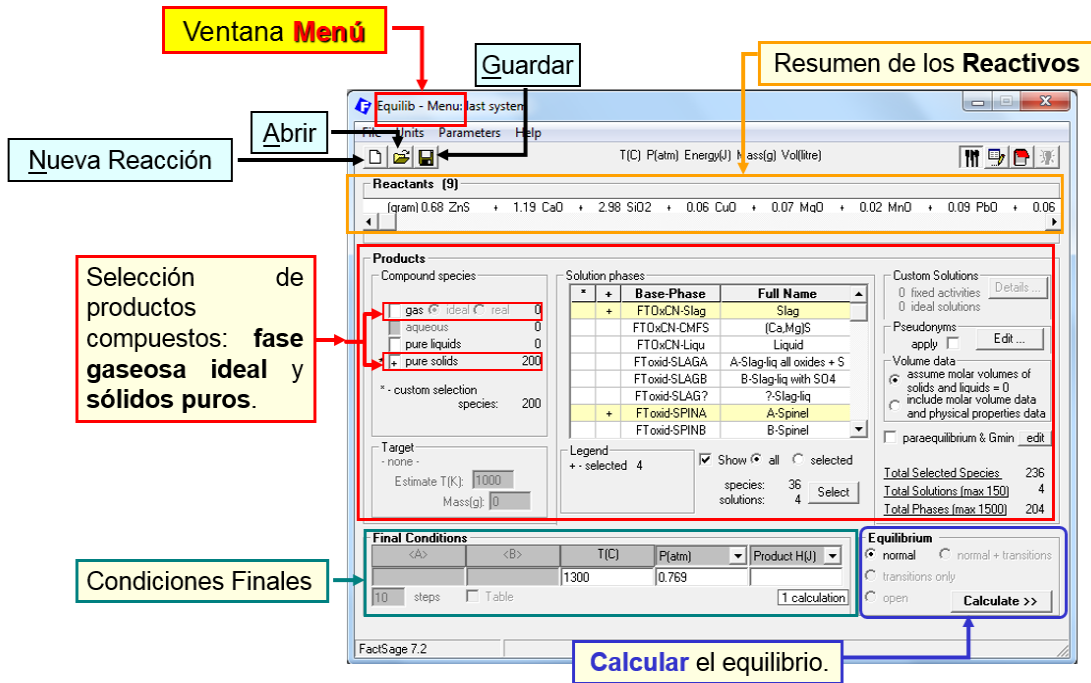


Figura 35. Ventana de Menú - Posibles productos - Temperatura y Presión final - Cálculo de equilibrio.

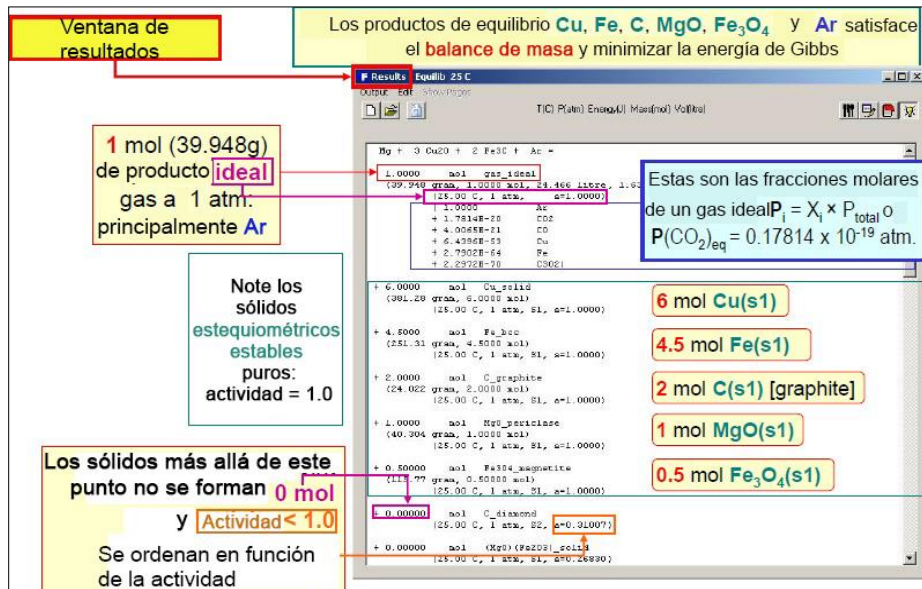


Figura 36. Ventana de Resultados.

Las Tablas 7 y 8 muestran las cantidades en gramos y en porcentaje masa de las diferentes fases solidas formadas en el equilibrio para una relación de Fe/SiO₂ de 1.26 y 1.70 respectivamente con los distintos valores de basicidad.

Tabla 7 Cantidades en gramos y porcentaje masa de Fases En Equilibrio
Fe/SiO₂=1.26 obtenidos con el Software FactSage

Fe/SiO ₂	1.26		1.26		1.26		1.26		1.26	
	0.40		0.60		0.80		1.027		1.2	
CaO/SiO ₂	g	% Masa	g	% Masa	g	% Masa	g	% Masa	g	% Masa
Escoria	5.93	56.34	4.04	52.12	2.67	42.05	2.09	38.49	1.98	35.21
Espinela	3.67	34.89	2.60	33.57	2.04	32.13	1.74	32.04	1.85	32.89
Wollastonita	0.07	0.67	0.11	1.42	0.25	3.94	0.26	4.79	0.00	0.00
Anhidrita	0.63	5.95	0.40	5.14	0.29	4.57	0.20	3.68	0.19	3.38
Galena	0.10	0.92	0.10	1.29	0.10	1.57	0.10	1.84	0.10	1.78
Wurtzita	0.07	0.67	0.26	3.36	0.32	5.04	0.39	7.18	0.42	7.47
Cu ₂ S	0.06	0.57	0.06	0.77	0.06	0.94	0.06	1.10	0.06	1.07
Hardistonita	0.00	0.00	0.18	2.32	0.62	9.76	0.59	10.87	0.43	7.65
Ranquinita	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.57	10.06
Tefroita	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.50
Total	10.52	100.00	7.74	100.00	6.35	100.00	5.43	100.00	5.62	100.00

Tabla 8 Cantidades en gramos y porcentaje masa de Fases en Equilibrio
Fe/SiO₂=1.70 obtenidos con el Software FactSage

Fe/SiO ₂	1.70		1.70		1.70		1.70		1.70	
	0.40		0.60		0.80		1.03		1.20	
CaO/SiO ₂	g	% Masa	g	% Masa	g	% Masa	g	% Masa	g	% Masa
Escoria	5.90	47.54	4.25	47.17	2.84	38.96	2.07	40.16	2.19	34.50
Espinela	5.52	44.48	3.82	42.40	2.98	40.88	2.47	33.66	2.56	40.33
Wollastonita	0.07	0.56	0.11	1.22	0.25	3.43	0.29	4.72	0.00	0.00
Anhidrita	0.76	6.12	0.49	5.44	0.35	4.80	0.25	4.07	0.24	3.78
Galena	0.10	0.81	0.10	1.11	0.10	1.37	0.10	1.63	0.10	1.58
Wurtzita	0.00	0.00	0.18	2.00	0.27	3.70	0.33	5.37	0.37	5.83
Cu ₂ S	0.06	0.48	0.06	0.67	0.06	0.82	0.00	0.00	0.06	0.95
Hardistonita	0.00	0.00	0.00	0.00	0.44	6.04	0.56	9.11	0.37	5.83
Ranquinita	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.43	6.77
Tefroita	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.44
Bornita	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08	1.30	0.00	0.00
Total	12.41	100.00	9.01	100.00	7.29	100.00	6.15	100.00	6.35	100.00

La Tabla 9 resume la proporción de las fases y valores de viscosidad para las distintas condiciones experimentales de las relaciones de CaO/SiO₂ y Fe/SiO₂.

Tabla 9. Porcentaje masa de escoria líquida y sólidos en relación con la viscosidad basicidad CaO/SiO₂ y la relación Fe/SiO₂

CaO/SiO ₂	Viscosidad (mPa-S)		Fe/SiO ₂ =1.26		Fe/SiO ₂ =1.70	
	Fe/SiO ₂ [1.26]	Fe/SiO ₂ [1.70]	% Masa Escoria Líquida	% Masa Sólidos	% Masa Escoria Líquida	% Masa Sólidos
0.40	2061	2512	56.34	43.66	47.54	52.46
0.60	1708	2410	52.12	47.88	47.17	52.83
0.80	1341	2147	42.05	57.95	38.96	61.04
1.027	1114	1763	38.49	61.51	33.66	66.34
1.20	1102	1609	35.21	64.79	34.50	65.50

El objetivo principal de este trabajo ha sido determinar el efecto de la basicidad CaO/SiO₂ y la relación Fe/SiO₂ de una escoria sobre su viscosidad y relacionarlo con su estructura interna a alta temperatura, dichas variables se agrupan en la Tabla 9 obtenidos de las 10 escorias que fueron propuestas.

Con una relación de Fe/SiO₂ de 1.70 y 1.26 para el estudio de las fases en equilibrio, estos valores se muestran de manera gráfica en la Figura 37 donde se analiza el comportamiento de la viscosidad y las cantidades en porcentaje masa de sólidos en función de la basicidad CaO/SiO₂, se puede apreciar que a medida que aumenta la basicidad el porcentaje masa de sólidos se incrementa para la relación de Fe/SiO₂ de 1.70 y 1.26.

La basicidad CaO/SiO₂ con valores de 0.4, 0.6, 0.8, 1.027 y 1.2 con una relación Fe/SiO₂ de 1.26 favorece la obtención de valores mínimos de viscosidad debido a una mayor cantidad de escoria líquida como se aprecia en la Figura 38. También se puede observar que en el aumento de la basicidad la escoria líquida disminuye

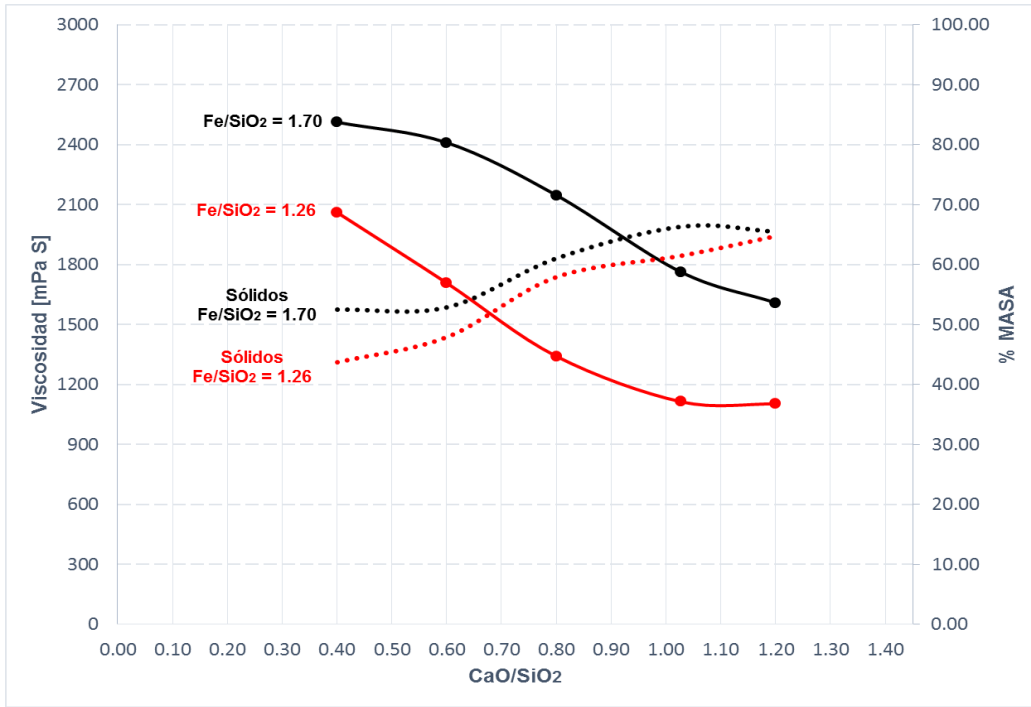


Figura 37. Gráfica de las cantidades en porcentaje masa de sólidos en función con la viscosidad, basicidad CaO/SiO₂ y la relación Fe/SiO₂

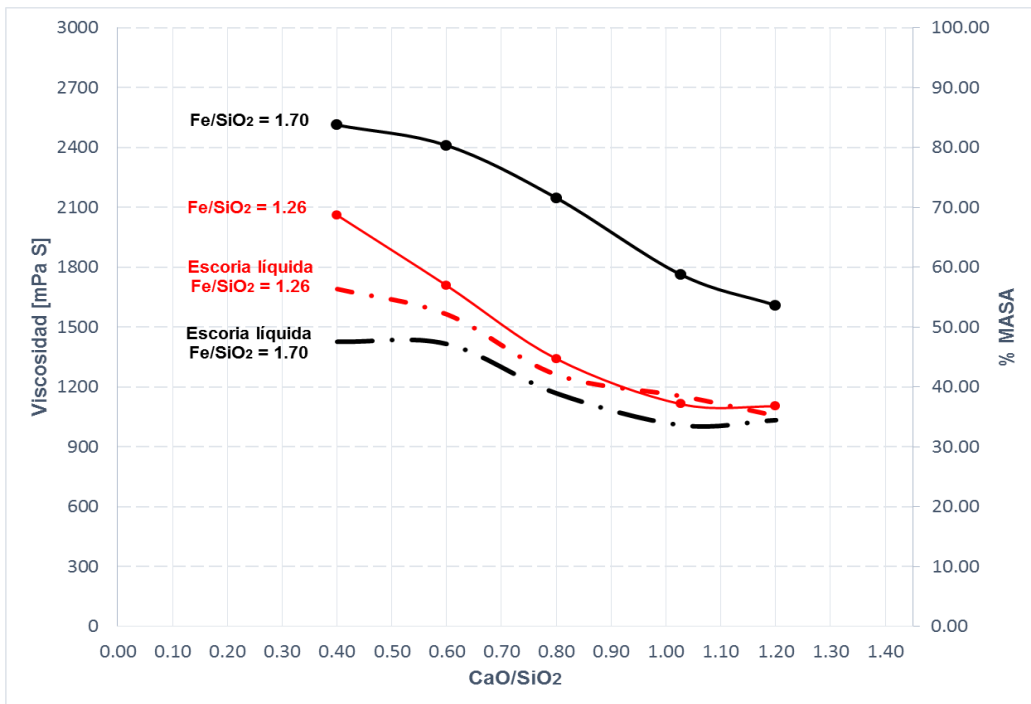


Figura 38. Gráfica de las cantidades en porcentaje masa de escoria líquida en función con la viscosidad, basicidad CaO/SiO₂ y la relación Fe/SiO₂

4.4. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La estructura cristalina de las pruebas de equilibrio fue analizada por difracción de rayos X en un difractómetro XRD Bruker D8 Advance. Los patrones fueron obtenidos utilizando un tubo de Cobre y un detector de centelleo de NaI, el ángulo de barrido 2θ fue entre 0° y 120° con un tamaño de paso de 1° . Para la interpretación de resultados se utilizó el software EVA donde se identificaron las principales especies sólidas formadas a 1300°C con basicidad CaO/SiO_2 constante de 1.027 y una relación de Fe/SiO_2 de 1.26 y 1.70.

En las figuras 39 y 40 se muestra el patrón de difracción de los principales óxidos y sulfuros que conforman la escoria líquida como el FeO , SiO_2 , CaO y FeS de acuerdo a los picos que tienen una mayor intensidad.

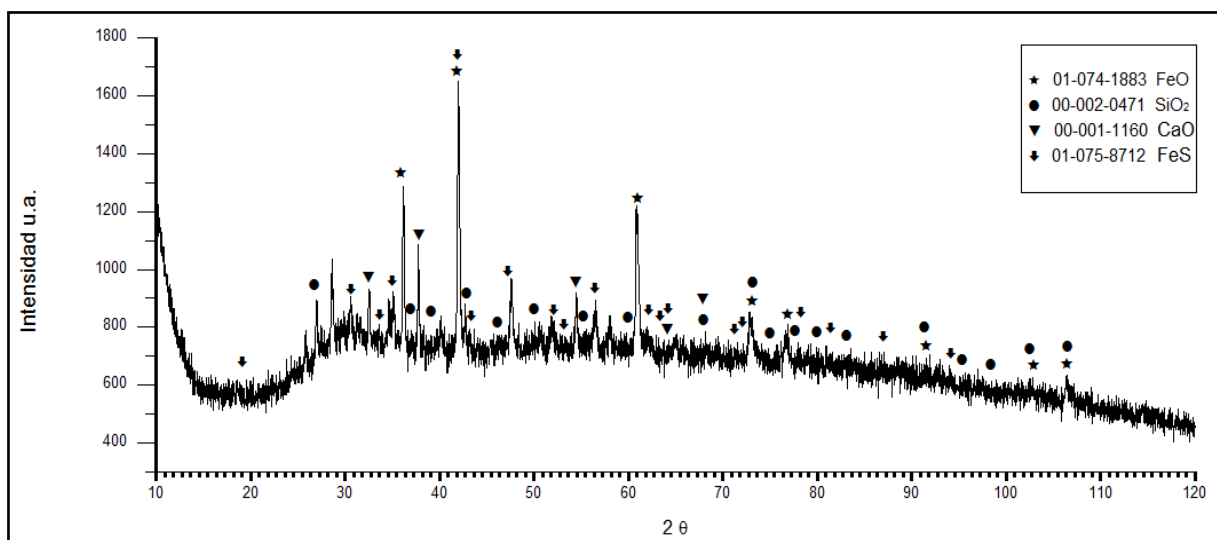


Figura 39. Patrón de DRX de escoria líquida con basicidad $\text{CaO}/\text{SiO}_2=1.027$ y relación de $\text{Fe}/\text{SiO}_2=1.26$.

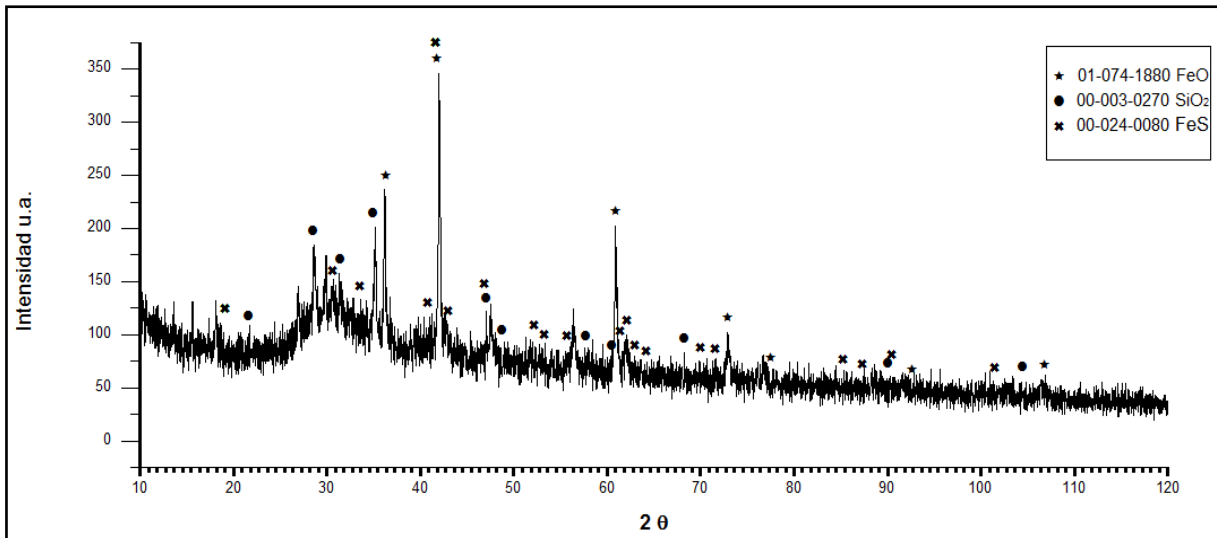


Figura 40. Patrón DRX de Escoria Líquida con basicidad $\text{CaO/SiO}_2=1.027$ y relación de $\text{Fe/SiO}_2=1.70$.

Los patrones de difracción de las figuras 41 y 42 son los mismos de las figuras 39 y 40 pero ahora se usan para mostrar los picos correspondientes a Magnetita (Fe_3O_4), Wollastonita CaSiO_3 y Hardistonita ($\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$).

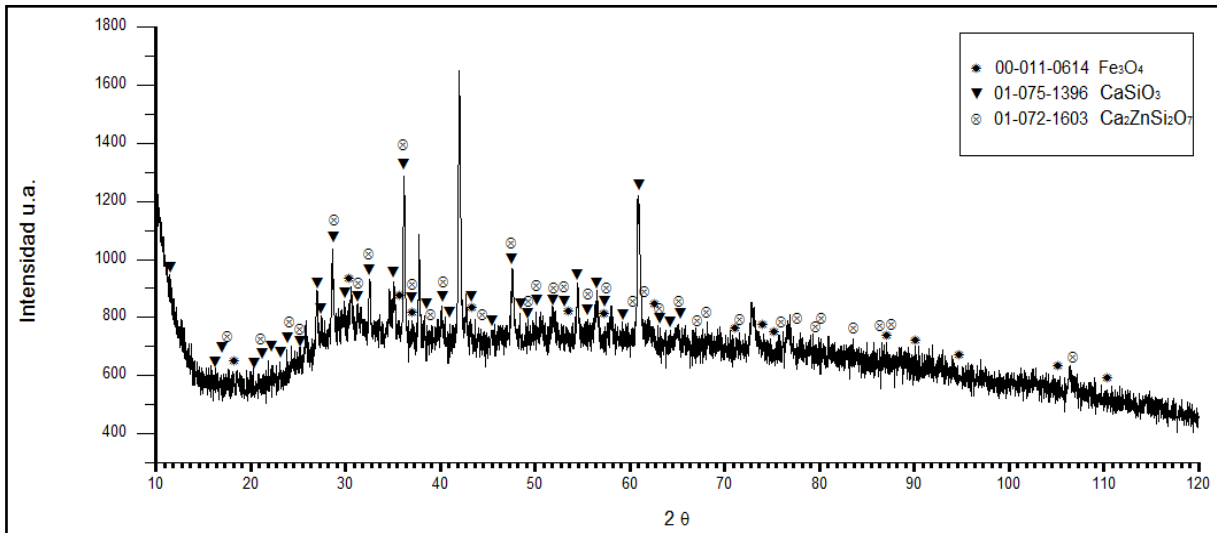


Figura 41. Patrón DRX de Fe_3O_4 , CaSiO_3 , $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$ con basicidad $\text{CaO/SiO}_2=1.027$ y relación de $\text{Fe/SiO}_2=1.26$.

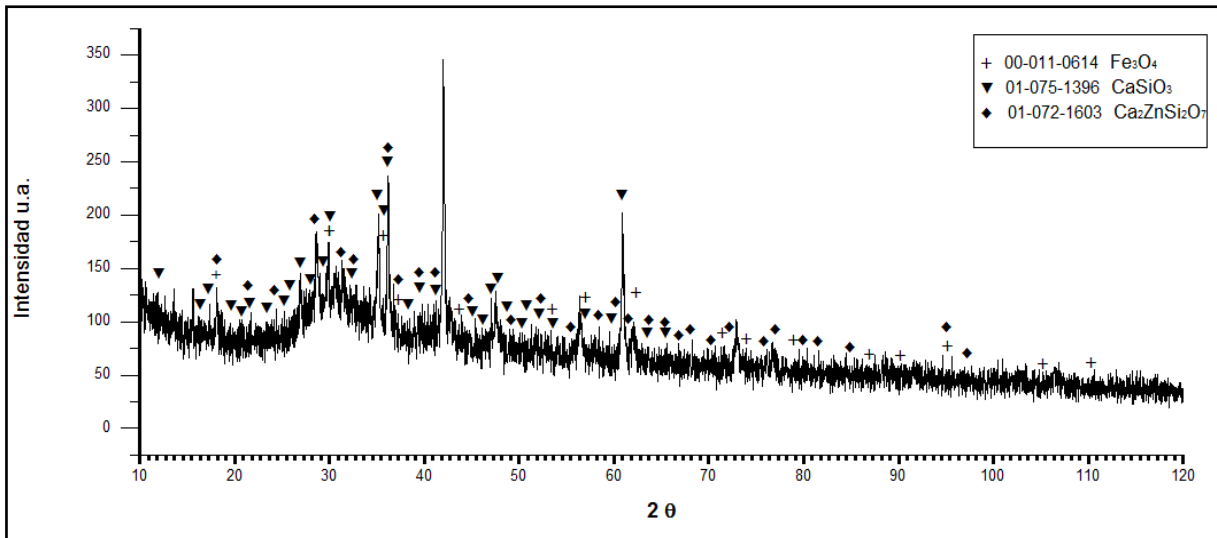


Figura 42. Patrón DRX de Fe_3O_4 , CaSiO_3 , $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$ con basicidad $\text{CaO}/\text{SiO}_2=1.027$ y relación de $\text{Fe}/\text{SiO}_2=1.70$.

Se puede apreciar que predomina la fase Wollastonita, en ambas relaciones de Fe/SiO_2 . Las intensidades de los picos de Magnetita y Hardistonita no son elevadas, lo cual está relacionado con cierto nivel de ensanchamiento.

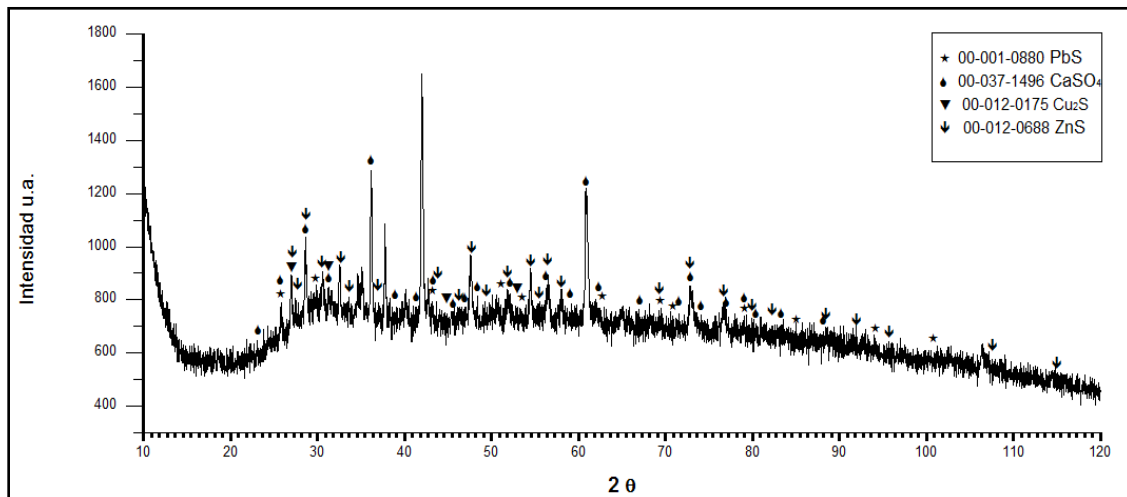


Figura 43. Patrón DRX de PbS , CaSO_4 , Cu_2S , ZnS con basicidad $\text{CaO}/\text{SiO}_2=1.027$ y relación de $\text{Fe}/\text{SiO}_2=1.26$.

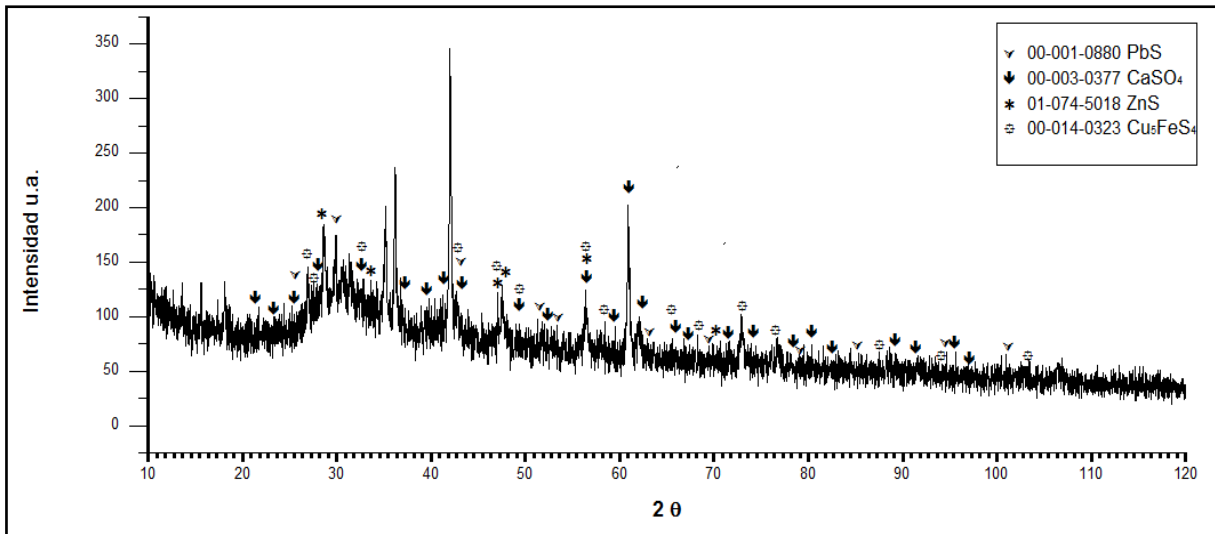


Figura 44. Patrón DRX de PbS, CaSO₄, Cu₂S, ZnS, Cu₅FeS₄ con basicidad CaO/SiO₂=1.027 y relación de Fe/SiO₂=1.70.

Por otro lado los patrones de difracción correspondientes a las figuras 43 y 44 presentan las siguientes características importantes: a) Se identificaron compuestos sólidos como la galena (PbS) y blenda (ZnS) y la formación de Sulfuro de Cobre (Cu₂S) y Bornita (Cu₂FeS₄) en una relación de Fe/SiO₂ de 1.26 y 1.70 respectivamente pertenecientes al grupo de los sulfuros, b) la anhidrita (CaSO₄) es otra de las fases predominantes

Los anteriores patrones de difracción corresponden con los resultados obtenidos con microscopia electrónica de barrido y el software FactSage con la basicidad y relación Fe/SiO₂ de análisis.

4.5. MODELO DE VISCOSIDAD DE EINSTEIN-ROSCOE

El análisis de resultados mediante la ecuación de Einstein – Roscoe permite relacionar los valores de viscosidad de las escorias parcialmente y totalmente líquidas en función del efecto de la fracción volumétrica de sólidos.

Tabla 10. Densidad de las Fases Sólidas en Equilibrio a una temperatura de 1300°C ^[5]

Fases en equilibrio a 1300°C	Densidad g/cm ³
Espinela	5.20
Wollastonita	3.10
Anhidrita	2.98
Galena	7.60
Wurtzita	4.03
Cu ₂ S	5.60
Hardistonita	3.40
Ranquinita	3.00
Tefroita	3.87
Bornita	4.90
Escoria	3.16

Para convertir los valores de masa en volumen de las principales fases en equilibrio mostradas en las Tablas 7 Y 8 se utilizaron los datos densidad de las fases sólidas estos datos se agrupan en la Tabla 10. La densidad de la escoria líquida tiene un valor de aproximadamente 3.16 g/cm³ ^[27].

Tabla 11. Fracción Volumétrica de Sólidos y Viscosidad líquida

CaO/SiO ₂	Fracción volumétrica de sólidos [Φ]		Viscosidad (líquido) mPa·S	
	Fe/SiO ₂ [1.26]	Fe/SiO ₂ [1.70]	Fe/SiO ₂ [1.26]	Fe/SiO ₂ [1.70]
0.40	0.34	0.42	254.37	147.75
0.60	0.38	0.43	145.91	134.13
0.80	0.50	0.52	29.58	34.68
1.027	0.54	0.59	13.82	9.37
1.20	0.58	0.58	6.51	10.24

Con los volúmenes de las fases sólidas y la escoria líquida se determinó la fracción volumétrica de sólidos utilizando la ecuación 21. Al sustituir estos valores y las constantes previamente establecidas en la ecuación de Einstein – Roscoe se puede obtener los valores de viscosidad totalmente líquida en unidades de mPa·S, estas cantidades se muestran en la Tabla 11.

La Figura 45 muestra el incremento de la fracción volumétrica de sólidos a diferente basicidad CaO/SiO_2 . La región en color verde representa la zona válida de la ecuación de Einstein-Roscoe. Esta zona se estableció en base al rango de valores de fracción volumétrica permitidos para un sistema de escorias con las constantes $a = 1.34$ y $n = -3.4$, sin embargo, las constantes requeridas para el presente modelo de viscosidad de las escorias es desconocido y su validez se limitaría a condiciones de basicidad entre 0.4 a 0.6, por lo que en la Figura 45 se evalúa principalmente el efecto de la cantidad de sólidos en la viscosidad del sistema de escorias parcialmente cristalizadas.

Cuando la escoria es totalmente líquida con una relación de Fe/SiO_2 de 1.70 en el rango de basicidad de 0.4 a 0.6 posee una menor viscosidad en comparación con 1.26 lo cual también se puede comprobar con los datos obtenidos en el Software FactSage en la zona de válida de la ecuación de Einstein-Roscoe.

Cuando la escoria es totalmente líquida con una relación de Fe/SiO_2 de 1.70 en el rango de basicidad de 0.4 a 0.6 posee una menor viscosidad en comparación con 1.26 lo cual también se puede comprobar con los datos obtenidos en el Software FactSage en la zona de válida de la ecuación de Einstein-Roscoe.

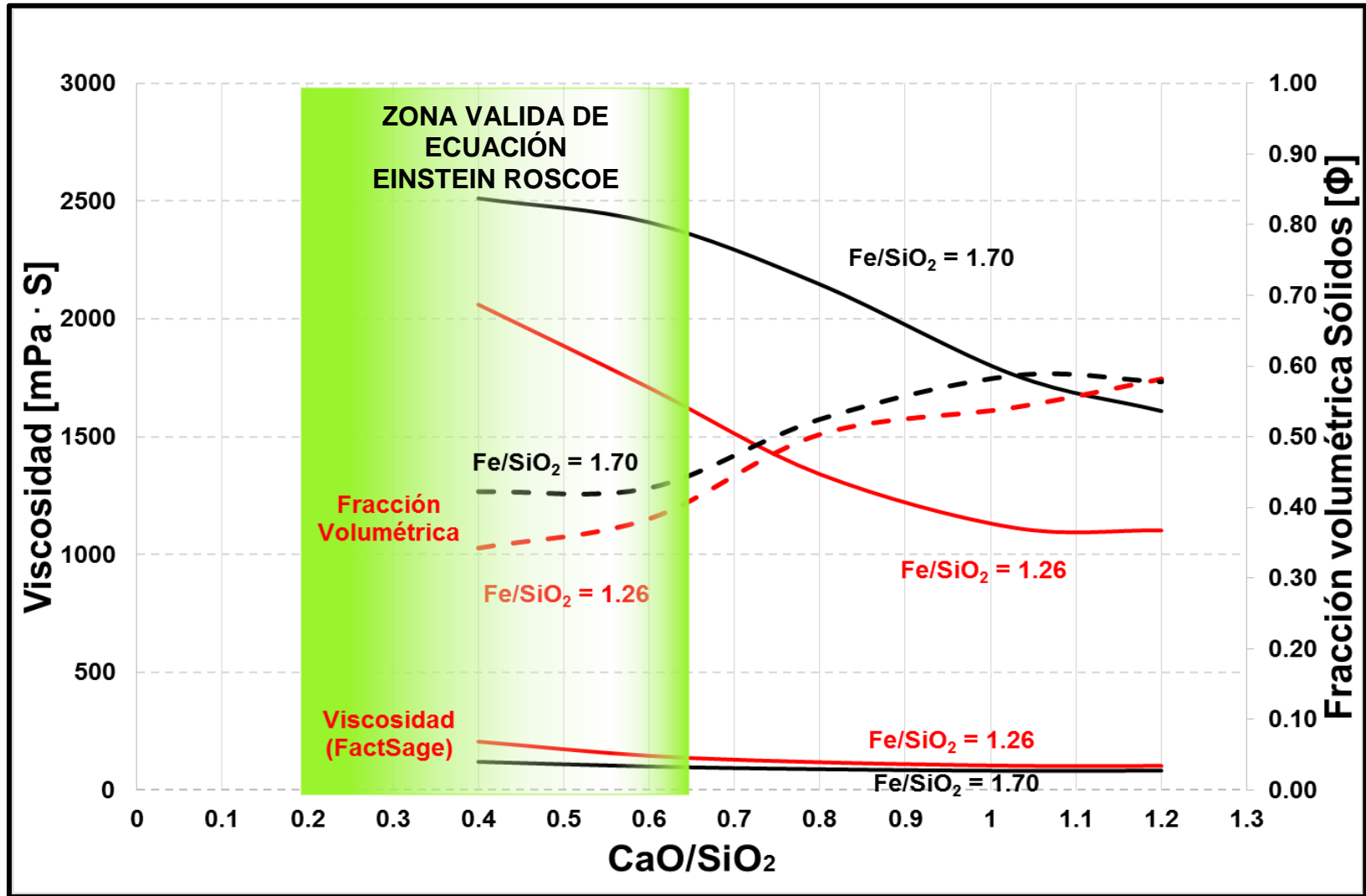


Figura 45. Zona Valida de la Ecuación de Einstein-Roscoe

Con una basicidad más alta no se observa la misma tendencia ya que se muestran valores de viscosidad más bajos lo cual se puede apreciar en la Figura 45. Por otro lado cuando esta escoria es parcialmente líquida con la misma relación de Fe/SiO_2 la viscosidad se incrementa con los valores más altos. Por último se puede observar que los valores de viscosidad disminuyen cuando se incrementa la fracción volumétrica de sólidos.

En la Figura 45 se observa que la viscosidad en la escoria es notoriamente mayor que los valores calculados mediante el programa FactSage, esto se debe a que en el programa de cómputo sólo se considera una sola fase líquida y en el sistema real se forman diversas especies sólidas que incrementan la cantidad de esfuerzos cortantes entre las partículas sólidas y el líquido, por lo que la fracción volumétrica de los sólidos limita considerablemente la capacidad de movimiento de la escoria, es decir los valores de viscosidad incrementan.

5. CONCLUSIONES

Se determinó el efecto que tiene la basicidad CaO/SiO_2 y la relación Fe/SiO_2 en la viscosidad de la escoria y con los resultados obtenidos contribuye a establecer las condiciones óptimas de operación adecuados de viscosidad, basicidad y relación de Fe/SiO_2 en el horno de soplo para el proceso de producción de plomo, por lo que se concluye que:

La escoria obtenida del horno de soplo de plomo a la relación actual de operación $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1.027$ y $\text{Fe}/\text{SiO}_2 = 1.26$ presentó una viscosidad baja de 1114 mPa s a pesar de tener una cantidad de sólidos superior al 50%, de acuerdo a los cálculos del FactSage

En condiciones constantes de Fe/SiO_2 la viscosidad de la escoria se incrementa al disminuir la basicidad. A condiciones variables, el comportamiento depende de la cantidad de especies sólidas.

La fracción volumétrica de fases sólidas en equilibrio es mayor en la relación de $\text{Fe}/\text{SiO}_2 = 1.70$ con basicidades de 0.4, 0.6, 0.8 y 1.027. Con excepción de una basicidad de 1.2 donde la fracción volumétrica es igual para ambas relaciones de Fe/SiO_2 .

El modelo matemático de Einstein-Roscoe está limitado a un rango de basicidad de 0.4 a 0.6, basado a la cantidad de sólidos formados.

La aplicación del modelo de Einstein-Roscoe está limitado a basicidades menores a 0.6 por lo que a condiciones mayores sólo es posible evaluar la viscosidad experimentalmente.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1]. **José sancho, Luis Felipe Verdeja, Antonio Ballester.** *Metalurgia Extractiva*. España : SÍNTESIS, S.A., 2005.
- [2]. *THE ESTIMATION OF SLAG PROPERTIES.* **Mills, Ken.** Southern African : Department of Materials, Imperial College, London, UK, 2011.
- [3]. **Marko Kekkonen, Haile Oghbasilasie, Seppo Louhenkilpi.** *Viscosity models*. Helsinki : School of Chemical Technology, 2012.
- [4]. *Viscosity of slags.* **Kühn, M and Geiserel.** 3, Mudersbach : Steel Research, 2001, Vol. 72.
- [5]. **Thermfact/CRCT and GTT-Technologies.** FactSage Modules. [En línea] FACT-Win/F*A*C*T and ChemSage/SOLGASMIX, 25 de julio de 2018. [Citado el: 25 de Abril de 2019.] <http://www.factsage.com>.
- [6]. **López, Pablo Abraham Lugo.** *Simulación Termodinámica en la sinterización del plomo*. Instituto Politécnico Nacional, México : 2014.
- [7]. **Lead & Zinc Study Group .** GRUPO INTERNACIONAL DE ESTUDIO SOBRE EL PLOMO Y EL ZINC . [En línea] Naciones Unidas, 1959. [Citado el: 17 de Enero de 2019.] <http://www.ilzsg.org>.
- [8]. **Cámara Minera de México .** CAMIMEX. [En línea] 2012. [Citado el: 18 de Enero de 2019.] <https://www.camimex.org.mx/>.
- [9]. *The Viscous Behavior of FeOt-Al₂O₃-SiO₂ Copper.* **HYUN-SHIK PARK, SU SANG PARK, and IL SOHN.** 2011, METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS B, p. 697.
- [10]. **K.C. Mills, M.Allibert,H.Gaye, J. Geiseler, D.Janke.** *SLAG ATLAS* . Düsseldorf : Verlag Stahleisen GmbH, 1995.
- [11]. *EFFECT OF CaO/SiO₂ RATIO ON VISCOSITY.* **L. ŘEHÁČKOVÁ, S. ROSYPALOVÁ, R. DUDEK,**. 2015, METALURGIJA 54, Vol. III, págs. 457-458.

-
- [12]. *Viscous behaviour of CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO-FeO slag*. **Y.S. LEE, J.R. KIM, S.H. YI†, and D.J. MIN**. Korea : s.n., 2004. VII International Conference on Molten Slags Fluxes. págs. 226-229.
- [13]. **William D. Callister, Jr.** *Materials Science and Engineering*. United States of America : John Wiley & Sons, Inc., 2007.
- [14]. *The Viscous Behavior of FeO-Al₂O₃-SiO₂ Copper*. **HYUN-SHIK PARK, SU SANG PARK, and IL SOHN**. 2011, METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS B, Vol. 42B, pág. 693.
- [15]. **Forsbacka, Lasse**. *EXPERIMENTAL STUDY AND MODELLING OF VISCOSITY*. Helsinki University of Technology, Espoo, Finland : 2007.
- [16]. *VISCOSITY MEASUREMENTS OF LEAD SLAGS*. **Zhang, R.G. Reddy and Z**. 2000, The Minerals, Metals & Materials Society, pág. 154.
- [17]. *Viscosity of partially crystalline slags*. **Daniel Schwitalla, Arne Bronsch, Stefan Guhl**. Mongolia : s.n., 2015. 7th International Freiberg/Inner Mongolia Conference.
- [18]. **A., Einstein**. *Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen*. s.l. : Annalen der Physik, 1906.
- [19]. **Bronsch, Arne**. *Viscosity of Slags*. Technischen Universität Bergakademie Freiberg, Freiberg : 2017.
- [20]. *The viscosity of the emulsion of highly viscous substances as function of concentration*. **H, Eilers**. 1941, KOLLOID-ZEITSCHRIFT.
- [21]. *Studies of the viscosity and sedimentation of suspensions Part 1. - The viscosity of suspension of spherical particles*. **Whitmore, S G Ward and R L**. 11, 1950-1969, British Journal of Applied Physics, Vol. 1.
- [22]. *Viscosity of Solutions and Suspensions. II. Experimental Determination of the Viscosity-Concentration Function of Spherical Suspensions*. **Vand, Vladimir**. 1948, Theory. The Journal of Physical and Colloid Chemistry, págs. 300-314.
- [23]. *The viscosity of suspensions of rigid spheres*. **Roscoe, R**. 8, 1952, British Journal of Applied Physics, Vol. 3, págs. 241-270.

[24]. *Rheology of crystal-bearing silicate melts: An experimental study at high viscosities*. **Lejeune A-M, Richet P.** 1995, J. Geophys. Res.

[25]. *Development of a Quasi-chemical Viscosity Model for Fully Liquid Slags in the Al_2O_3 -CaO-FeO-MgO-SiO₂ System*. **Alex KONDRATIEV, Peter C. HAYES and Evgueni JAK.** 1, 2008, ISIJ International, Vol. 48, págs. 7-16.

[26]. **Rasband, Wayne.** ImageJ. [En línea] Research Services branch of the National Institutes of Health, 1997. [Citado el: 26 de Abril de 2019.] <https://imagej.net/ImageJ1>.

[27]. **Eisenhüttenleute, Verein Deutscher.** Slag Atlas, 2nd ed. Düsseldorf : Verlag Stahleisen, 1995, pág. 336.

7. ANEXOS

Tabla 12 Composición química de la escoria del horno de soplo con las cantidades adicionadas de Fundentes

	CaO adicionar	CaO Tot	SiO ₂ adicionar	SiO ₂ Tot	Fe ₂ O ₃ adicionar	Fe Total	Fe/SiO ₂	CaO/SiO ₂	CuO	MgO	MnO	PbO	ZnO	Fe ₂ O ₃	ZnS	Fe ₂ O ₃ Tot
g	0.00	1.19	1.82	2.98	3.28	3.76	1.26	0.40	0.06	0.07	0.02	0.09	0.06	2.09	0.68	5.37
%w		10.74		26.86		33.84			0.53	0.62	0.18	0.77	0.52	18.83	6.14	48.38
g	0.00	1.19	0.83	1.99	1.49	2.50	1.26	0.60	0.06	0.07	0.02	0.09	0.06	2.09	0.68	3.58
%w		14.34		23.90		30.11			0.71	0.82	0.24	1.03	0.70	25.13	8.20	43.05
g	0.00	1.19	0.33	1.49	0.60	1.88	1.26	0.80	0.06	0.07	0.02	0.09	0.06	2.09	0.68	2.69
%w		17.22		21.53		27.13			0.85	0.99	0.29	1.23	0.84	30.18	9.85	38.78
g	0.00	1.19	0.00	1.16	0.00	1.46	1.26	1.027	0.06	0.07	0.02	0.09	0.06	2.09	0.68	2.09
%w		19.88		19.35		24.37			0.98	1.14	0.33	1.42	0.97	34.84	11.37	34.84
g	0.20	1.39	0.00	1.16	0.00	1.46	1.26	1.20	0.06	0.07	0.02	0.09	0.06	2.09	0.68	2.09
%w		22.47		18.72		23.58			0.95	1.10	0.32	1.38	0.94	33.71	11.00	33.71
g	0.00	1.19	1.82	2.98	5.16	5.07	1.70	0.40	0.06	0.07	0.02	0.09	0.06	2.09	0.68	7.25
%w		9.19		22.98		39.06			0.45	0.53	0.15	0.66	0.45	16.11	5.26	55.85
g	0.00	1.19	0.83	1.99	2.74	3.38	1.70	0.60	0.06	0.07	0.02	0.09	0.06	2.09	0.68	4.83
%w		12.47		20.78		35.32			0.62	0.72	0.21	0.89	0.61	21.85	7.13	50.50
g	0.00	1.19	0.33	1.49	1.53	2.53	1.70	0.80	0.06	0.07	0.02	0.09	0.06	2.09	0.68	3.62
%w		15.17		18.96		32.23			0.75	0.87	0.25	1.08	0.74	26.58	8.68	46.08
g	0.00	1.19	0.00	1.16	0.73	1.97	1.70	1.027	0.06	0.07	0.02	0.09	0.06	2.09	0.68	2.82
%w		17.72		17.25		29.33			0.88	1.02	0.29	1.27	0.86	31.05	10.13	41.93
g	0.20	1.39	0.00	1.16	0.73	1.97	1.70	1.20	0.06	0.07	0.02	0.09	0.06	2.09	0.68	2.82
%w		20.10		16.75		28.47			0.85	0.99	0.29	1.23	0.84	30.16	9.84	40.71

Tabla 13. Resultados de Fases en Equilibrio [FactSage]

Resumen de Reactivos de Escoria: Fe/SiO ₂ = 1.26 y CaO/SiO ₂ = 0.40				
(g) 0.68 ZnS + 1.19 CaO + 2.98 SiO ₂ + 0.06 CuO + 0.07 MgO + 0.02 MnO + 0.09 PbO + 0.06 ZnO + 5.37 Fe ₂ O ₃				
Fases en equilibrio				
T = 1300°C ; P = 0.796 atm				
Escoria		Espinela	Wollastonita,	PbS
5.9285 g, 0.094 mol		3.6711 g 0.02 mol	0.07 g 5.3105E-04 mol	9.6478E-02 gr, 4.0323E-04 mol
% SiO ₂ 49.42	% Fe ₃ O ₄ 13.39	% Fe ₃ O ₄ [1-] 8.62	% MgSiO ₃ 2.12	ZnS (Wurtzita)
% CaO 15.55	% Fe ₃ O ₄ [1+] 37.34	% Fe ₃ O ₄ [2-] 3.09	% FeSiO ₃ 28.37	7.0374E-02 g, 7.2219E-04 mol
% MgO 0.90	% Zn ₁ Fe ₂ O ₄ 23.65	% Fe ₁ Zn ₂ O ₄ [1-] 3.76	% CaSiO ₃ 15.15	Cu₂S
% FeO 33.28	% Zn ₁ Zn ₂ O ₄ [2-] 2.37	% Zn ₁ Fe ₂ O ₄ [2-] 5.46	% MnSiO ₃ 54.36	6.0025E-02 g, 3.7714E-04 mol
% SiS ₂ 0.47	% Fe ₁ Zn ₂ O ₄ [2-] 1.35	CaSO₄ (Anhidrita)		Masa Total/gramo
% CaS 0.12		0.62563 g		10.520
% MgS 0.01		4.5954E-03 mol		
% FeS 0.25				
Resumen de Reactivos de Escoria: Fe/SiO ₂ = 1.26 y CaO/SiO ₂ = 0.60				
(gr) 0.68 ZnS + 1.19 CaO + 1.99 SiO ₂ + 0.06 CuO + 0.07 MgO + 0.02 MnO + 0.09 PbO + 0.06 ZnO + 3.58 Fe ₂ O ₃				
Fases en equilibrio				
T = 1300°C P = 0.796 atm				
Escoria		Espinela	Wollastonita,	Ca₂ZnSi₂O₇ (Hardistonita)
4.0368 g, 0.07 mol		2.60 g 0.01 mol	0.07 g 5.3105E-04 mol	0.18 g, 5.67E-04 mol
% SiO ₂ 45.93	% Fe ₃ O ₄ 14.15	% Fe ₃ O ₄ [1-] 9.31	% MgSiO ₃ 3.05	PbS (Galena)
% CaO 23.00	% Fe ₃ O ₄ [1+] 38.19	% Fe ₃ O ₄ [2-] 3.45	% FeSiO ₃ 13.85	0.10 g, 4.03E-04 mol
% MgO 1.22	% Zn ₁ Fe ₂ O ₄ 21.47	% Fe ₁ Zn ₂ O ₄ [1-] 3.38	% CaSiO ₃ 50.72	Cu₂S
% FeO 29.00	% Zn ₁ Zn ₂ O ₄ [2-] 1.90	% Zn ₁ Fe ₂ O ₄ [2-] 5.24	% MnSiO ₃ 32.38	0.06g, 3.77E-04 mol
% SiS ₂ 0.44	% Fe ₁ Zn ₂ O ₄ [2-] 1.25	CaSO₄ (Anhidrita)		Masa Total/gramo
% CaS 0.18		0.398 g, 2.92 E-03 mol		7.74
% MgS 0.01		ZnS (Wurtzita)		
% FeS 0.22		0.26 gr, 4.03E-04 mol		

Resumen de Reactivos de Escoria: Fe/SiO ₂ =1.26 y CaO/SiO ₂ = 0.80				
(g) 0.68 ZnS + 1.19 CaO + 1.49 SiO ₂ + 0.06 CuO + 0.07 MgO + 0.02 MnO + 0.09 PbO + 0.06 ZnO + 2.69 Fe ₂ O ₃				
Fases en equilibrio				
T = 1300°C P = 0.796 atm				
Escoria 2.67 g, 0.04 mol	Espinela 2.04 g 0.01 mol	Wollastonita 0.25 g 2.1153E-03 mol	CaSO₄ (Anhidrita) 0.29 g, 2.109E-03 mol	
% SiO ₂ 41.56	% Fe ₃ O ₄ 16.51	% MgSiO ₃ 2.35	PbS (Galena) 0.10 g, 4.03E-04 mol	
% CaO 27.93	% Fe ₃ O ₄ [1-] 12.23	% FeSiO ₃ 5.74		
% MgO 1.67	% Fe ₃ O ₄ [1+] 40.70	% CaSiO ₃ 77.18	Cu₂S 0.06g, 3.77E-04 mol	
% FeO 27.12	% Fe ₃ O ₄ [2-] 4.96	% MnSiO ₃ 14.74		
% SiS ₂ 0.81	% Fe ₁ Mg ₂ O ₄ [1-] 1.23	Ca₂ZnSi₂O₇ (Hardistonita) 0.62 g, 1.990 E-03 mol	Masa Total/gramo 6.35	
% CaS 0.46	% Zn ₁ Fe ₂ O ₄ 14.33			
% MgS 0.03	% Zn ₁ Zn ₂ O ₄ [1-] 2.53	ZnS (Wurtzita) 0.32 g, 3.30 E-03 mol		
% FeS 0.42	% Zn ₁ Fe ₂ O ₄ [2-] 4.30			
	% Fe ₁ Zn ₂ O ₄ [2-] 1.03			
Resumen de Reactivos de Escoria: Fe/SiO ₂ =1.26 y CaO/SiO ₂ = 1.027				
(g) 0.68 ZnS + 1.19 CaO + 1.16 SiO ₂ + 0.06 CuO + 0.07 MgO + 0.02 MnO + 0.09 PbO + 0.06 ZnO + 2.09 Fe ₂ O ₃				
Fases en equilibrio				
T = 1300°C P = 0.796 atm				
Escoria 2.09 g, 0.03 mol	Espinela 1.74 g 0.01 mol	Wollastonita, 0.26 g 2.1815E-03 mol	CaSO₄ (Anhidrita) 0.20 g, 1.49E-03 mol	
% SiO ₂ 37.89	% Fe ₃ O ₄ 16.88	% MgSiO ₃ 1.20	PbS (Galena) 0.10 g, 4.03E-04 mol	
% CaO 37.42	% Fe ₃ O ₄ [1-] 12.47	% FeSiO ₃ 2.01		
% MgO 1.94	% Fe ₃ O ₄ [1+] 41.34	% CaSiO ₃ 82.45	Cu₂S 0.06g, 3.77E-04 mol	
% FeO 20.74	% Fe ₃ O ₄ [2-] 5.09	% MnSiO ₃ 14.33		
% SiS ₂ 0.87	% Fe ₁ Mg ₂ O ₄ [1-] 1.80	Ca₂ZnSi₂O₇ (Hardistonita) 0.59 g, 1.88 E-03 mol	Masa Total/gramo 5.42	
% CaS 0.72	% Zn ₁ Fe ₂ O ₄ 12.93			
% MgS 0.04	% Fe ₁ Zn ₂ O ₄ [1-] 2.15	ZnS (Wurtzita) 0.39 gr, 4.00E-03 mol		
% FeS 0.38	% Zn ₁ Fe ₂ O ₄ [2-] 3.90			
	% Fe ₁ Zn ₂ O ₄ [2-] 0.88			
	% Zn ₁ Mg ₂ O ₄ [2-] 0.57			

Resumen de Reactivos de Escoria: Fe/SiO ₂ =1.26 y CaO/SiO ₂ = 1.20				
(g) 0.68 ZnS + 1.39 CaO + 1.16 SiO ₂ + 0.06 CuO + 0.07 MgO + 0.02 MnO + 0.09 PbO + 0.06 ZnO + 2.09 Fe ₂ O ₃				
Fases en equilibrio				
T = 1300°C P = 0.796 atm				
Escoria 1.98 g, 0.03 mol	Espinela 1.85 g 0.01 mol	Ca₃Si₂O₇ (Ranquinita) 0.25 g 1.9638E-03 mol	PbS (Galena) 0.10 g, 4.03E-04 mol	
% SiO ₂ 37.35	% Fe ₃ O ₄ 16.53		Cu₂S 6.00E-02 g, 3.77E-04 mol	
% CaO 41.27	% Fe ₃ O ₄ [1-] 11.87	Ca₂ZnSi₂O₇ (Hardistonita) 0.43 g, 1.37 E-03 mol		
% MgO 1.90	% Fe ₃ O ₄ [1+] 41.06		Mn₂SiO₄ (Tefroita) 2.84E-02 g, 1.41E-04 mol	
% FeO 17.78	% Fe ₃ O ₄ [2-] 4.78	ZnS (Wurtzita) 0.42 g, 4.26 E-03 mol		
% SiS ₂ 0.72	% Fe ₁ Mg ₂ O ₄ [1-] 1.91		Masa Total/gramo 5.62	
% CaS 0.67	% Fe ₁ Mg ₂ O ₄ [2-] 0.77	CaSO₄ (Anhidrita) 0.19 g, 1.36E-03 mol		
% MgS 0.03	% Zn ₁ Fe ₂ O ₄ 13.94			
% FeS 0.27	% Fe ₁ Zn ₂ O ₄ [1-] 2.20			
	% Zn ₁ Fe ₂ O ₄ [2-] 4.03			
	% Fe ₁ Zn ₂ O ₄ [2-] 0.89			
Resumen de Reactivos de Escoria: Fe/SiO ₂ =1.70 y CaO/SiO ₂ = 0.40				
(g) 0.68 ZnS + 1.19 CaO + 2.98 SiO ₂ + 0.06 CuO + 0.07 MgO + 0.02 MnO + 0.09 PbO + 0.06 ZnO + 7.25 Fe ₂ O ₃				
Fases en equilibrio				
T = 1300°C P = 0.796 atm				
Escoria 5.90 g, 0.09 mol	Espinela 5.52 g 0.02 mol	Wollastonita, 0.07 g 5.25E-03 mol	PbS (Galena) 0.10 g, 4.03E-04 mol	
% SiO ₂ 49.72	% Fe ₃ O ₄ 15.86	% MgSiO ₃ 1.91	Cu₂S 0.06g, 3.77E-04 mol	
% CaO 14.75	% Fe ₃ O ₄ [1-] 11.82	% FeSiO ₃ 30.27		
% MgO 0.83	% Fe ₃ O ₄ [1+] 39.76	% CaSiO ₃ 13.04		
% FeO 34.07	% Fe ₃ O ₄ [2-] 4.71	% MnSiO ₃ 54.78		
% SiS ₂ 0.35	% Fe ₁ Mg ₂ O ₄ [1-] 0.40		Masa Total/gramo 12.40	
% CaS 0.09	% Zn ₁ Fe ₂ O ₄ 16.39	CaSO₄ (Anhidrita) 0.76 g, 5.55 E-03 mol		
% MgS 0.01	% Fe ₁ Zn ₂ O ₄ [1-] 3.18			
% FeS 0.19	% Zn ₁ Zn ₂ O ₄ [2-] 1.31			
	% Zn ₁ Fe ₂ O ₄ [2-] 4.87			
	% Fe ₁ Zn ₂ O ₄ [2-] 1.27			

Resumen de Reactivos de Escoria: Fe/SiO ₂ =1.70 y CaO/SiO ₂ = 0.60					
(g) 0.68 ZnS + 1.19 CaO + 1.99 SiO ₂ + 0.06 CuO + 0.07 MgO + 0.02 MnO + 0.09 PbO + 0.06 ZnO + 4.83 Fe ₂ O ₃					
Fases en equilibrio					
T = 1300°C P = 0.796 atm					
Escoria 4.25 g, 0.07 mol		Espinela 3.82 g 0.02 mol		Wollastonita, 0.11 g 8.68E-04 mol	
% SiO ₂	45.29	% Fe ₃ O ₄	15.08	% MgSiO ₃	2.66
% CaO	22.55	% Fe ₃ O ₄ [1-]	10.55	% FeSiO ₃	14.32
% MgO	1.05	% Fe ₃ O ₄ [1+]	39.07	% CaSiO ₃	48.28
% FeO	30.02	% Fe ₃ O ₄ [2-]	4.07	% MnSiO ₃	34.73
% SiS ₂	0.55	% Fe ₁ Mg ₂ O ₄ [1-]	0.67		
% CaS	0.23	% Zn ₁ Fe ₂ O ₄	18.72	CaSO₄ (Anhidrita)	
% MgS	0.01	% Fe ₁ Zn ₂ O ₄ [1-]	3.24	0.49 g, 3.57 E-03 mol	
% FeS	0.29	% Zn ₁ Zn ₂ O ₄ [2-]	1.55		
		% Zn ₁ Fe ₂ O ₄ [2-]	5.06	ZnS (Wurtzita)	
		% Fe ₁ Zn ₂ O ₄ [2-]	1.25	0.18 g, 1.83 E-03 mol	
					PbS (Galena) 0.10 g, 4.03E-04 mol
					Cu₂S 0.06g, 3.77E-04 mol
					Masa Total/gramo 8.99
Resumen de Reactivos de Escoria: Fe/SiO ₂ =1.70 y CaO/SiO ₂ = 0.80					
(g) 0.68 ZnS + 1.19 CaO + 1.49 SiO ₂ + 0.06 CuO + 0.07 MgO + 0.02 MnO + 0.09 PbO + 0.06 ZnO + 3.62 Fe ₂ O ₃					
Fases en equilibrio					
T = 1300°C P = 0.796 atm					
Escoria 2.84 g, 0.05 mol		Espinela 2.98 g 0.01 mol		Wollastonita, 0.25 g 2.085E-03 mol	ZnS (Wurtzita) 0.27 g, 2.80E-03 mol
% SiO ₂	41.62	% Fe ₃ O ₄	16.62	% MgSiO ₃	2.05
% CaO	27.73	% Fe ₃ O ₄ [1-]	12.52	% FeSiO ₃	5.85
% MgO	1.40	% Fe ₃ O ₄ [1+]	40.73	% CaSiO ₃	77.11
% FeO	27.52	% Fe ₃ O ₄ [2-]	5.11	% MnSiO ₃	14.99
% SiS ₂	0.82	% Fe ₁ Mg ₂ O ₄ [1-]	1.04		
% CaS	0.46	% Zn ₁ Fe ₂ O ₄	14.04	Ca₂ZnSi₂O₇ (Hardistonita)	
% MgS	0.03	% Fe ₁ Zn ₂ O ₄ [1-]	2.59	0.44 g, 1.41 E-03 mol	
% FeS	0.43	% Zn ₁ Zn ₂ O ₄ [2-]	0.89		
		% Fe ₁ Zn ₂ O ₄ [2-]	4.32	CaSO₄ (Anhidrita)	
		% Fe ₁ Zn ₂ O ₄ [2-]	1.06	0.35 g, 2.56E-03 mol	
					PbS (Galena) 0.10 g, 4.03E-04 mol
					Cu₂S 0.06g, 3.77E-04 mol
					Masa Total/gramo 7.28

Resumen de Reactivos de Escoria: Fe/SiO ₂ =1.70 y CaO/SiO ₂ = 1.027				
(g) 0.68 ZnS + 1.19 CaO + 1.16 SiO ₂ + 0.06 CuO + 0.07 MgO + 0.02 MnO + 0.09 PbO + 0.06 ZnO + 2.82 Fe ₂ O ₃				
Fases en equilibrio				
T = 1300°C P = 0.796 atm				
Escoria 2.08 g, 0.03 mol	Espinela 2.48 g 0.01 mol	Wollastonita, 0.29 g 2.43E-03 mol	CaSO₄ (Anhidrita) 0.25 g, 1.81E-03 mol	
% SiO ₂ 37.91	% Fe ₃ O ₄ 17.12	% MgSiO ₃ 1.10	PbS (Galena) 0.10 g, 4.03E-04 mol	
% CaO 36.60	% Fe ₃ O ₄ [1-] 13.00	% FeSiO ₃ 2.11		
% MgO 1.66	% Fe ₃ O ₄ [1+] 41.44	% CaSiO ₃ 83.89	Cu₅FeS₄ 0.08g, 1.51E-04 mol	
% FeO 21.68	% Fe ₃ O ₄ [2-] 5.37	% MnSiO ₃ 12.91		
% SiS ₂ 0.93	% Fe ₁ Mg ₂ O ₄ [1-] 1.54	Ca₂ZnSi₂O₇ (Hardistonita) 0.56 g, 1.78 E-03 mol	Masa Total/gramo 6.15	
% CaS 0.75	% Zn ₁ Fe ₂ O ₄ 12.32			
% MgS 0.04	% Fe ₁ Zn ₂ O ₄ [1-] 2.18	ZnS (Wurtzita) 0.33 g, 3.40E-03 mol		
% FeS 0.43	% Zn ₁ Fe ₂ O ₄ [2-] 3.87			
	% Fe ₁ Zn ₂ O ₄ [2-] 0.90			
	% Zn ₁ Mg ₂ O ₄ [2-] 0.47			
Resumen de Reactivos de Escoria: Fe/SiO ₂ =1.70 y CaO/SiO ₂ = 1.20				
(g) 0.68 ZnS + 1.39 CaO + 1.16 SiO ₂ + 0.06 CuO + 0.07 MgO + 0.02 MnO + 0.09 PbO + 0.06 ZnO + 2.82 Fe ₂ O ₃				
Fases en equilibrio				
T = 1300°C P = 0.796 atm				
Escoria 2.20 g, 0.04 mol	Espinela 2.56 g 0.01 mol	Ca₃Si₂O₇ (Ranquinita) 0.43 g 1.48E-03 mol	PbS (Galena) 0.10 g, 4.03E-04 mol	
% SiO ₂ 37.24	% Fe ₃ O ₄ 16.88	Ca₂ZnSi₂O₇ (Hardistonita) 0.38 g, 1.20 E-03 mol	Cu₂S 0.006 g, 3.77E-04 mol	
% CaO 40.80	% Fe ₃ O ₄ [1-] 12.59		Mn₂SiO₄ (Tefroita) 0.03 g, 1.41E-04 mol	
% MgO 1.54	% Fe ₃ O ₄ [1+] 41.22	ZnS (Wurtzita) 0.37 g, 3.77 E-03 mol	Masa Total/gramo 5.62	
% FeO 18,58	% Fe ₃ O ₄ [2-] 5.16			
% SiS ₂ 0.79	% Fe ₁ Mg ₂ O ₄ [1-] 1.57	CaSO₄ (Anhidrita) 0.24 g, 1.74E-03 mol		
% CaS 0.72	% Zn ₁ Fe ₂ O ₄ 13.06			
% MgS 0.03	% Fe ₁ Zn ₂ O ₄ [1-] 2.25			
% FeS 0.31	% Zn ₁ Fe ₂ O ₄ [2-] 3.99			
	% Fe ₁ Zn ₂ O ₄ [2-] 0.92			

Tabla 14 Cantidades y proporciones de fases en escorias

Fe/SiO ₂	1.26		1.26		1.26		1.26		1.26	
CaO/SiO ₂	0.40		0.60		0.80		1.027		1.2	
	g	% Masa	g	% Masa	g	% Masa	g	% Masa	g	% Masa
Escoria	5.93	56.34	4.04	52.12	2.67	42.05	2.09	38.49	1.98	35.21
Espinela	3.67	34.89	2.60	33.57	2.04	32.13	1.74	32.04	1.85	32.89
Wollastonita	0.07	0.67	0.11	1.42	0.25	3.94	0.26	4.79	0.00	0.00
Anhidrita	0.63	5.95	0.40	5.14	0.29	4.57	0.20	3.68	0.19	3.38
Galena	0.10	0.92	0.10	1.29	0.10	1.57	0.10	1.84	0.10	1.78
Wurtzita	0.07	0.67	0.26	3.36	0.32	5.04	0.39	7.18	0.42	7.47
Cu ₂ S	0.06	0.57	0.06	0.77	0.06	0.94	0.06	1.10	0.06	1.07
Hardistonita	0.00	0.00	0.18	2.32	0.62	9.76	0.59	10.87	0.43	7.65
Ranquinita	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.57	10.06
Tefroita	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.50
Total	10.52	100.00	7.74	100.00	6.35	100.00	5.43	100.00	5.62	100.00

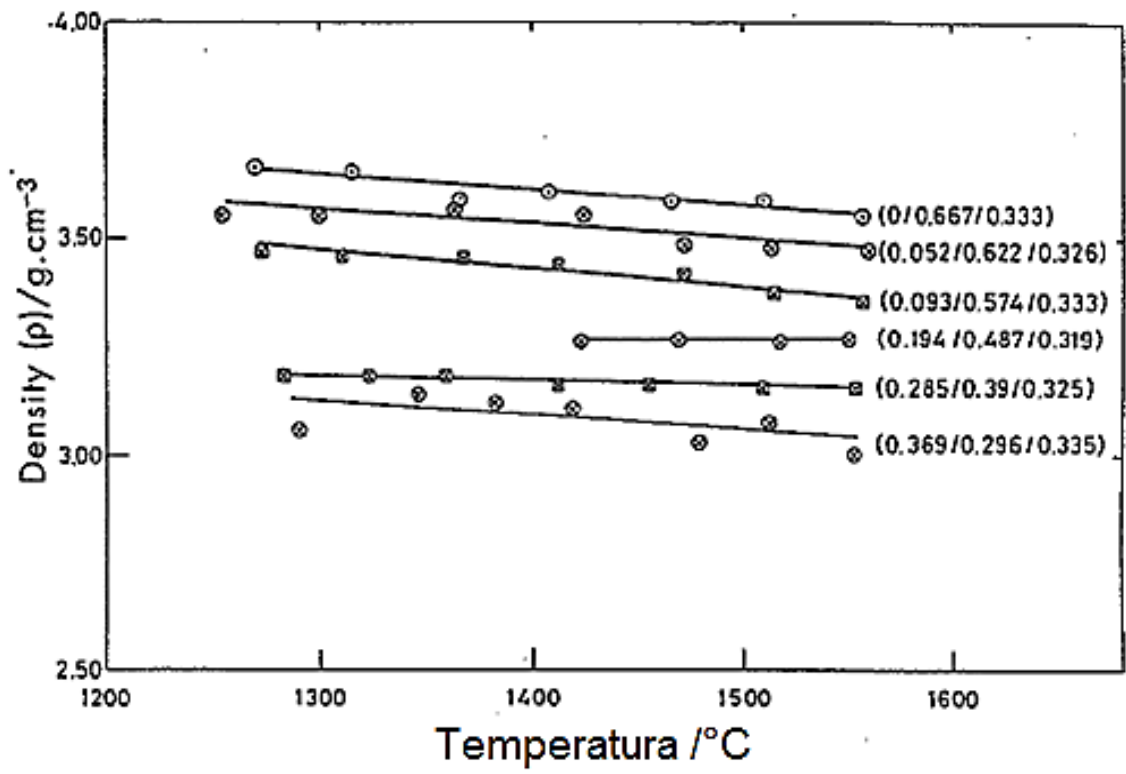


Figura 46. Efecto de la Temperatura en la densidad de escorias fundidas [27].